



HAL
open science

Etude du vieillissement de matériaux hautes températures pour machines tournantes et définition de méthodes d'essais accélérées

Vincent Boucher

► **To cite this version:**

Vincent Boucher. Etude du vieillissement de matériaux hautes températures pour machines tournantes et définition de méthodes d'essais accélérées. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Grenoble, 2010. Français. NNT: . tel-00585496

HAL Id: tel-00585496

<https://theses.hal.science/tel-00585496>

Submitted on 13 Apr 2011

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.

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier M. Pascal RAIN pour m'avoir encadré durant cette thèse. Je le remercie pour ses grandes compétences techniques et pour la patience dont il a fait preuve pour me faire partager son intérêt pour le domaine de l'électricité, qui était loin de m'être familier. Je le remercie tout particulièrement du temps qu'il m'a consacré lors de la fin de la rédaction de ce manuscrit, et de m'avoir donné de son temps personnel pour s'adapter à mes contraintes professionnelles.

Je remercie Mme Gisèle TEISSEDRE pour les échanges qui ont orientés cette étude.

Je remercie enfin M. Olivier LESAIN pour avoir accepté de diriger officiellement cette thèse.

Je remercie M. Jean-Pierre HABAS, professeur de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Equipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, M. Thierry LEBEY, Directeur de Recherche au CNRS – Laplace (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie M. Alain DUFRESNE, professeur à PAGORA et directeur de l'équipe Transformation-biomatériaux-emballage du LGP2 (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers) et M. Xavier COLIN, Responsable du Groupe Vieillissement des Matériaux Organiques du laboratoire PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) de l'École Nationale des Arts et Métiers de Paris pour accepter d'être examinateurs de cette thèse.

Je remercie la société Électricité de France pour avoir financé cette étude. Je remercie M. Hervé DEBRUYNE qui m'a accepté dans son département. Je remercie tout particulièrement M. Pierre SCHLUPP, ingénieur chercheur, qui a été mon interlocuteur industriel pendant toute la durée de cette étude. Je le remercie pour m'avoir souvent aidé à faire la part des choses entre problématiques industrielles et les exigences de la recherche en laboratoire. Je le remercie enfin pour sa sympathie et sa bonne humeur. Je remercie également toute l'équipe du département THEMIS pour l'accueil qu'ils m'ont toujours réservé lors de mes séjours parmi eux. Je remercie M. André PETIT et Mme Carole MONCHY-LEROY pour leur participation à cette étude.

Je remercie MM. Thomas BAUMANN, ingénieur de recherche, et Michel THIERY, General Manager, Turbogenerators Engineering, Alstom Power Thermal Products, pour les précieuses informations qu'ils ont accepté de partager sur les alternateurs et leurs isolations.

Je remercie le laboratoire de l'EFPG pour la mise à disposition de leur DMA pour le début de cette étude et je remercie M. Wim THIELEMANS de m'avoir formé à cette technique analytique.

Je remercie enfin toute l'équipe MDE du G2Elab. Je remercie tout particulièrement toute l'équipe technique : MM. François MONTANVERT, Alain TISSERAND, Jean-Luc PALENZUELA et Lucien SARAGOSSI pour leurs nombreux savoir-faire, et pour leur aide à la conception, à la réalisation et aux multiples modifications des cellules de mesures développées pour cette étude.

Je remercie M. André DENAT, Mme Nelly BONIFACI et M. Alain SYLVESTRE pour leur sympathie et pour les nombreuses discussions qui ont pu avoir lieu autour d'un café.

Je remercie également Mme Claire ROUX et Mlle Geneviève TEISSEDRE pour leur disponibilité et leur aide face aux complexités de l'administration.

Je remercie enfin toute l'équipe des thésards du laboratoire qui m'ont permis de passer ces trois formidables années. Merci à Émilie BRUN d'avoir supporté que le désordre de mon bureau gagne peu à peu le sien, merci à Lucian CALIAP et Quentin GUEGAN pour leur maîtrise du percolateur, merci (et bon courage) à Christelle DUBOIS et Jonathan RAISIN qui seront les prochains à soutenir. Merci également à Hayet OUAJJI, THU Huyen et Zhiling LI pour tous les bons moments passés.

Merci enfin à mes parents et à mon frère pour leur soutien et pour avoir continué à croire que je parviendrai à terminer cette thèse. Merci à Charlotte, Agathe et Jehanne pour leurs encouragements.

G2Elab – MDE : 25 avenue des Martyrs – BP 166 – 38042 GRENOBLE Cedex 9.

Table des matières

Table des matières	5
Introduction	11
Étude Bibliographique.....	15
1. Machines tournantes.....	17
1.1 Principe d'un alternateur	17
1.2 Évolution des isolations	19
1.3 Défaillances.....	20
1.4 Classe thermique d'une isolation électrique.....	22
1.5 Méthode de vieillissement normalisée pour machines tournantes.....	25
2. Matériaux d'isolation des alternateurs de puissance	25
2.1 La matrice : résine époxyde	26
2.2 Le renfort.....	26
2.2.1 Le tissu de verre	26
2.2.2 Le papier de mica	27
3. Vieillissement des résines époxydes	29
3.1 Vieillissement thermo-oxydatif.....	29
3.2 Rigidité diélectrique	34
3.2.1 Principaux phénomènes de claquage.....	34
3.2.2 Phénomènes de décharges partielles	34
3.2.3 Courbe de Paschen	35
3.2.4 Champ dans la cavité.....	36
3.2.5 Allure des décharges partielles dans les alternateurs.	37
3.3 Caractérisation du vieillissement des isolants solides.....	38
3.3.1 Caractérisation thermo-mécanique et thermique.....	38
3.3.2 Caractérisation électrique	39
3.3.3 Caractérisation physico-chimique	39
4. Démarche d'étude	41
4.1 Matériaux étudiés	41
4.2 Choix des méthodes de vieillissement artificiel.....	41
4.3 Choix des techniques de caractérisation.....	42
Techniques Expérimentales.....	43
1. Matériaux et échantillonnage	45
1.1 Matériaux	45
1.1.1 Nature des matériaux étudiés	45
1.1.2 Evaluation des taux de résine dans les lots de matériaux étudiés	46
1.1.3 Coefficients de dilatation des différents composants du matériau.....	47
1.2 Découpe des échantillons	48
1.3 Post-cuisson.....	49
1.4 Dimensions des échantillons	49
2. Vieillissement artificiel	50
2.1 Le banc de vieillissement	50
2.1.1 Cahier des charges.....	50
2.1.2 Conception et réalisation du banc	50
2.1.3 Mise en place des échantillons	52
2.2 Protocoles	53
2.2.1 Protocole de lancement du vieillissement	53

2.2.2	Protocole de prélèvement d'échantillons	54
2.2.3	Protocole de vieillissement sous cycles de température (HC-Tape)	54
3.	Caractérisation du vieillissement	55
3.1	Mesure de masse	55
3.2	Analyse Mécanique Dynamique	56
3.2.1	Principe de la DMA en Flexion trois points	56
3.2.2	Mesure du module d'Young E	59
3.2.3	Tangente à l'angle de phase ($\tan\delta$) – Choix de la valeur de température de transition vitreuse	59
3.3	Spectroscopie Diélectrique	60
3.3.1	Principe de la mesure	60
3.3.2	Matériel utilisé	61
3.3.3	Conception d'une cellule de Spectroscopie Diélectrique	62
3.4	Mesure de Décharges Partielles	64
3.4.1	Conception et réalisation de la cellule de mesure	64
3.4.2	Choix du diélectrique liquide	65
3.4.3	Échantillonnage	67
3.4.4	Montage électrique	67
3.4.5	Validation du circuit et de la cellule	71
3.4.6	Réalisation des mesures	72
Résultats Expérimentaux.....		73
1.	Essais préliminaires, mise en place des protocoles	75
1.1	Échantillonnage	75
1.1.1	Prétraitement des échantillons	75
1.1.2	Influence du sens de découpe des échantillons de DMA	77
1.2	Importance du renouvellement de l'oxygène dans les enceintes	79
2.	Influence des cycles de températures	81
2.1	Evolution de la masse des échantillons	81
2.2	Mesures de DMA	82
2.3	Mesures de spectroscopie diélectrique	84
2.4	Synthèse	85
3.	Evolution de la masse des échantillons	86
3.1	Influence de la température de vieillissement	86
3.2	Influence des dimensions des échantillons	87
3.3	Influence de la pression	89
3.4	Comparaison des trois matériaux	91
3.4.1	Vieillissement artificiel sous pression	91
3.4.2	Vieillissement artificiel à pression atmosphérique	92
4.	Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	94
4.1	Evolution de la Température de Transition Vitreuse (Tg)	94
4.1.1	Influence de la température de vieillissement	94
4.1.2	Comparaison des trois matériaux	95
4.2	Évolution du Module d'Young	95
4.2.1	Influence de la température de vieillissement	95
4.2.2	Comparaison des trois matériaux	96
5.	Spectroscopie Diélectrique – Comportement à Haute Fréquence	97
5.1	Influence de la température de vieillissement	98
5.2	Comparaison des trois matériaux	99
6.	Observation des échantillons	100

6.1	Préparation des échantillons.....	100
6.2	Observations des échantillons.....	100
6.2.1	Matériau classe F.....	100
6.2.2	Matériau HC-Tape.....	103
6.2.3	Matériau classe H.....	107
7.	Mesures de décharges partielles.....	110
7.1	Profils des décharges partielles.....	110
7.2	Tensions d'apparition des Décharges Partielles (TADP) – Corrélation avec la taille des cavités.....	113
8.	Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	118
8.1	Analyse de l'atmosphère des enceintes.....	118
8.2	Analyse des échantillons.....	120
8.2.1	Essai par réflexion totale atténuée (ATR).....	120
8.2.2	Essai en transmission dans une pastille de Bromure de Potassium (KBr).....	121
8.2.3	Essai en réflexion Spéculaire.....	122
Discussion.....		125
1.	Analyse des méthodes de mesures.....	127
1.1.1	Reproductibilité des mesures des évolutions de masse.....	127
1.1.2	Reproductibilité des mesure de la température de transition vitreuse et du module élastique par DMA.....	128
1.1.3	Mesure de spectroscopie diélectrique.....	134
2.	Analyse qualitative des résultats.....	136
2.1	Prises de masse.....	136
2.2	Propriétés visco-élastiques.....	137
2.3	Propriétés diélectriques.....	138
2.4	Analyse comparative des résultats.....	138
2.4.1	Matériau de Classe F.....	138
2.4.2	Matériau HC-Tape.....	139
2.4.3	Matériau de Classe H.....	140
3.	Analyse quantitative du vieillissement.....	141
3.1	Vitesse de perte de masse.....	141
3.1.1	Vitesses de perte de masse latérale et transversale – calculs sur le matériau Classe H.....	142
3.1.2	Vitesses de perte de masse – cas des matériaux Classe F et HC-Tape.....	145
3.1.3	Vitesses de perte de masse des échantillons de DMA, sous air à pression atmosphérique.....	148
3.1.4	Influence de la température.....	151
3.1.5	Influence de la pression.....	154
3.2	Détermination de la durée de vie du matériau en service.....	156
4.	Bilan sur les méthodes employées.....	158
4.1	Préparation des échantillons.....	158
4.2	Méthode de vieillissement.....	159
4.2.1	Mode de vieillissement.....	159
4.2.2	Banc de vieillissement.....	159
4.3	Caractérisation du vieillissement.....	160
4.3.1	Bilan sur les évolutions de masse.....	160
4.3.2	Bilan sur les mesures de DMA.....	160
4.3.3	Bilan sur les mesures de Spectroscopie Diélectrique.....	161
4.3.4	Bilan sur les mesures de Décharges Partielles.....	161

4.3.5	Bilan sur les mesures de spectrométrie infrarouge.....	162
5.	Bilan comparatif des matériaux.....	162
5.1	Classe F	162
5.2	HC-Tape	163
5.3	Classe H.....	163
	Conclusion.....	165
	Bilan	167
	Perspectives.....	169
	Références Bibliographiques.....	171

Introduction

La très large majorité de l'électricité que nous consommons est actuellement produite par transformation d'une énergie mécanique en énergie électrique. Cette transformation se fait au moyen de machines tournantes : les alternateurs de puissance. Pour répondre aux besoins croissant en énergie, il est nécessaire d'accroître la puissance de ces machines. Augmenter la puissance sans changer les dimensions des isolants ou des conducteurs nécessite soit d'augmenter le champ appliqué sur le diélectrique, soit d'augmenter le courant qui circule dans le cuivre. La deuxième solution a pour conséquence un échauffement plus important des barres conductrices du stator de ces appareils, imposant des systèmes de refroidissement toujours plus complexes (circulation d'eau, refroidissement par hydrogène).

Une solution permettant de conserver un refroidissement par simple circulation d'air des alternateurs tout en augmentant leur puissance, est donc d'améliorer les propriétés thermiques des matériaux d'isolation haute tension. Ces matériaux sont généralement composés d'une matrice époxyde renforcée de papier de mica et d'un tissu de verre.

Prenant comme référence le matériau actuel de classe F (155°C), deux voies d'amélioration ont été considérées :

- Une augmentation de la classe thermique du matériau avec la mise au point d'un matériau de classe H (180°C).
- Une augmentation de sa conductivité thermique, de façon à diminuer la résistance thermique entre le cuivre et l'air de refroidissement, ce qui a pour conséquence une diminution de la température moyenne de fonctionnement du matériau (matériau HC-Tape).

L'objectif de cette étude est de caractériser les comportements dans le temps de ces deux nouveaux matériaux, par comparaison avec le matériau de Classe F de référence. L'un des impératifs est la mise en place d'une méthode permettant de réaliser des vieillissements très accélérés, par rapport aux essais habituels et normalisés de qualification de ce type de matériau. Ces essais normalisés s'étendent en effet sur plusieurs mois et sont donc chers à mettre en œuvre.

Le champ électrique étant reconnu comme un facteur de vieillissement moins important que les contraintes thermiques et mécaniques [BRU2008-2 ; FAR2006], les matériaux n'ont pas été soumis à un vieillissement électrique. La contrainte mécanique, qui n'est considérée

comme négligeable, a cependant été exclue du champ de cette étude dès le départ afin de pouvoir se concentrer sur le vieillissement thermo-oxydatif des matériaux. Dans ce but, un banc de vieillissement artificiel sera développé, permettant de réaliser des vieillissements sous pression d'oxygène.

L'effet de cycles de températures sera d'abord étudié, afin de savoir si ceux-ci sont susceptibles d'engendrer des contraintes différentielles dans le matériau composite et une fragilisation particulière de ce dernier. Sera ensuite déterminée la température de vieillissement qui permettra d'obtenir une caractérisation à la fois suffisamment rapide et suffisamment progressive de l'évolution du matériau.

Différentes méthodes d'analyses seront également choisies dans le but de caractériser au mieux le vieillissement et de comprendre les phénomènes mis en jeu. Ces méthodes suivront trois axes : une caractérisation physico-chimique, une caractérisation électrique et une caractérisation mécanique.

Ce rapport d'étude se décompose en cinq parties :

- Un premier chapitre bibliographique permettant de comprendre le matériau utilisé, son comportement à l'oxydation, les méthodes de vieillissement et d'analyse pouvant être mises en œuvre pour le décrire.
- Un second chapitre décrira les méthodes et techniques mises en œuvre au cours de cette étude. Le développement de systèmes et de cellules de mesure adaptées, ainsi que les principes des moyens d'analyse y seront également décrits.
- Le troisième chapitre rassemblera les différents résultats et observations faites au cours de l'étude.
- Le quatrième chapitre présentera une analyse critique des mesures et des phénomènes mis en jeu. A partir de la modélisation des processus d'oxydation, les durées de vie normatives des matériaux seront évaluées. Une synthèse du dispositif de vieillissement et des méthodes de caractérisation adaptées sera enfin proposée.
- Conclusion et perspective clôtureront le rapport.

Étude Bibliographique

1. Machines tournantes

1.1 Principe d'un alternateur

La production d'énergie est associée à la transformation d'une énergie mécanique en une énergie électrique. Cette transformation se fait au moyen de grandes machines tournantes : les alternateurs.

Le principe d'un alternateur de forte puissance est basé sur l'induction de courant dans des barres conductrices fixes (stator) par un aimant mobile (rotor). Le magnétisme du rotor est lui-même induit par le courant issu de l'excitatrice.

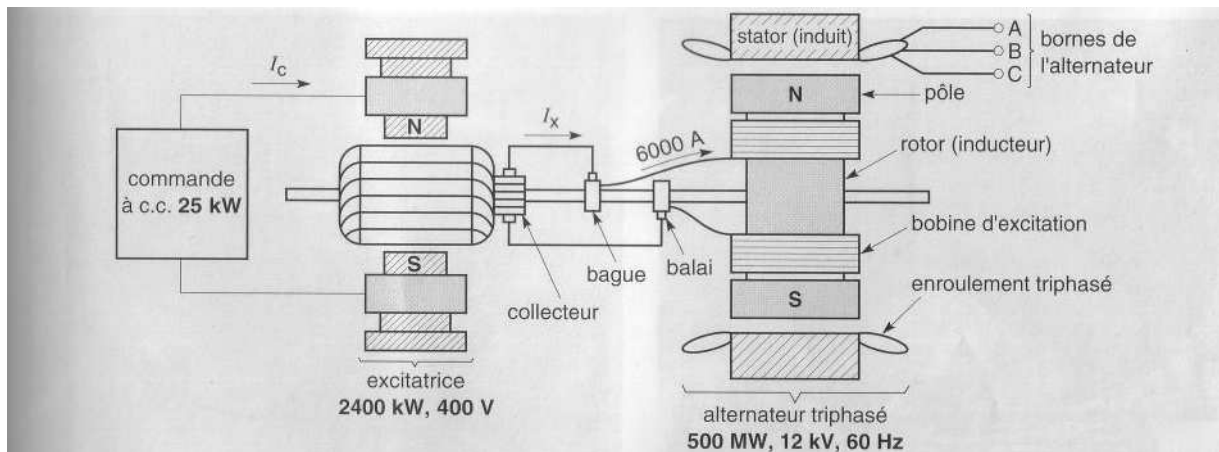


Figure 1 : Schéma d'une coupe d'un alternateur triphasé 500 MW avec une excitation principale de 2400 kW. D'après [WIL2005-36]

Les circuits magnétiques du rotor et du stator sont composés d'un empilement de tôles à base de fer. Les tôles du stator sont pourvues d'encoches dans lesquelles viennent se placer les barres conductrices, en cuivre ou en aluminium, isolées du fer par un isolant, généralement micacé. Chaque tôle du stator est elle-même recouverte d'un vernis isolant afin d'éviter la formation de courants de Foucault (Figure 2).

Ces grandes machines sont capables de produire de fortes puissances électriques. Leur rendement est lié à leur dimension : si une machine d'une forme donnée génère une puissance de 1 kW avec un rendement de 73%, une machine de même forme mais de plus grande

dimension, générant une puissance de 10MW, aura un rendement de 90%. On accéderait ainsi à des rendements de l'ordre de 99% pour des machines de plus de 1000MW [WIL2005-36].

Ainsi, une machine de grande taille présente un meilleur rendement et produit plus de puissance qu'une machine de même forme mais de plus petite dimension. Ceci n'est cependant pas sans inconvénient et pose le problème du refroidissement de l'appareil. La circulation de courant dans les parties actives provoque un échauffement de celles-ci. Cet échauffement est alors susceptible de dégrader certaines parties sensibles l'appareil, en particulier l'isolation entre les barres conductrices et le circuit magnétique du stator.

Il est à ce jour utilisé trois types de refroidissement dépendant de la puissance de l'appareil [WIL2005-36] :

- $P < 50$ MW : refroidissement par circulation forcée d'air
- $50 < P < 300$ MW : refroidissement par circulation d'hydrogène
- $P > 300$ MW : refroidissement par circulation d'eau dans les conducteurs

Ces puissances maximales ne cessent d'augmenter. Ainsi des appareils à refroidissement par air ont été installés jusqu'à des puissances de 400 MW et sous hydrogène jusqu'à 450 MW.

L'hydrogène présente l'avantage d'être moins visqueux que l'air, de posséder un meilleur pouvoir calorifique et de prévenir l'oxydation du système. Il nécessite cependant un système de refroidissement très complexe. En effet, l'hydrogène est inflammable dans l'air à 25°C et sous pression atmosphérique dans des proportions allant de 4% à 77% [INRS-CarAtex-H2]

La circulation d'eau permet de refroidir directement le conducteur. Son principal inconvénient se situe généralement au niveau du système alimentant la barre. Celui-ci, communément appelé « boîte à eau », est brasé au bout de la barre de cuivre. En cas de défaillance de la brasure, l'eau diffuse dans l'isolant micacé pouvant conduire à un claquage de la barre.

Le système de refroidissement devient ainsi l'un des facteurs limitant lors du dimensionnement des machines tournantes. Le développement d'isolants possédant une haute tenue en température permettrait ainsi d'augmenter les dimensions de l'appareil sans complexifier les systèmes de refroidissement.

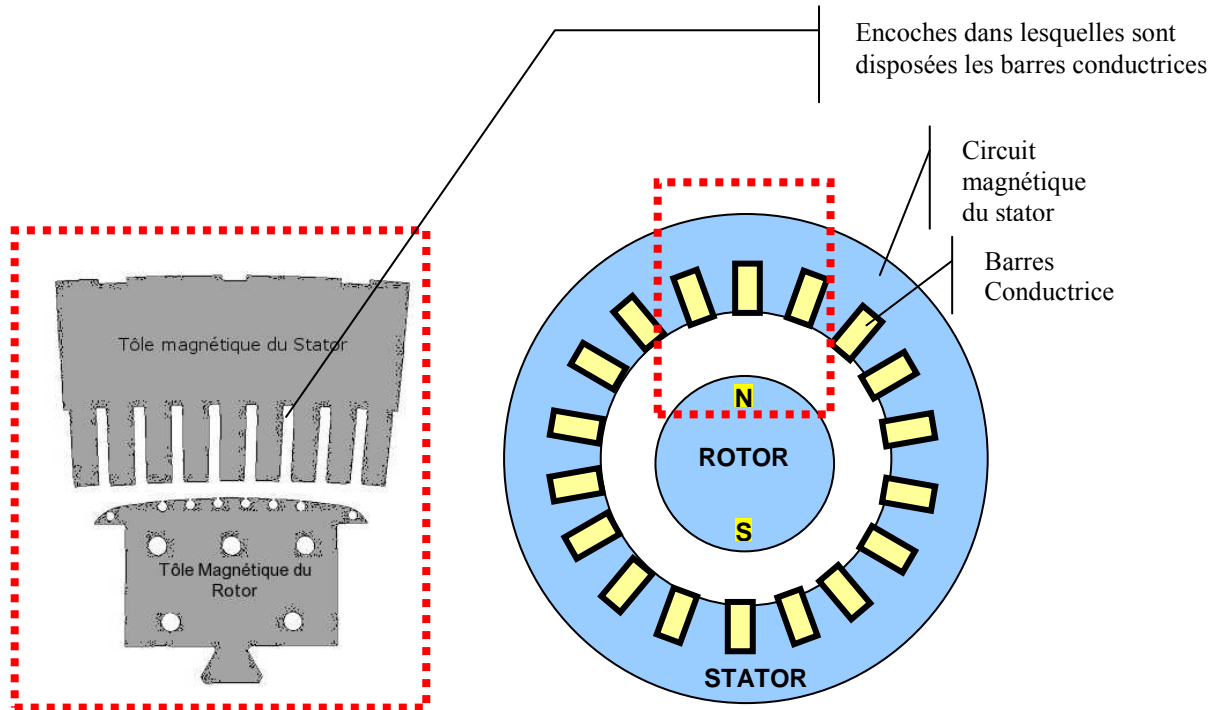


Figure 2 : Représentation schématique d'un alternateur. Les nombres de pôles magnétiques du rotor et de barres conductrices du stator ne sont pas représentatifs. Cadre rouge : schéma des tôles magnétiques constitutives du stator et du rotor.

1.2 Évolution des isolations

Aujourd'hui, les isolations des barres d'alternateur peuvent supporter des champs allant d'environ 2,5 kV/mm, pour des modèles communs, à 3 kV/mm pour des isolations imprégnées sous vide (imprégnation VPI) et dont la conception a été adaptée [BOC2002]. Un historique des isolations par rapport aux champs supportés est présenté en Figure 3.

Les alternateurs actuels sont conçus de sorte que leur classe thermique d'exploitation soit inférieure à la classe thermique validée pour l'isolation : par exemple un isolant de Classe F sera exploité à des températures inférieures à 130°C (le paragraphe 1.4 donne la définition des classes thermiques d'isolation).

Accroître la puissance fournie par un alternateur, sans augmenter le champ sur l'isolant, nécessite donc d'augmenter sa capacité à supporter les élévations de températures dans les barres conductrices. L'une des possibilités est donc d'accroître sa classe thermique, l'autre est d'augmenter la conductivité thermique de la résine.

Les techniques d'imprégnation sont également améliorées, afin de réduire les défauts dans les barres. L'imprégnation VPI est réalisée sur des barres de cuivre déjà formées et la méthode TVPI (Tube-Vacuum Pressure Impregnation) permet de préparer un lot de résine propre à chaque imprégnation, ce qui évite de réutiliser des lots antérieurs.

De nouvelles méthodes sont également à l'étude. En remplaçant la résine thermodurcissable par un thermoplastique à haute tenue thermique, pouvant être chargé de mica, il deviendrait possible de remplacer la technique de l'enrubannage par des méthodes d'extrusion, de projection de flamme (Flame spraying) ou de moulage par injection [BOC2002].

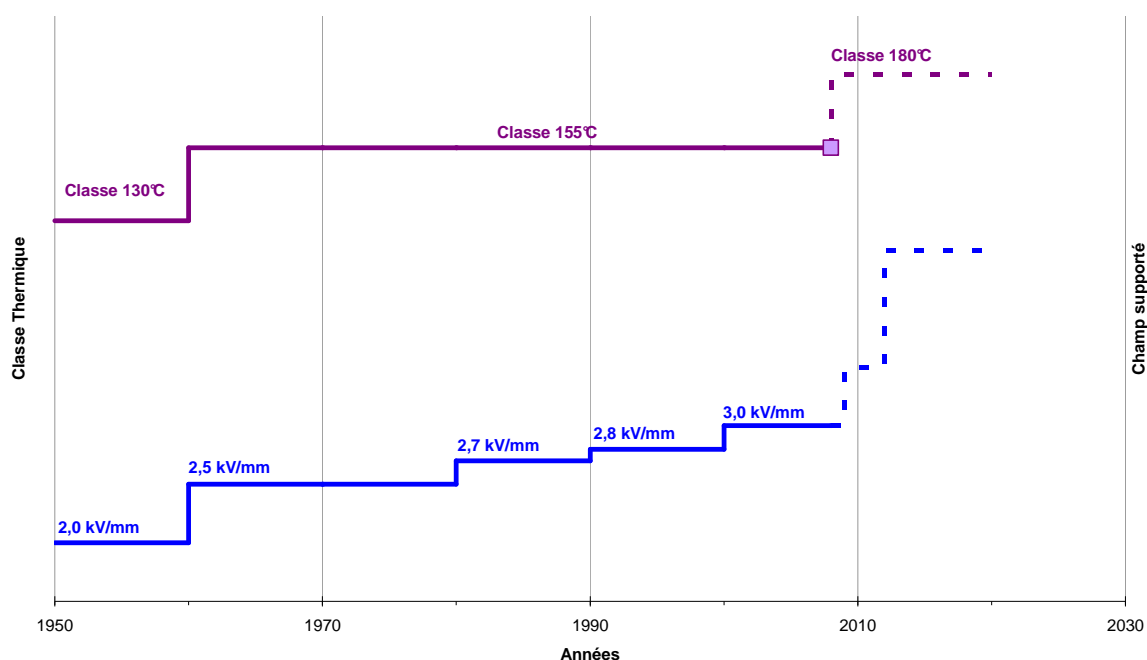


Figure 3 : Historique des isolants utilisés pour les machines tournantes- comparaison avec le champ moyen supporté par ces isolants (données constructeur)

1.3 Défaillances

Les causes de défaillances des grandes machines tournantes ont été investiguées. Ainsi [BRU2008-2] cite une étude du groupe SC11 de la CIGRE sur les causes de défaillance des alternateurs des centrales hydroélectriques. Ces résultats sont repris dans la Figure 4.

La cause majeure des défaillances relevées sur ces machines provient de leurs isolations (près de 60% des défaillances relevées). Trois causes majeures se dégagent alors : le vieillissement de l'isolation (31% des défaillances d'isolation), l'apparition de décharges partielles (22%) et une pollution des enroulements (25%).

L'apparition de décharges partielles dans un isolant peut être associée au vieillissement de celui-ci. En effet, la dégradation de l'isolation peut engendrer la présence de cavités, donnant lieu à des décharges partielles (cf. § 3.2.2 p.34).

L'étude conclut enfin que les contraintes électriques ne peuvent pas être considérées comme une origine majeure de défaillance, en réalité ce sont les contraintes thermiques et mécaniques qui sont à l'origine des défaillances sur ce type de barres.

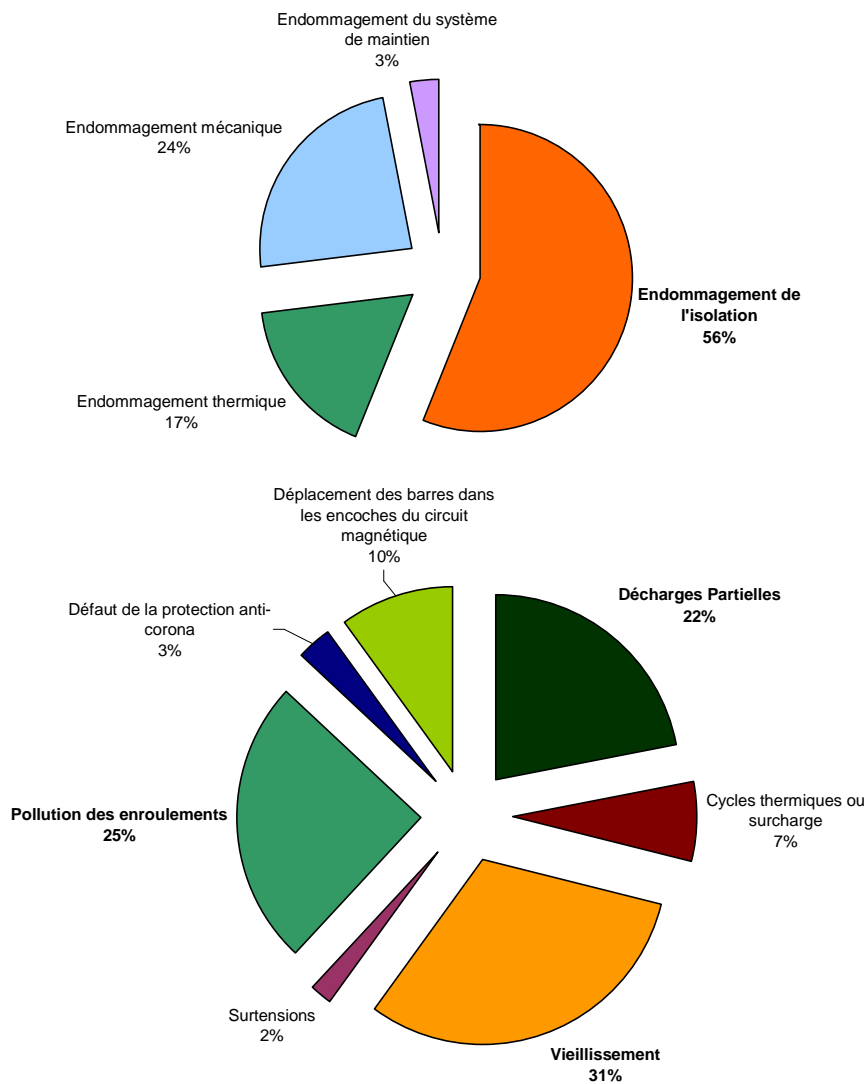


Figure 4 : En haut : Causes de défaillance des alternateurs dans les centrales hydro-électriques. En bas : Causes des défaillances de l'isolation. Étude sur 1199 appareils [BRU2008-2]

1.4 Classe thermique d'une isolation électrique

La tenue d'un isolant à la température est définie au travers de différents textes normatifs à travers le critère de « Classe Thermique ». La Norme CEI 60085 (2007) définit différentes classes thermiques, chacune associées à l'endurance thermique relative du matériau (RTE). Cette endurance thermique, correspond à la température pour laquelle le matériau peut être utilisée pendant au moins 20000h sans avoir atteint sa fin de vie.

Tableau 1 : Définition des classes thermiques d'isolation selon la norme CEI 60085 (2007). En gras les classes concernées par cette étude.

Indice d'endurance thermique relative (ATE ou RTE)		Classe Thermique	Désignation
≥ 90	< 105	90	Y
≥ 105	< 120	105	A
≥ 120	< 130	120	E
≥ 130	< 155	130	B
≥ 155	< 180	155	F
≥ 180	< 200	180	H
≥ 200	< 220	200	N
≥ 220	< 250	220	R
≥ 250	< 275	250	-

La classe thermique d'un matériau est validée suivant des protocoles longs, et par conséquent coûteux, tels que ceux définis dans les normes CEI 60216-2 (2004).

Ce protocole nécessite d'abord de déterminer quel sera le critère choisi comme critère de fin de vie pour le matériau. La norme CEI 60216-2 propose ainsi différents critères de suivi et la valeur limite de chaque critère, assimilée à la fin de vie du matériau.

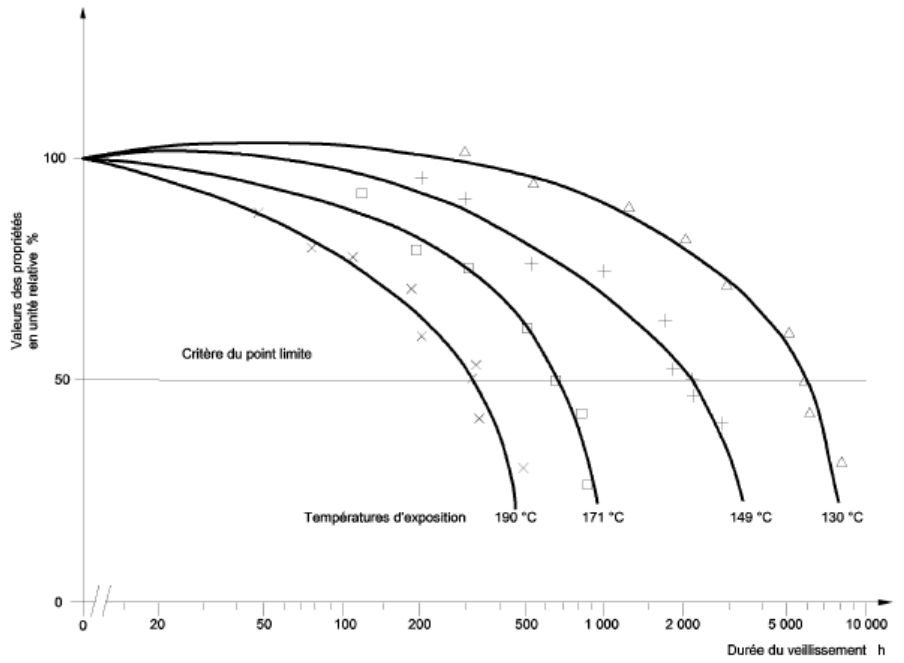
Tableau 2 : Critères de fin de vie pour les matériaux isolants rigides dont isolants à base de mica - d'après CEI 60216-2 (2004)

Matériaux Isolants	Propriétés recommandées	Points limites recommandés – valeurs préférentielles
Matériaux Rigides A : → Stratifiés rigides → Fibres vulcanisées → Fibres préimprégnées (préimprégnés) → Produits à base de mica ou de papier mica	Résistance à la traction	50%
	Tenue à la tension – épreuve de 1 min	6 kV
	Perte de masse de la résine (après détermination du taux de charge par calcination)	5 %

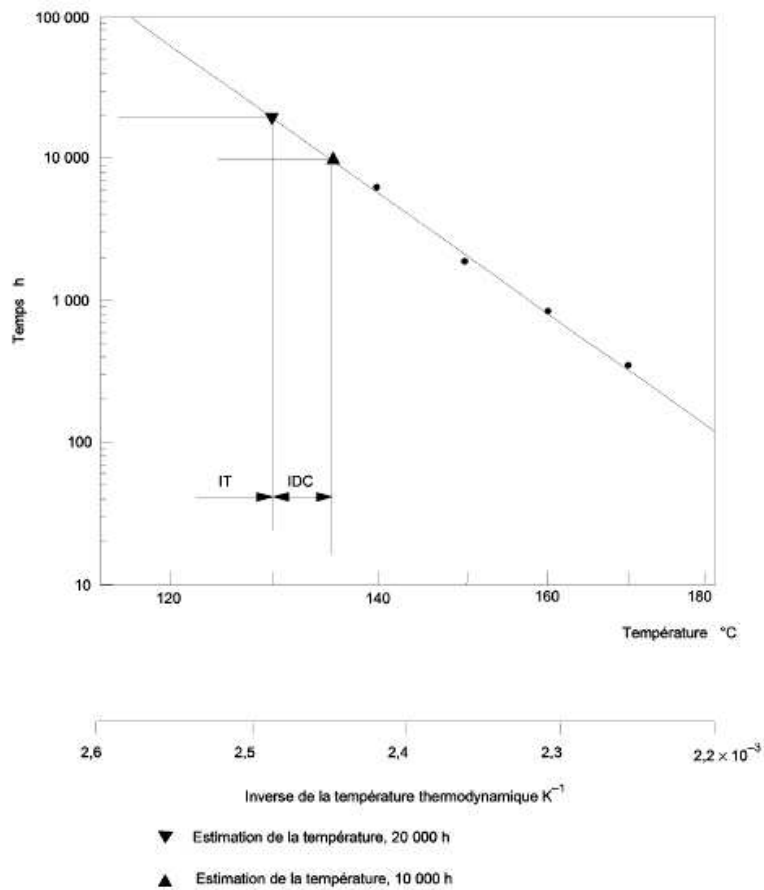
Ces essais consistent à faire subir au matériau un vieillissement thermique à différentes températures supérieures à la température de classe (au minimum trois températures différentes, généralement cinq). Ces températures sont choisies de telle sorte que pour le plus court des vieillissements (température la plus élevée), la fin de vie soit atteinte entre 150 et 500h de vieillissement. Pour le vieillissement le plus long, la fin de vie ne doit pas être atteinte avant 5000h de vieillissement.

Le temps nécessaire pour atteindre la fin de vie est ensuite relevé pour chacune des températures de vieillissement, ce qui permet d'extrapoler le temps nécessaire pour atteindre la fin de vie à la température de classe supposée du matériau. Ce temps extrapolé doit être supérieur à 20000h (Figure 5).

Ces essais sont donc longs (plus de sept mois) et l'idée de mettre en place une méthode d'essai rapide permettant de comparer le comportement au vieillissement de diverses isolations entre elles se comprend aisément.



IEC 119701



IEC 120001

Figure 5 : CEI 60216-1 (2001) : exemple de mesure de l'indice thermique.
Premier graphe : vieillissement à 4 températures jusqu'à la fin de vie.
Second graphe : extrapolation de la température à 20000h (IT = Indice Thermique)

1.5 Méthode de vieillissement normalisée pour machines tournantes

La méthode la plus complète de validation du comportement thermique des isolations pour machines tournantes haute tension est celle décrite dans la norme CEI 60034-18-31 (1992). Cette méthode consiste à étudier la machine, une partie de la machine ou un modèle. C'est généralement cette dernière option qui est choisie avec la fabrication de « formettes » dont un exemple est donné en Annexe de la norme. Celle-ci permet de simuler fidèlement le montage d'une machine réelle, tout en présentant des dimensions plus adaptés pour l'essai (le modèle proposé par la norme mesure environ 350 x 400 x 220 mm).

Après chaque cycle de vieillissement thermique, cette formette est ensuite soumise à une procédure d'essai MHED (Mécanique, Humidité, Tension et diagnostic supplémentaire). La procédure d'essai consiste donc en une alternance de cycles de sollicitations mécaniques (ex : table vibrante), d'humidité, de sollicitation en tension et d'essais non destructifs destinés à qualifier l'état de l'isolation.

Cette procédure est appliquée par Gockenbach et al. [GOK2010] qui imposent à des formettes les séquences d'essais suivantes : sollicitation mécanique (1 h) – humidité (48 h) – mesures électriques (résistance d'isolement, décharges partielles, facteur de dissipation diélectrique) – essai de tenue à la surtension – vieillissement thermique (72 h).

Chacun des cycles d'essais présentés dans l'étude s'étend donc sur une semaine, l'étude portant sur 35 cycles d'essais, les premières évolutions significatives étant observées après 13 cycles d'essais (soit environ 2200 h).

2. Matériaux d'isolation des alternateurs de puissance

Dans le cadre de cette étude, l'isolation considérée pour l'isolation des machines tournantes est un matériau composite : un papier de mica déposé sur un tissu de verre est pris dans une résine thermodurcissable. Cette isolation est ensuite recouverte d'un revêtement anti-corona à base de carbure de silicium. Ce matériau faiblement conducteur permet d'éviter les décharges partielles en surface des barres.

2.1 La matrice : résine époxyde

La résine thermodurcissable utilisée est une résine époxyde : un éther diglycidique de Bisphénol A (DGEBA). La réaction de réticulation est assurée au moyen d'un durcisseur de type anhydride.

Afin d'améliorer les propriétés de ces matériaux, la résine peut-être mélangée à des thermoplastiques polyesters (cas du matériau Classe 155) ou vinylesters (cas du matériau Classe 180).

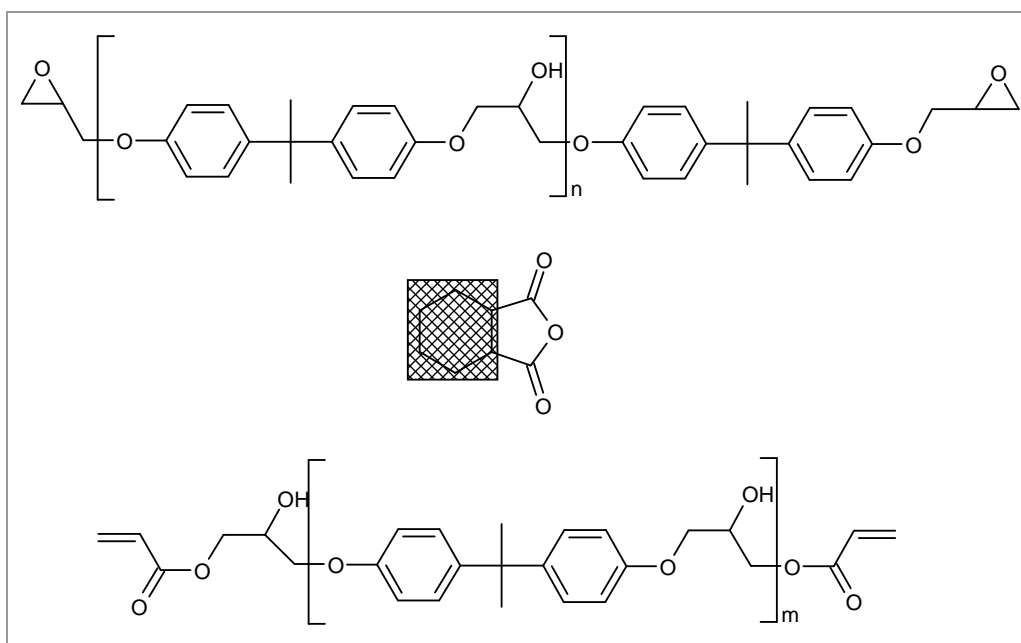


Figure 6 : De haut en bas : Ether Diglycidique de Bisphénol A (DGEBA), un durcisseur anhydride (la nature du cycle et sa fonctionnalisation varie selon les types de durcisseurs), un vinylester issu de la DGEBA

2.2 Le renfort

2.2.1 Le tissu de verre

Le tissu de verre a pour but d'assurer la tenue mécanique de l'ensemble et de supporter le papier de mica.

Le tissu de verre est présent sous la forme d'une trame de fibres, elles-mêmes constituées de plusieurs fibres de verre (Figure 7).

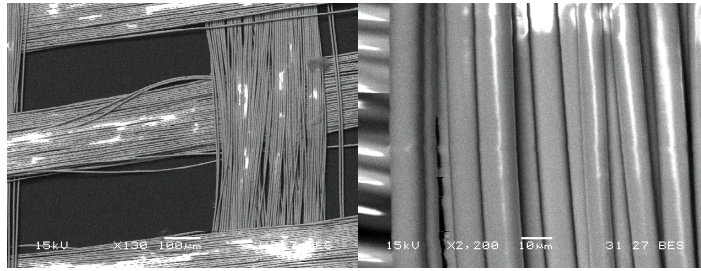


Figure 7 : Images du tissu de verre et des fibres obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en mode électrons rétro-diffusés

Pour fabriquer le tissu de verre, la coutume était d'employer une huile permettant de lier entre elles les fibres de verre (d'environ 10 μm de diamètre chacune) constituant un fil et de faire glisser, par ailleurs, les fils les uns sur les autres lors du tissage. L'expérience a montré que cette huile ne permettait pas d'avoir une bonne adhésion avec la résine d'imprégnation. Cette huile a alors été remplacée par de l'époxy-silane.

Lors de la fabrication du ruban, on associe une feuille de papier de mica avec une feuille de tissu de verre. Entre les deux, on dépose une poudre fine de résine époxyde (DGEBA ou DGEBF – éther Diglycidique de Bisphénol F) non réticulée et sans durcisseur, qui lors de l'imprégnation va permettre une bonne adhésion entre le tissu de verre et le mica. L'épaisseur du ruban est de l'ordre de 100 μm .

2.2.2 Le papier de mica

Ce papier joue le rôle de barrière à la propagation de décharges électriques dans le matériau. Le fait qu'une charge puisse jouer le rôle de barrière demande de respecter plusieurs critères. Tout d'abord la rigidité diélectrique de la charge doit être supérieure à celle de la matrice, afin que les éventuels arborescences électriques soient contraintes de contourner la charge plutôt que de la traverser [VOG2006]. Ensuite la charge et la matrice doivent présenter une bonne affinité chimique afin de créer une interface capable de résister aux sollicitations mécaniques subies par le composite sans conduire à une délamination. En effet, la rupture de ces interfaces produit des fissures qui offrent des chemins privilégiés à la propagation de défauts électriques. Il a ainsi été montré que l'interface polyester/mica, plus fragile, rendait ces isolants composites plus sensibles au vieillissement mécanique que les isolants époxyde/mica, plus sensibles au vieillissement thermique [BRU2008] et [BRU2008-2].

Le groupe des micas comprend une assez grande variété de minéraux, largement diversifiés du point de vue chimique, mais présentant la caractéristique commune de se cliver avec une extrême facilité en donnant des lames minces ou des paillettes présentant un éclat semi-métallique caractéristique.

Il existe deux espèces utilisées en électrotechnique [ANT1997] :

- la muscovite ou mica potassique, de formule générale : $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_{12}$
- la phlogopite ou mica magnésien, de formule générale : $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Pour fabriquer le papier de mica utilisé dans le ruban d'enrubannage, il faut tout d'abord obtenir, à partir des blocs de mica, une pulpe de mica constituée par des micro-clivures. Il existe deux façons d'obtenir cette pulpe qui ne présente pas exactement les mêmes caractéristiques selon la méthode employée :

- Le procédé Bardet, qui combine un traitement thermique et un traitement chimique. En effet, les blocs sont d'abord portés à 600°C, température à laquelle une partie de l'eau de constitution du mica s'échappe, faisant éclater la structure cristalline du bloc. Le mica, expansé est alors plongé dans une solution d'eau carbonatée qui pénètre dans l'ensemble des interstices. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, l'anhydride carbonique ainsi créé au cœur des blocs les fait exploser en micro-clivures. Ce procédé n'est applicable qu'au mica muscovite. Le mica obtenu par ce procédé est dit « calciné ».
- Le procédé Heyman, qui fait appel à une désintégration des blocs de mica par un procédé hydromécanique, sans aucun traitement thermique. Il peut donc s'appliquer aussi bien aux qualités muscovite que phlogopite. Le mica obtenu par ce procédé est dit « non calciné ».

Ces paillettes servent ensuite à former un papier par dispersion dans de l'eau, puis évaporation de l'eau sur une toile. Les paillettes de mica calciné sont généralement plus petites que celles du mica non calciné, mais leurs dimensions sont susceptibles de varier avec le fournisseur et il est ainsi possible de trouver du papier de mica calciné et non calciné dont les paillettes sont de mêmes dimensions.

3. Vieillissement des résines époxydes

3.1 Vieillissement thermo-oxydatif

Le vieillissement du matériau isolant est avant tout lié au vieillissement de la matrice époxyde : cette dernière représente en effet la partie du matériau la plus sensible à l'échauffement engendré lors de l'exploitation de l'alternateur.

Les processus d'oxydation sont des processus radicalaires, en chaînes. Le mécanisme d'oxydation se fait selon un schéma standard décrit ci-dessous, de manière simplifiée :

- amorçage : $\text{polymère ou impureté} \rightarrow \text{P}^\circ$ (création de radicaux)
- propagation : $\text{P}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{PO}_2^\circ$
 $\text{PO}_2^\circ + \text{PH} \rightarrow \text{PO}_2\text{H} + \text{P}^\circ$
- terminaison : $\text{P}^\circ + \text{P}^\circ \rightarrow \text{P-P}$ (réticulation)
 $\text{P}^\circ + \text{PO}_2^\circ \rightarrow \text{Produits inactifs vis-à-vis de l'oxydation}$
 $\text{PO}_2^\circ + \text{PO}_2^\circ \rightarrow \text{Produits inactifs vis-à-vis de l'oxydation}$

Des réactions secondaires (du schéma plus complet) conduisent à divers produits d'oxydation. Des hydroperoxydes (PO_2H), des peroxydes (POOP), des cétones ou des aldéhydes (P=O), des acides (POOH) et des alcools (POH) sont formés dans le processus standard [VER2002].

L'amorçage peut être réalisé de différentes façons ; dans le cas des isolants d'alternateur, l'énergie nécessaire à l'amorçage est apportée par voie thermique. Sous l'effet de la température, il peut y avoir rupture des liaisons de plus faibles énergies.

Une étude faite sur de la DGEBA réticulée avec une amine [COL2001] indique qu'il y a bien une thermo-oxydation lors du vieillissement thermique. La thermo-oxydation est la réaction des espèces radicalaires formées sous l'effet de la température avec l'oxygène.

De ce fait, la thermo-oxydation est un processus contrôlé par la diffusion de l'oxygène. Cette diffusion est régie par des lois cinétiques, de ce fait la concentration en oxygène est d'autant plus faible qu'on l'on pénètre profondément dans le matériau. Le taux d'oxydation (c'est-à-

dire la vitesse d'oxydation) est proportionnel à la concentration en oxygène. La distribution en profondeur des produits d'oxydation devient donc hétérogène : leur concentration est maximale dans la zone de surface et décroît ensuite avec l'épaisseur. Au-delà d'une épaisseur critique, les échantillons vieillis ont une zone de cœur non affectée par l'oxydation.

La concentration d'oxygène dissous dans le polymère est une fonction croissante de la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère. On s'attend donc à ce qu'au-delà d'une pression critique d'oxygène (P_c), c'est-à-dire au-dessus d'une certaine concentration critique en oxygène (C_c) dans l'échantillon, tous les radicaux P° soient transformés en POO° et la réaction d'oxydation devienne d'ordre zéro par rapport à l'oxygène (cf. Figure 8).

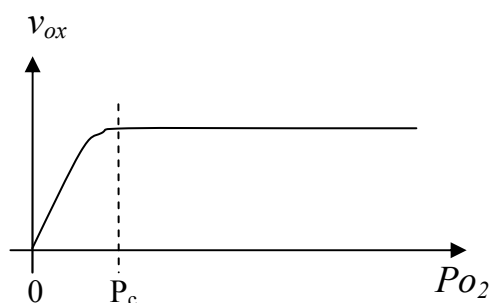


Figure 8 : Vitesse d'oxydation (v_{ox}) en fonction de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} [VER2002]

La concentration d'oxygène dissous dans une tranche élémentaire d'échantillon à une distance x de la surface est une fonction décroissante de x puisque l'oxygène est consommé au fur et à mesure de sa pénétration dans le matériau.

Si $P_{O_2} < P_c$, c'est à dire si v_{ox} est une fonction croissante de la concentration en oxygène, on peut s'attendre à ce que la concentration en produits d'oxydation (C_{ox}), après un temps de vieillissement donné, décroisse dans la zone superficielle (Figure 9).

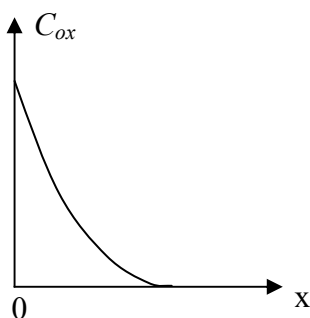


Figure 9 : Profil de concentration des produits d'oxydation dissous dans l'épaisseur de polymère après un temps de vieillissement donné, lorsque $P_{O_2} < P_c$ [VER2002]

Si $P_{O_2} > P_c$, le profil de concentration en oxygène dans l'épaisseur ayant l'allure indiquée sur la Figure 10-a, le profil de concentration des produits d'oxydation aura l'allure représentée Figure 10-b.

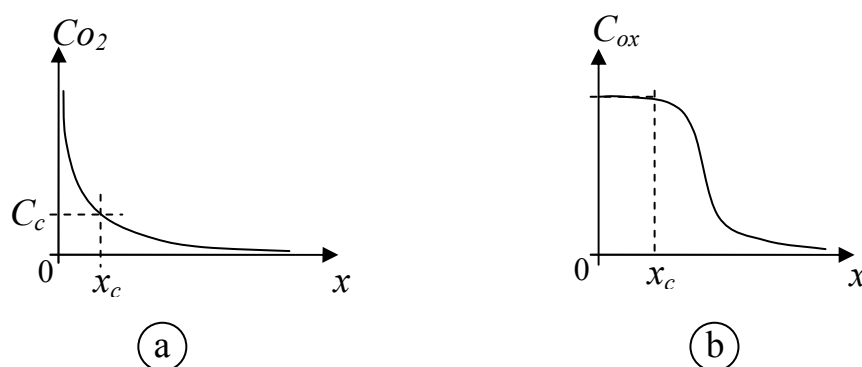


Figure 10 : Différents profils de concentration des produits d'oxydation et d'oxygène dissous dans l'épaisseur du polymère après un temps de vieillissement donné, lorsque que $P_{O_2} > P_c$ [VER2002]

Ainsi la thermo-oxydation va dépendre de différents paramètres, qui vont faire varier la vitesse d'oxydation et l'homogénéité de celle-ci.

D'un point de vue général, la thermo-oxydation dépend à la fois de la température et de l'atmosphère dans laquelle se trouve l'échantillon, mais aussi de l'épaisseur de celui-ci.

Trois domaines de température peuvent être pris en compte lors de l'étude du vieillissement thermique de thermodurcissables :

- A hautes températures ($T > 250^{\circ}\text{C}$) : ce sont les processus thermolytiques qui jouent un rôle essentiel dans ce domaine de température. Le taux de ces processus dépend essentiellement de l'énergie de dissociation des liaisons covalentes ;
- Aux températures intermédiaires ($T_g < T < 250^{\circ}\text{C}$) : l'oxydation par l'oxygène atmosphérique joue un rôle clé. Elle peut être détectée par spectroscopie infra-rouge, en suivant l'apparition de bandes représentatives de structures oxygénées. L'oxydation induit également une perte de masse, ainsi qu'une modification des propriétés physiques et mécaniques ;
- A basse température ($T < T_g$) : les processus de dégradation chimique sont très lents ; seul le vieillissement physique est la cause des changements de propriétés.

Le Huy et al. [HUY1992] ont étudié le vieillissement de la résine DGEBA réticulée avec du MTHPA (methyltetrahydrophthalate). Il a été observé, comme pour beaucoup de thermodurcissables, une phase de post-réticulation au début de l'exposition. Par la suite, les principaux changements structuraux sont dus à la thermo-oxydation, deux étapes peuvent être distinguées (Figure 11).

Ces étapes sont décrites dans [HUY1990] l'auteur indique que le modèle cinétique global qui peut être appliqué au vieillissement de ce type de matériau est un vieillissement en deux étapes :

- Une étape rapide mais autoréductrice correspondant à la décomposition des espèces les plus thermolabiles (irrégularités structurales). Cette étape est limitée par le nombre de ces espèces.
- Une étape lente mais à vitesse constante correspondant à la dégradation du motif structural régulier

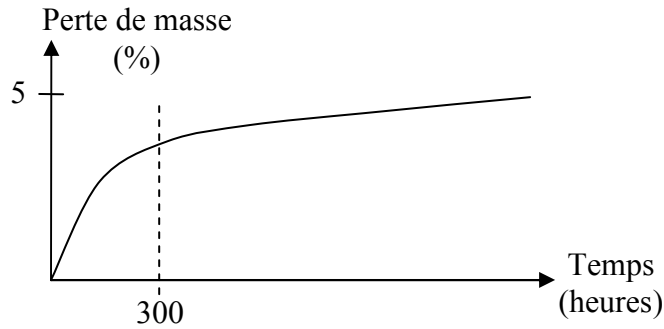


Figure 11 : Allure de la perte en masse (en %) d'un échantillon de 2mm d'épaisseur en fonction du temps d'exposition à 180°C sous air [HUY1992]

Le vieillissement serait alors décrit par une loi s'exprimant sous la forme suivante (Équation 1).

Équation 1

$$y(t) = y_0(1 - \exp(-t/\tau)) + Bt$$

avec y , τ et B des constantes propres au matériau et conditions de vieillissement (température, etc.)

Il existe deux manières décrites de produire un vieillissement thermo-oxydatif accéléré : en travaillant à des températures supérieures à la température normale d'utilisation, ou en travaillant à des pressions supérieures à la pression normale de fonctionnement.

La première méthode s'apparente finalement à la méthode normalisée de détermination de la classe thermique. La seconde se retrouve dans diverses études [HUY1990], [CIU1991], [TSO1999]. Tsotsis et al évoquent ainsi que le vieillissement à des températures trop élevées peut conduire à des évaluations erronées des temps de vie théoriques. En effet, les modes de dégradation à haute température peuvent différer de ceux intervenant à la température d'utilisation. Une augmentation de la pression plutôt que de la température offrirait alors un vieillissement plus représentatif du fonctionnement normal du matériau [TSO2001].

Un programme d'étude du vieillissement de composites à matrice polyimide renforcés de fibres de carbone a été mené sous l'égide de la NASA pour les applications aéronautiques [BOW1998], [BOW1998b], [BOW2001], [BOW2003]. Ont été observés en fonction de la température de vieillissement, les pertes de masse, la croissance des couches dégradées à partir de la surface, l'évolution des propriétés mécaniques en compression. En accord avec les raisons évoquées plus haut, ces évolutions étaient dépendantes de l'épaisseur des échantillons.

3.2 Rigidité diélectrique

3.2.1 Principaux phénomènes de claquage

La rupture de l'isolation, dénommée claquage, peut être due à différents mécanismes tels que le claquage électro-mécanique, le claquage thermique ou par décharges [GUI2004, BRU2009].

Le claquage électro-mécanique est causé par la pression électrostatique $\epsilon E^2/2$ exercée par les électrodes sur un isolant de faible épaisseur. Une pression importante entraîne une diminution de l'épaisseur de l'isolant et donc une augmentation du champ électrique, ce qui augmente encore la pression. Un emballement peut donc conduire à la rupture mécanique en compression du matériau. Cet effet est amplifié pour des températures élevées ou lors d'un échauffement du matériau mais reste cependant très rare dans les systèmes électrotechniques.

Le claquage thermique est dû à une forte conductivité électrique du matériau. Cet effet est généralement observé pour de fortes températures. La densité de courant occasionne ainsi plus de pertes et crée ainsi un échauffement par effet Joule. La conductivité augmente ainsi, créant un emballement thermique. Ce phénomène peut être observé dans les films minces de condensateur.

Le claquage par décharges est entraîné par la propagation d'une arborescence électrique. Les défauts dans l'isolant ou à l'interface isolant/électrode génèrent une cavité ou un renforcement du champ local. Des courants impulsionnels sont observés et correspondent aux décharges partielles dans les cavités. Cet effet dégrade le matériau et une structure filamenteuse ramifiée constituée de micro-canaux se forme : l'arborescence électrique. La propagation des arborescences électriques ainsi que leur modélisation ont fait l'objet de nombreux travaux [DIS2002].

3.2.2 Phénomènes de décharges partielles

L'analyse de décharges partielles est une méthode non destructive qui peut donner des informations sur l'état de dégradation du matériau.

Les décharges partielles sont dues à un claquage intervenant sur une épaisseur limitée de l'isolant. Dans le cas des solides, elles sont le plus souvent générées dans une cavité, qui peut résulter soit de la fabrication, soit du vieillissement du matériau. Le champ dans la vacuole est suffisant pour qu'un électron accéléré par le champ puisse provoquer l'ionisation de molécules du gaz et provoquer un phénomène d'avalanche électronique. L'érosion causée par l'impact des charges sur la paroi contribue à la croissance du défaut.

Dans les isolants des machines tournantes de grande puissance, malgré la mise en œuvre de procédés d'imprégnation sous vide, il reste en général des cavités au sein de l'isolant. Un faible niveau initial de décharges partielles est donc admissible. Grace aux paillettes de mica, celles-ci ne se propagent pas dans l'isolant : le mica joue un rôle essentiel de barrière à la propagation des décharges. Cependant, même si les arborescences électriques restent confinées entre deux plans d'enrubannage, l'énergie de leur plasma provoque des ruptures de liaisons covalentes et leur action cumulée provoque une détérioration de la résine. La diffusion des produits gazeux (méthane, gaz carbonique, ...) issus de cette dégradation et leur évacuation provoquent une perte de masse de la résine et contribue donc à hâter sa fin de vie si l'on retient un critère de fin de vie de perte de masse (voir § 1.3).

Les décharges partielles sont caractérisées par de nombreuses grandeurs électriques dont la tension d'apparition des décharges partielles (TADP).

3.2.3 Courbe de Paschen

Ce sont en général des cavités gazeuses qui sont à l'origine des décharges partielles et donc de la dégradation de la tenue diélectrique des isolants solides.

La tenue diélectrique d'un gaz en champ uniforme est régie par la loi de Paschen. Celle-ci définit la tension de claquage du gaz en fonction du produit « pression du gaz-distance inter-électrodes » (Figure 12).

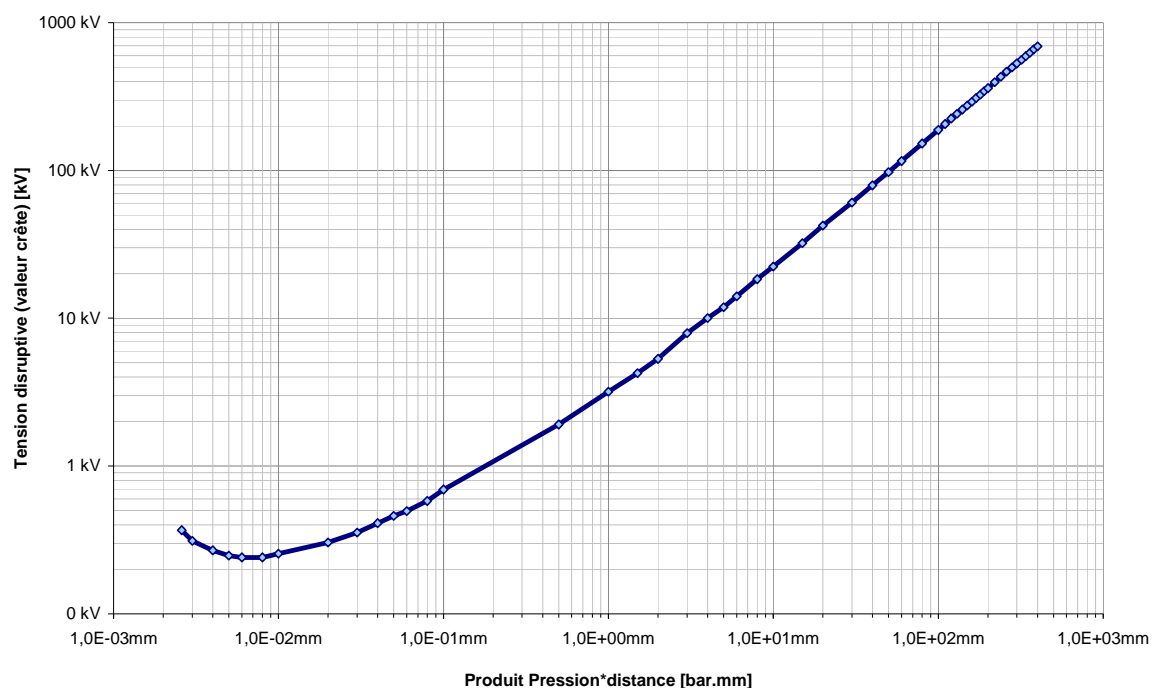


Figure 12 : courbe de Paschen dans l'air, à 1 bar [DAK1974]

A partir de cette courbe, il est possible d'établir un abaque avec des courbes isobares, permettant d'obtenir le champ de claquage pour une épaisseur et une pression données (Figure 13).

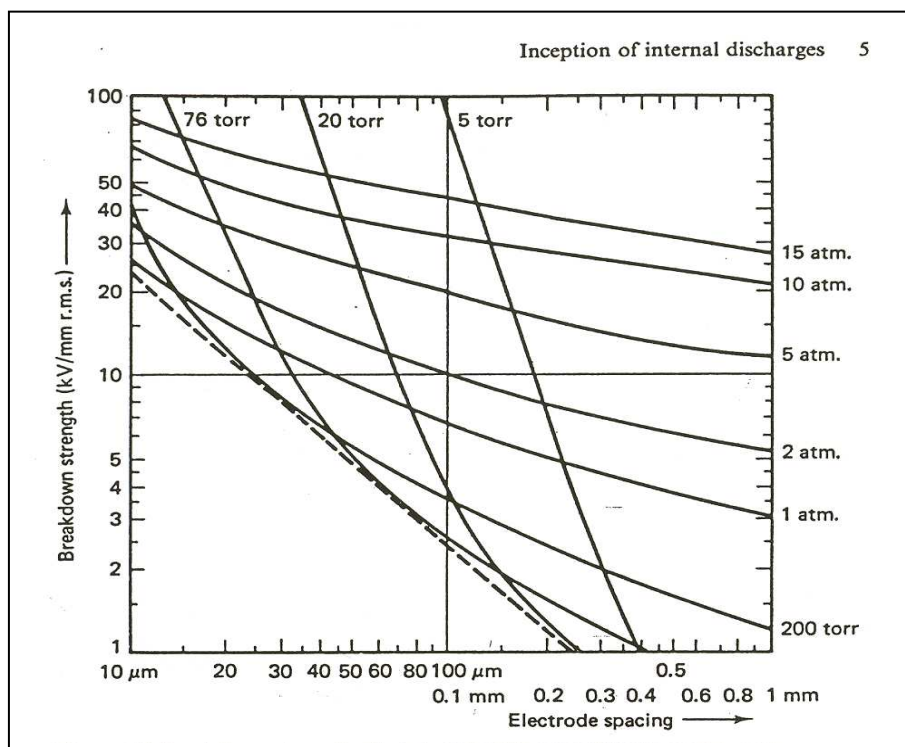


Figure 13 : champ de claquage dans l'air selon la pression et l'épaisseur [KRE1989]

3.2.4 Champ dans la cavité

Le champ électrique dans une cavité dépend de sa forme (plate ou sphérique) et de la constante diélectrique du solide isolant qui l'entoure.

Dans le cas d'une couche d'air perpendiculaire au champ qui représente bien le cas d'une délamination entre un plan de mica et la résine (Figure 14), l'amplitude du champ peut être calculée.

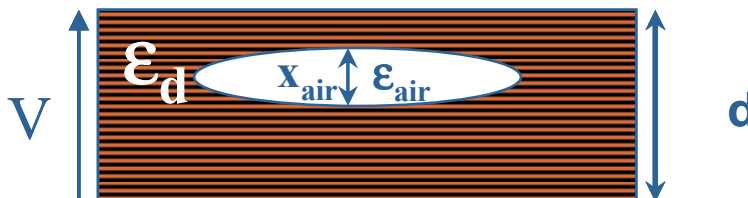


Figure 14 : modèle de la cavité aplatie perpendiculaire au champ.

Les lois de l'électrostatique et la définition du potentiel électrique permettent d'écrire :

$$V = E_{\text{air}} \cdot x_{\text{air}} + E_d \cdot x_d$$

$$\epsilon_{\text{air}} \cdot E_{\text{air}} = \epsilon_d \cdot E_d$$

Avec $x_{\text{air}} + x_d = d$.

On en déduit :

$$V = E_{\text{air}} \cdot x_{\text{air}} + \frac{\epsilon_{\text{air}}}{\epsilon_d} E_{\text{air}} \cdot (d - x_{\text{air}})$$

D'où le champ dans la cavité :

$$E_{\text{air}} = \frac{V}{x_{\text{air}} + \frac{\epsilon_{\text{air}}}{\epsilon_d} (d - x_{\text{air}})} = \frac{V}{x_{\text{air}} \left(1 + \frac{\epsilon_{\text{air}}}{\epsilon_d} \left(\frac{d}{x_{\text{air}}} - 1\right)\right)}$$

Équation 2

A partir de ce champ, il est alors possible d'estimer d'après l'abaque de la Figure 13 si les conditions d'une décharge sont réunies ou pas.

Il est aussi possible de raisonner sur la tension en comparant la tension calculée aux bornes de la cavité (Équation 3) et la courbe de Paschen de la Figure 12.

$$V_{\text{air}} = \frac{V}{1 + \frac{\epsilon_{\text{air}}}{\epsilon_d} \left(\frac{d}{x_{\text{air}}} - 1\right)}$$

Équation 3

3.2.5 Allure des décharges partielles dans les alternateurs.

La mesure de décharges partielles est communément utilisée pour vérifier l'état des barres d'alternateurs. En effet, le profil des décharges partielles permet d'identifier l'origine et la nature du défaut dans la barre. Hudon et Bélec dressent ainsi un guide d'interprétation des profils de décharges partielles, permettant de distinguer des phénomènes de décharges internes, au niveau des encoches, en surface des barres, etc. [HUD2005].

Dans le cadre de cette étude seule les décharges internes sont considérées, puisque les échantillons seront retirés de la barre conductrice et que seule l'isolation est soumise à essais.

Les décharges partielles se produisant à l'intérieur de cavité (défaut d'imprégnation, bulle d'air entre les plans de mica, fissures), prennent généralement la forme appelée en « oreilles de lapin », le nombre de ces « oreilles » augmentant avec le nombre de cavités, comme cela a pu être décrit par Caprara et al. [CAP2006].

Cette forme particulière de la décharge est expliquée par Kim et al. [KIM2004] de la manière suivante : la première décharge qui se produit (dans le front montant) est une décharge sous forme de streamer, liée à une forte tension due à la présence d'espèces électronégatives dans la cavité (eau, CO₂). Ce sont ces premières décharges qui forment les « oreilles du lapin ». Le reste des décharges forment le « corps du lapin ».

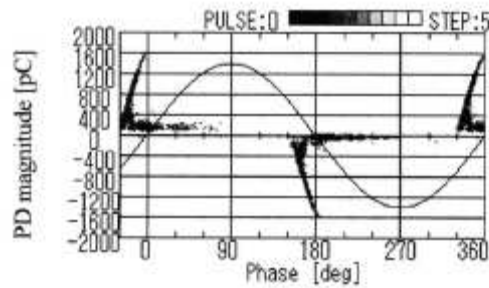


Figure 15 : Décharges partielles : profil en oreilles de lapin [KIM2004]

3.3 Caractérisation du vieillissement des isolants solides

Il ressort de l'étude bibliographique trois techniques principales de caractérisation des matériaux vieilliss.

3.3.1 Caractérisation thermo-mécanique et thermique

Les polymères possèdent plusieurs températures caractéristiques :

- Température de fusion et de cristallisation (ne concernent que les matériaux semi-cristallins) : température à laquelle les cristallites présentes dans le matériau fondent ou apparaissent [ISO 11357-3]
- Température de transition vitreuse : elle marque le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique

Les températures caractéristiques d'un matériau peuvent évoluer de manière significative au cours de son vieillissement. Ainsi, la température de transition vitreuse est souvent utilisée pour caractériser la dégradation des résines.

Cette température de transition vitreuse peut être mesurée par Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (DSC – Differential Scanning Calorimetry) [ISO 11357-2]. Cette méthode est présentée dans diverses études [BUC2000] [API1988], [KIM1997], [BOC2004].

Unsworth et al. présentent quant à eux une mesure de la température de transition vitreuse par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) [UNS1992]. Dans cette étude du vieillissement d'une résine époxyde chargée silice, les auteurs concluent à la pertinence de ce type d'analyse comme méthode de caractérisation. Ils considèrent dans leur étude l'évolution de la température de transition vitreuse, de la valeur du module élastique E' et de la tangente à l'angle de perte ($\tan \delta$).

3.3.2 Caractérisation électrique

Cette étude portant sur le vieillissement d'isolants électriques, il apparaît normal de s'intéresser à l'effet de cette dégradation du matériau sur l'évolution de ses propriétés électriques, en particulier par spectroscopie diélectrique.

La résistivité, la permittivité et le facteur de dissipation sont autant de grandeurs accessibles par spectroscopie diélectrique et dont les évolutions peuvent être utilisées pour caractériser le vieillissement thermique de matériau. Une étude l'utilise également pour caractériser un matériau vieilli électriquement [AJO2002]. Les auteurs attribuent les changements qu'ils observent dans la réponse diélectrique de leur matériau à la destruction des interfaces entre la résine époxyde et le renfort (dans leur cas un mat de verre). Cette destruction des interfaces est également envisageable dans le cadre d'un vieillissement thermo-oxydatif.

D'autres types de mesures sont présentés dans la littérature, comme des mesures de résistivité de surface sur des époxydes cycloaliphatiques [KUM2000] : cette résistivité diminue au cours du vieillissement, ce que les auteurs attribuent à l'apparition de groupements polaires, issus de l'oxydation du matériau, en surface, mais ce type de modification devrait tout aussi bien s'observer en spectroscopie diélectrique.

[LI1994] présentent une étude du réarrangement des chaînes polymères de résines époxydes suivi par spectroscopie diélectriques. Il est ainsi possible d'observer une évolution de la permittivité et du facteur de perte au cours de ce réarrangement.

L'analyse électrique du matériau devrait donc permettre de juger de l'évolution des réseaux polymères.

3.3.3 Caractérisation physico-chimique

Le suivi de la dégradation d'un matériau passe généralement par une compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en œuvre lors du vieillissement. L'évolution des spectres

d'absorption infrarouge, liés à la fonctionnalisation chimique des chaînes polymères, est souvent citée dans la littérature [HUY1992], [JIA2006].

Les réactions de vieillissement donnant lieu à la formation de composés volatils, l'analyse peut également porter sur l'atmosphère présente dans l'enceinte de vieillissement. Dans une étude de la photo-dégradation d'une résine époxyde de type DGEBA [MON1999], les auteurs avaient mis en place un système permettant de récupérer les produits volatils de dégradation et de les analyser. Dans leur étude, ils utilisaient la chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) pour analyser les vapeurs de dégradation.

Dans [BUC2000], les auteurs suggéraient que, lors d'un vieillissement sous atmosphère d'O₂, les produits volatils de dégradation s'oxydaient lors de réactions secondaires jusqu'à donner de l'eau et du dioxyde de carbone. Ces deux espèces sont visibles en infrarouge (ce qui n'est pas le cas du dioxygène). Cette hypothèse devrait donc pouvoir se vérifier par spectrométrie infrarouge.

4. Démarche d'étude

4.1 Matériaux étudiés

Cette étude a pour objectif la comparaison de deux nouveaux types de matériaux (un matériau de Classe H et un matériau à haute conductivité thermique – HC-Tape) avec le matériau de Classe F actuellement utilisé.

Le premier matériau disponible pour cette étude a été le matériau HC-Tape. C'est pourquoi l'ensemble des essais préliminaires et de validation de méthode a été réalisé sur ce matériau plutôt que sur le matériau de Classe F, qui n'a été disponible que plus tard dans le courant de l'étude.

Afin de ne considérer que la résine, il a été fait le choix de travailler sur l'isolation seule, retirée de la barre conductrice et séparée de son revêtement semi-conducteur.

4.2 Choix des méthodes de vieillissement artificiel

Les causes de défaillances principales sur ce type de matériaux sont les contraintes mécaniques et thermiques qu'ils subissent. La réalisation de vieillissement sous contraintes mécaniques n'étant pas du ressort du laboratoire, l'étude s'axera sur le vieillissement thermique. Les matériaux étudiés étant destinés à être refroidis par circulation d'air, le mode de vieillissement rencontré sera un vieillissement thermo-oxydatif.

Il a été décidé, pour cette étude de mettre en place un vieillissement artificiel sous pression d'oxygène. Ce mode de vieillissement a été choisi car il permet de travailler à des températures proches des températures d'utilisation du matériau, tout en accélérant les réactions d'oxydation.

Parmi les essais de validation de la méthode, il sera comparé un mode de vieillissement isotherme à un mode de vieillissement cyclique. Ce dernier a pour objectif de contraindre le matériau par des effets de dilatations différentielles. Celles-ci résultent des écarts entre les coefficients de dilatation des constituants minéraux, verre et mica, (autour de $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et ceux des matrices polymères à base d'époxyde (30 à $60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Ces essais seront menés sur le matériau HC-Tape, dont la charge supplémentaire de nitrure de bore possède un coefficient de dilatation de l'ordre de ($1-36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

Le vieillissement sous pression d'oxygène sera également comparé à un vieillissement sous air à pression atmosphérique afin de pouvoir juger du caractère accélératif de la pression d'oxygène.

4.3 Choix des techniques de caractérisation

Les techniques d'essais mises en œuvre pour cette étude devaient permettre de caractériser de manière complète le matériau.

Le matériau sera ainsi caractérisé d'un point de vue physicochimique, au travers des évolutions de la masse de résine et d'analyses mécaniques dynamiques (DMA). Le matériau sera également caractérisé au travers de ses propriétés diélectriques, grâce à la spectroscopie diélectrique et aux mesures de décharges partielles.

Techniques Expérimentales

1. Matériaux et échantillonnage

1.1 Matériaux

1.1.1 Nature des matériaux étudiés

Le matériau étudié est celui constituant l'isolation des barres conductrices d'alternateurs de puissance. Il assure l'isolation entre le conducteur cuivre ou aluminium et le circuit magnétique dans lequel sont disposées les barres.

L'isolation de la barre est réalisée en enroulant celle-ci d'un ruban isolant. Cet enroulement est réalisé sur plusieurs couches, il peut être manuel ou effectué au moyen d'appareils adaptés.

Ce ruban de tissu de verre et de mica peut être déjà imprégné de résine (pré-imprégné), dans ce cas l'isolant est enroulé autour de la barre qui est ensuite chauffée pour réticuler la résine. Mais il est également possible d'utiliser un ruban de tissu de verre sur lequel est simplement collé le papier de mica. Une fois ce ruban enroulé autour de la barre, il est imprégné de résine sous vide et à chaud. Cette technique est connue sous l'appellation VPI (Vacuum Pressure Impregnation). Ce procédé permet normalement d'éviter la capture de bulles d'air dans l'isolant. Il est cependant plus difficile à mettre en œuvre, car il impose de contrôler la viscosité de la résine, liée à la température, pour que l'ensemble du renfort soit imprégné avant la réticulation de la matrice.

Le matériau HC Tape (matériau à Haute Conductivité thermique) contient également une charge minérale de Nitrure de Bore, présente sous la forme de poudre

Tableau 3 : Informations disponibles pour chacun des matériaux étudiés

	Classe F	HC-Tape	Classe H
Matrice	Epoxyde + polyester	Epoxyde (+ polyester ?)	Epoxyde (90%) + vinylester (10%)
Durcisseur	Anhydride	Anhydride	Anhydride
Renfort	Tissu de verre silanisé + papier mica non calciné	Tissu de verre silanisé + papier mica non calciné	Tissu de verre silanisé + papier mica non calciné
Charges minérales	-	Nitride de Bore	-

1.1.2 Evaluation des taux de résine dans les lots de matériaux étudiés

Afin de pouvoir comparer les matériaux entre eux, en particulier au regard de leurs masses, il est nécessaire de rapporter les masses mesurées à la masse de résine présente dans le matériau. La charge minérale (verre, mica, et éventuellement Nitride de Bore) n'est pas susceptible d'être modifiée lors des réactions de thermo-oxydation prenant place dans les conditions de vieillissement considérées.

Dans ce type d'isolant, le taux de résine représente entre 25% et 35% de la masse totale du matériau, selon les lots de barres. Le taux ne varie pas sur une même barre. Le taux de résine contenus dans les échantillons étudiés sont déterminés par calcination des échantillons, et pesée des résidus de calcination (charges et renfort du composite). Les taux de résines calculés sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Mesure du taux de résine dans chacun des types de matériaux ou pour chacune des barres de matériaux (si variation selon le type de matériau)

Lot de matériau	Taux de résine massique $x_{résine}$
Classe F	31%
HC-Tape	26%
Classe H	27%

L'évolution du taux de résine à partir de l'évolution de la masse de l'échantillon sera calculée à partir des Équation 4 et Équation 5 :

$$\text{Équation 4}$$

$$\Delta m_{résine} = \frac{\Delta m}{x_{résine}}$$

Avec

$$\text{Équation 5}$$

$$\Delta m = \frac{m_{\text{échantillon vieilli}} - m_{\text{initiale}}}{m_{\text{initiale}}}$$

Tous les matériaux n'étaient pas disponibles au début de l'étude, ainsi les essais préliminaires ont été réalisés sur le matériau HC-Tape et non pas sur le matériau de Classe F, de référence.

1.1.3 Coefficients de dilatation des différents composants du matériau

La nature composite du matériau (résine époxyde, verre, mica et éventuellement nitrure de bore) laisse à penser des contraintes différentielles pourraient apparaître lorsque le matériau est soumis à des écarts de température. Ces contraintes pourraient générer des défauts importants (fissuration, décollement des interfaces renforts/matrice).

Les coefficients de dilatation thermique linéique des différentes espèces mises en jeu sont les suivants :

Tableau 5 : Coefficients de dilatation thermique des différents constituants de l'isolation époxyde/fibre de verre/mica

Matériau	Coefficient de dilatation thermique	Source
Résine époxyde	30 à 60 10^{-6}K^{-1}	Techniques de l'ingénieur époxydes
Verre	9 10^{-6}K^{-1}	http://www.verreonline.fr/v_plat/prop_therm1.php
Mica	9 à 12 10^{-6}K^{-1}	http://www.cmpm-france.com/micamu.html
Nitride de bore	1 à 36 10^{-6}K^{-1}	Fiche CTTC (Centre de Transfert de Technologie Céramique)

Les différents ordres de grandeur sont comparables, les effets de dilatations différentielles devraient demeurer restreints, mais des essais sont cependant menés, sur le matériau HC-Tape (époxyde classe F/mica/fibre de verre/Nitride de Bore).

1.2 Découpe des échantillons

Les échantillons sont fournis directement sous la forme de plaques découpées à la scie de la barre d'alternateur, et directement arrachées du cuivre (Figure 16). Si la couche semi-conductrice (protection anti-corona, noire) n'a pas été enlevée lors de la découpe de la barre, elle est enlevée à la main. Les plaques sont alors poncées successivement avec des papiers de verre de grains 180, 400, 600 et 1000 afin d'éliminer les rugosités de la surface.

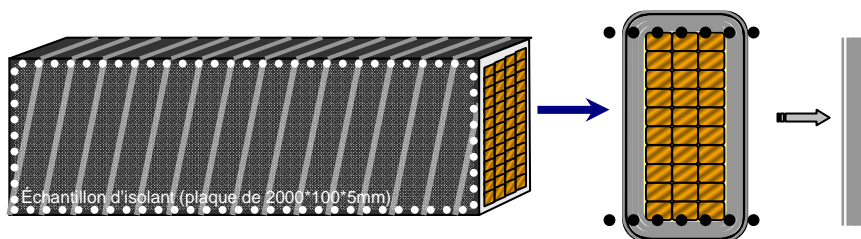


Figure 16 : Schéma des plans de découpe des échantillons sur une barre d'alternateur

La Figure 16 représente la façon dont les échantillons sont directement découpés de la barre d'alternateur. Le matériau ainsi retiré de la barre de cuivre se présente sous forme de plaques d'environ 2000x100x5 mm.

Les échantillons sont ensuite découpés à la scie diamantée, refroidie par écoulement d'eau. Ils sont immédiatement mis à sécher pendant 1 semaine à 50 °C.

1.3 Post-cuisson

La réticulation de la résine sur des barres neuves n'est pas complète. Il est donc nécessaire de post-cuire les échantillons. Pour ce faire, les échantillons sont placés en étuve, 120h à 135°C pour les matériaux HC-Tape et Classe F et à 155°C pour le matériau de Classe H.

Une fois post-cuits, les échantillons sont ébavurés au papier de verre de grain 1000, lavés à l'éthanol et remis à sécher à l'étuve à 50°C.

Le temps et la température de post-cuisson ont été validés par mesures de la température de transition vitreuse du matériau.

1.4 Dimensions des échantillons

Les échantillons sont de forme parallélépipédique. Leurs dimensions dépendent des techniques de caractérisation concernées. L'ensemble des types d'échantillon considérés est résumé dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Dimensions d'échantillons soumis au vieillissement en fonction des essais réalisés : exprimés en longueur x largeur x épaisseur

	Classe F	HC-Tape	Classe H
DMA	100 x 10 x 4,5 mm	85 x 10 x 4 mm	90 x 10 x 4 mm
Spectroscopie Diélectrique	60 x 60 x 4,5 mm	40 x 40 x 4 mm	60 x 60 x 4 mm
Mesures de Décharges Partielles		60 x 60 x 2 mm	

Les échantillons pour les mesures électriques et diélectriques ont des dimensions adaptées aux électrodes utilisées. La longueur des échantillons de DMA est variable car elle correspond à la largeur de la barre d'origine. Cette longueur n'a pas été réduite pour ne pas risquer d'endommager l'échantillon, en particulier en causant des faiblesses mécaniques ou des délaminations.

Les essais de DMA et de mesures de Décharges Partielles sont considérés destructifs, chaque échantillon n'est utilisé qu'une seule fois pour ces essais. Pour des raisons pratiques les échantillons de spectroscopie diélectrique ne sont pas remplacés à vieillir.

2. Vieillessement artificiel

2.1 Le banc de vieillissement

2.1.1 Cahier des charges

Les objectifs fixés pour ce système sont de permettre un vieillissement sous atmosphère et à température contrôlées capable de travailler entre la température ambiante et 250°C, à des pressions relatives pouvant atteindre 10 bars. L'atmosphère à l'intérieure des enceintes devra pouvoir être de l'oxygène pur, ce qui implique d'utiliser au maximum des matériaux inoxydables et de bannir toutes graisses, celles-ci étant susceptibles de s'enflammer dans les conditions d'essai.

Les enceintes devaient répondre à plusieurs critères :

- Résister à l'oxygène
- Permettre de contenir un maximum d'échantillons
- Être facilement démontable pour pouvoir prélever les échantillons
- Être étanche afin de limiter la consommation d'oxygène et afin d'éviter de devoir mettre en place un système de ventilation particulier.
- Respecter un produit Volume x Pression n'imposant pas un contrôle par un organisme agréé [ARR2000].

2.1.2 Conception et réalisation du banc

Le dispositif comporte deux étuves indépendantes contenant chacune deux enceintes sous pression. La pression maximale admissible par le système est de 10 bars, ce qui est la limite des tubulures flexibles, la température maximale admissible est de 200°C, ce qui est également la limite des tubulures flexibles.

Pour le contrôle de la température, il a été décidé d'utiliser des étuves programmables de marque Heraeus et de modèle UT6060. L'écart de température dans le volume de l'étuve est garanti par le constructeur comme étant de l'ordre de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ à 150°C. Ces étuves ont été commandées avec des passages sur leur partie supérieure afin de permettre d'intégrer le système de pression d'oxygène.

Les enceintes sont conçues sous la forme de bonbonnes cylindriques en acier inoxydable. Leur pression maximale admissible est de 10 bars. Leur volume intérieur est inférieur à 2L, ce qui permet, pour une pression de 10bars, d'avoir un produit Pression x Volume de 40 bar.L pour l'ensemble d'un système composé de deux enceintes. La réglementation en vigueur sur les équipements sous pression (Arrêté du 15 Mars 2000 relatif à l'exploitation des équipements sous pression [ARR2000]) impose la limite de 50 bar.L pour les gaz du groupe I, c'est-à-dire les mélanges gazeux jugés les plus explosifs. Au-delà de cette limite, un contrôle doit être effectué par un organisme agréé. Compte-tenu des valeurs choisies, le contrôle n'est donc pas nécessaire. Chaque enceinte est scellée par un couvercle en acier inoxydable, fermé de 16 vis. L'étanchéité est assurée par un joint en cuivre

Dans un premier temps le système d'alimentation en oxygène était un système rigide, ce qui obligeait à détacher la bonbonne du réseau d'alimentation à chaque prélèvement. Ceci posait un problème d'étanchéité au niveau de la connexion entre l'enceinte et l'alimentation. De plus les manomètres utilisés dans ce premier montage n'étaient pas adaptés (manomètres à aiguille allant de 0 à 20 bars) par rapport aux pressions d'essais.

L'ensemble du système a donc été revu en intégrant des tubulures flexibles permettant de sortir les enceintes de l'étuve sans démonter le système d'alimentation (Figure 17).



Figure 17 : Montage des enceintes de vieillissement dans l'étuve programmable. Système d'alimentation par des tubulures flexibles

Les manomètres à aiguille ont été remplacés par des manomètres électroniques Keller PR23S/5 étalonnés pour une gamme de mesure allant de 0 à 5bars, avec une sensibilité de mesure de 0,02 bars. Ce sont ces tubulures flexibles qui fixent la limite haute d'utilisation du système, leur température maximale étant de 200°C.

Un thermocouple de type K, NiCr-Ni est soudé dans le couvercle de deux des quatre enceintes. Une seule enceinte par étuve est munie d'un thermocouple. Les températures de l'étuve sont mesurées et enregistrées au moyen d'un appareil Testo 175-T3.

La Figure 18 présente le dispositif extérieur permettant la mise au vide des enceintes et leur mise sous pression.

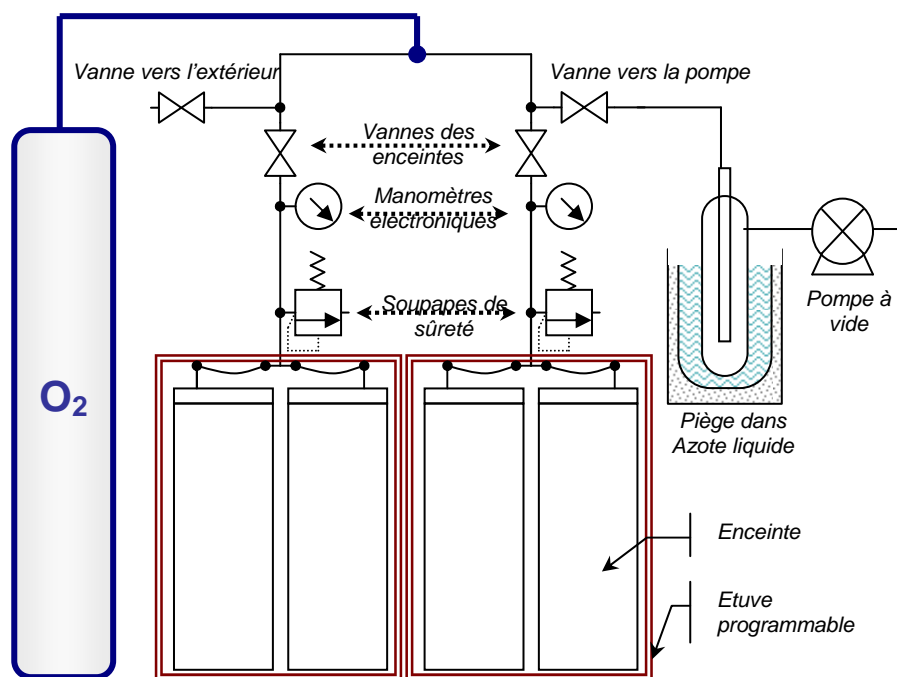


Figure 18 : Schéma du système de vieillissement artificiel sous pression d'oxygène

2.1.3 Mise en place des échantillons

Des tours en acier inoxydable, réglables et adaptées aux dimensions des enceintes, sont conçues pour supporter des verres de montre en verre borosilicaté, qui contiendront les échantillons (Figure 19). Selon leur géométrie, plusieurs échantillons peuvent être disposés sur un même verre de montre.

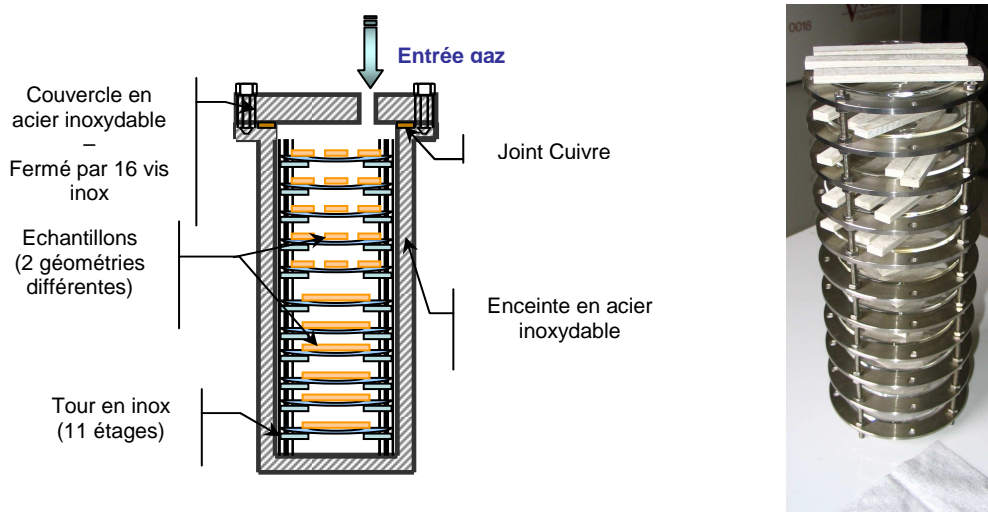


Figure 19 : à gauche vue en coupe d'une enceinte de vieillissement, organisation des échantillons dans l'enceinte, **à droite** photo d'une tour sur laquelle sont disposés les échantillons

Les vis du couvercle sont serrées à l'aide d'un tournevis dynamométrique en augmentant progressivement le couple de serrage (2, 4, 6 et 8 N.m). Le serrage s'effectue « en étoile » pour répartir équitablement les forces sur le joint en cuivre (Figure 20)..

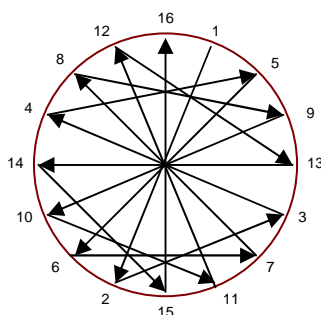


Figure 20 : procédure de fermeture de l'enceinte

Le couvercle est solidaire de l'arrivée de gaz, et donc de l'étuve. Lors d'un prélèvement, ou lors de la mise en place d'un échantillon, l'étuve est maintenue à 50°C, afin de diminuer les temps de chauffe et de refroidissement lors des prélèvements et de la mise à vieillir d'échantillons supplémentaires.

2.2 Protocoles

2.2.1 Protocole de lancement du vieillissement

L'enceinte sous pression est mise sous vide pendant 3min, afin d'en éliminer l'air, puis est remplie d'oxygène jusqu'à 2,3 bars à 50°C. Cette pression est maintenue pendant 10 min le temps de s'assurer de l'étanchéité des enceintes. Ce premier remplissage permet aussi de purifier le gaz de l'enceinte, puisque celle-ci est ensuite purgée et de nouveau remplie

d'oxygène, cette fois à une pression suffisante pour atteindre 2,3 bars à la température de vieillissement. Le programme de chauffe est alors lancé, l'étuve est programmée pour chauffer à la vitesse de 1°C/min. En raison de l'inertie thermique des enceintes en acier inoxydable, l'intérieur de l'enceinte met plus de temps à atteindre la température de vieillissement que l'intérieur de l'étuve.

2.2.2 Protocole de prélèvement d'échantillons

La vanne vers la pompe à vide est ouverte, les vannes des enceintes et la vanne vers l'extérieur sont fermées. Le vide est alors appliqué dans toute la partie supérieure du système et dans le piège. Le piège est placé dans de l'azote liquide, la pompe est arrêtée, la vanne d'isolation des enceintes est ouverte. Les vapeurs se condensent dans le piège. Le vide est appliqué au système pendant 3 min, puis le vide est cassé en ouvrant la vanne d'accès à l'air extérieur. Une fois l'atmosphère des enceintes remplacées par de l'air à pression atmosphérique, le programme de refroidissement est lancé. Afin d'éviter une trempe des échantillons, l'étuve est refroidie à -1°C/min. Là encore, l'inertie thermique des enceintes rend leur refroidissement plus lent que celui de l'air de l'étuve. Une fois la température de 50°C atteinte dans l'enceinte, le couvercle est dévissé et les échantillons sont prélevés.

2.2.3 Protocole de vieillissement sous cycles de température (HC-Tape)

Des essais de vieillissement sous cycles de température ont été mis en place. La température maximale appliquée a été choisie au niveau de la classe thermique supérieure du matériau. Le seul matériau concerné étant le HC-tape de classe thermique F, celle-ci sera de 180°C.

Les étuves programmables ne disposent pas de système de refroidissement par fluide caloporteur, car les températures maximales qui seront atteintes lors de cette étude endommageraient le fluide.

De ce fait, le refroidissement des étuves se fait par circulation d'air. Il n'est ainsi pas possible de disposer d'un refroidissement rapide et contrôlé du système. Les enceintes en acier inoxydable possèdent également une forte inertie thermique, ce qui entraîne un décalage important entre la température dans l'étuve et la température dans l'enceinte (contrôlée par un thermocouple). Il faut donc adapter la consigne de température de l'étuve, afin de créer un cycle contrôlé de température dans les enceintes.

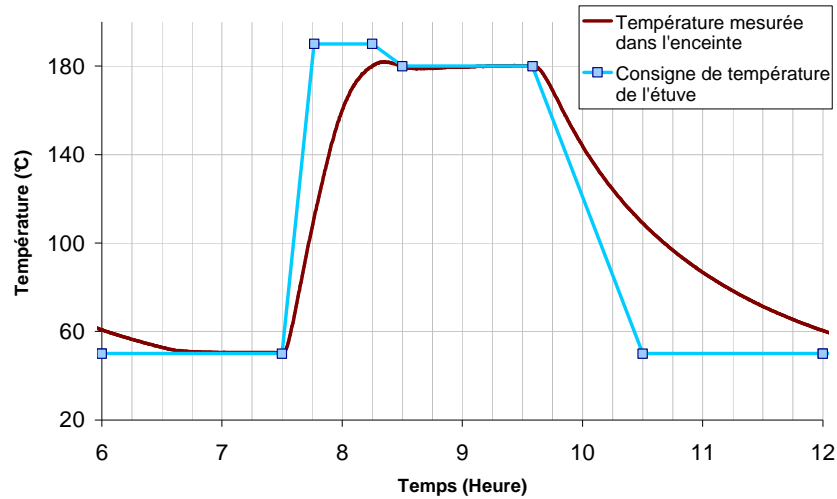


Figure 21 : Programmation des cycles thermiques dans l'enceinte de vieillissement

Il n'est donc pas possible de réaliser des cycles très courts, car le temps de refroidissement ne peut pas être contrôlé et le temps à 180°C doit rester significatif sur la durée d'un cycle. Ainsi, la durée choisie pour un cycle est de 6h, ce qui autorise 4 cycles par jours.

Chaque cycle de température peut se décomposer comme suit :

50°C			45min
50°C	⇒	180°C	45min
180°C			80min
180°C	⇒	50°C	190min

3. Caractérisation du vieillissement

Il est nécessaire de caractériser le vieillissement des matériaux placés dans le banc de vieillissement à travers le suivi de certaines grandeurs physiques, caractéristiques de ces matériaux et subissant une évolution notable au cours de leur vieillissement.

3.1 Mesure de masse

La masse d'un matériau est une grandeur aisément accessible et susceptible de fortement évoluer au cours du vieillissement. Cette évolution est définie par l'Équation 5 :

Équation 5

$$\Delta m = \frac{m_{\text{échantillon vieilli}} - m_{\text{initiale}}}{m_{\text{initiale}}}$$

Les pesées sont effectuées sur une balance OHAUS Explorer, autorisant une précision de pesée de 0,1mg. Avant de réaliser la pesée, les échantillons sont placés à refroidir dans un dessiccateurs afin de stabiliser leur température. La balance est régulièrement calibrée au moyen de deux poids étalons de 2mg et 20g, les échantillons concernés par cette étude se situant dans cette gamme de mesure.

Pour les échantillons de HC-Tape, seuls les échantillons prélevés étaient pesés. Pour les matériaux Classe F et Classe H, tous les échantillons présents dans l'enceinte sont pesés chaque fois que l'enceinte est ouverte lors d'un prélèvement, l'objectif étant de limiter au maximum la dispersion sur les mesures.

Les mesures de masses ont été réalisées sur tous les échantillons disponibles dans l'enceinte ouverte lors du prélèvement. De ce fait, chaque mesure porte au moins sur 3 échantillons pour les échantillons de DMA et 2 échantillons pour les échantillons destinés aux mesures électriques.

3.2 Analyse Mécanique Dynamique

La caractérisation des propriétés mécaniques du matériau se fait à travers l'Analyse Mécanique Dynamique, ou DMA.

Les essais de DMA sont menés sur un appareil VA-2000 produit et commercialisé par 01dB-Metravib.

L'essai porte sur trois échantillons pour chaque temps de vieillissement.

3.2.1 Principe de la DMA en Flexion trois points

L'Analyse Mécanique Dynamique, ou DMA, consiste à appliquer au matériau une sollicitation mécanique sinusoïdale (contrainte), et à mesurer la réponse du matériau à cette sollicitation (déformation), un schéma est présenté Figure 22.

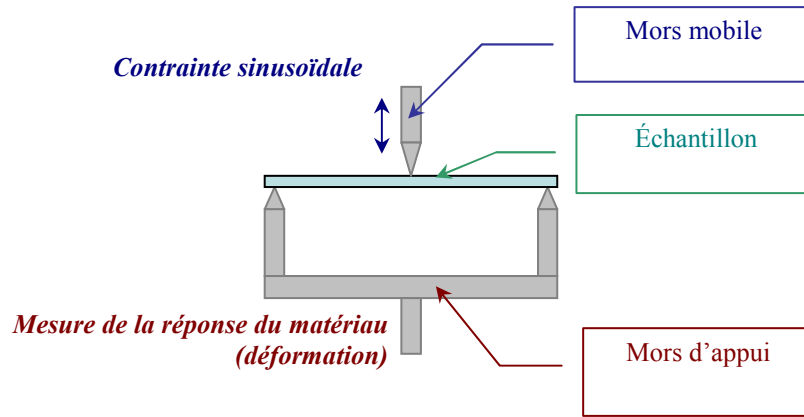


Figure 22 : Analyse mécanique dynamique, sollicitation en flexion trois points

Le VA-2000 impose sa contrainte sous la forme d'un déplacement contrôlé du mors supérieur. Ce mors est contrôlé par un excitateur magnétique (Figure 23) : le déplacement de la bobine d'excitation est contrôlé par le courant qui y circule. Sa stabilité est assurée par un coussin d'air. Selon la fréquence de travail, il existe deux moyens pour mesurer le déplacement de la colonne supérieure : pour des déplacements continus et des déplacements oscillants jusqu'à 125 Hz, l'appareil utilise un capteur de déplacement capacitif. Pour des sollicitations allant de 125 Hz à 1000 Hz, l'appareil mettra en jeu un accéléromètre piézoélectrique.

Selon les données énoncées par le constructeur, l'appareil peut générer des déplacements allant de 1 à 6000 μm , avec une précision de $\pm 0,1 \mu\text{m}$.

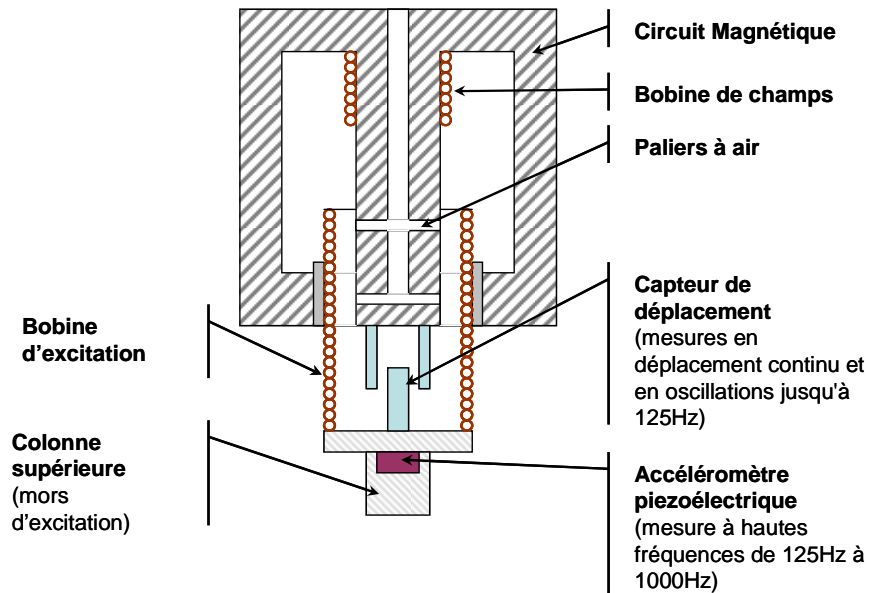


Figure 23 : Méthode de contrôle de la sollicitation utilisée par le VA2000 commercialisé par Metravib

La déformation du matériau est ensuite mesurée au niveau du mors inférieur, relié à un capteur de force. Dans le cas d'une sollicitation oscillante à des fréquences allant de 1 Hz à

100 Hz, le capteur utilisé est un capteur piézoélectrique. Dans le cas d'un déplacement continu, il est possible de travailler avec un capteur capacitif, pouvant également soutenir des fréquences allant de 0,001 Hz à 100 Hz. Les essais étant tous menés à 1 Hz, le choix du capteur de force se porte sur le capteur piézoélectrique.

Selon les données du constructeur, les incertitudes sur les données mesurées sont données dans le Tableau 7.

Tableau 7 : incertitudes sur les données mesurées.

Mesure de la force (F)	±1%
Mesure du déplacement (d)	±1%
Traitement des données	±0,2%
Exactitude de la fréquence	±0.01%
Exactitude sur l'angle de phase	±0,1°

Les données brutes issues de cette mesure sont donc l'angle de phase (δ) et la raideur du matériau (k) définie dans Équation 6 :

$$\text{Raideur}(k) = \frac{\text{Force mesurée}(F)}{\text{Déplacement imposé}(d)} \quad [N \cdot m^{-1}]$$

L'incertitude sur la raideur mesurée est annoncée à ±4,8%.

À partir de ces données, la partie réelle E' du Module d'Young du matériau est calculée selon l'Équation 7 (d'après les documents techniques de la DMA VA 2000) :

$$E' = \frac{24L^3}{b \cdot h^3 \cdot \pi^4} \cdot \left(k \cdot \cos \delta + \frac{\omega^2 \cdot \rho \cdot L \cdot b \cdot h}{2} \right)$$

dont les grandeurs sont définies dans le Tableau 8 :

Tableau 8 : grandeurs intervenants dans le calcul du module de Young.

k	raideur mesurée [N.m ⁻¹]	L	distance entre appuis [m]
h	hauteur dans le sens de la sollicitation [m]	δ	angle de phase [°]
b	largeur de l'échantillon [m]	ω	pulsation [s ⁻¹] ($\omega = 2\pi F$)
ρ	masse volumique de l'échantillon [kg.m ⁻³]	F	fréquence [Hz]

La partie imaginaire E'' du module est ensuite calculée selon le rapport :

Équation 8

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

La flexion trois points induit également un mouvement de cisaillement du matériau. Afin que la part de cisaillement soit négligeable (<3%), il est nécessaire de respecter un facteur de forme ($L/h > 16$) lors du dimensionnement des échantillons. Il est également conseillé de travailler avec un rapport $L/b > 3$ afin d'éviter d'introduire une erreur liée aux contraintes de déformation dans le sens de la largeur (courbure transverse ou anticlastique au voisinage des mors). Ces conditions sont citées par 01-DB Metravib comme issues de la norme ISO 6721-5.

3.2.2 Mesure du module d'Young E

Le module d'Young du matériau peut-être décrit à travers ses deux composantes réelle et imaginaire. La composante réelle, E' , aussi appelé module élastique du matériau, correspond à la part d'énergie utilisée par le matériau pour se déformer réversiblement et qui est entièrement restituée lorsque la contrainte prend fin. La composante imaginaire, E'' , correspond quant à elle à la part d'énergie dissipée lors d'une déformation irréversible du matériau.

Afin de ne pas induire de déformation irréversible du matériau au cours de l'analyse, il est nécessaire de mener l'analyse DMA dans une gamme de déplacement imposée telle que $E' \gg E''$ (comportement purement élastique du matériau). Il est également nécessaire de travailler dans une gamme de contrainte imposée telle que la raideur mesurée est indépendante du déplacement imposé.

3.2.3 Tangente à l'angle de phase ($\tan \delta$) – Choix de la valeur de température de transition vitreuse

Lorsque le matériau passe sa transition vitreuse, on observe une chute de valeur du module d'Young et un pic du module plastique E'' . Ceci se traduit donc également par un pic de la valeur de $\tan \delta$ (Équation 8).

La température de transition vitreuse mesurée par DMA est communément choisie soit comme la température lorsque E'' passe par son maximum, soit comme la température au maximum de $\tan \delta$.

Ehrenstein et al. présentent une comparaison de la mesure de la température de transition vitreuse par DMA (solicitation en torsion) par rapport à la mesure par DSC (Differential

Scanning Calorimetry) [EHR2004]. La température mesurée au pic du module plastique est plus proche de la valeur médiane de transition vitreuse mesurée par DSC, T_{mg} . La valeur médiane correspond au milieu du domaine de transition vitreuse. Il est en effet à retenir que la transition vitreuse s'étend sur une plage de température et peut être définie par plusieurs températures caractéristiques. Par exemple, en DSC, il est défini cinq températures de transition vitreuse dont les trois principales sont [ISO 11357-2]:

- T_{eig} : début du domaine de transition,
- T_{mg} : milieu du domaine,
- T_{efg} : fin du domaine

Cependant, lors des premiers essais réalisés, le pic de $\tan\delta$ était mieux défini que le pic du module plastique E'' , il a donc été choisi d'utiliser la température au maximum de $\tan\delta$ comme valeur de la température de transition vitreuse pour l'ensemble des essais.

3.3 Spectroscopie Diélectrique

3.3.1 Principe de la mesure

La spectroscopie diélectrique permet d'observer l'évolution des propriétés diélectriques du matériau. Elle permet de mesurer des grandeurs telles que la capacité, la permittivité et l'angle de perte.

L'essai porte sur deux échantillons par temps de vieillissement. Chaque échantillon est analysé deux fois, en exposant chacune des faces à l'électrode de mesure.

La spectroscopie diélectrique, ou spectroscopie d'impédance, consiste à appliquer une tension sinusoïdale de fréquence connue $\omega/2\pi$ à l'échantillon. Cette tension génère un courant de même fréquence dans l'échantillon mais déphasé de ϕ par rapport à la tension. En considérant la tension appliquée $U(\omega) = U_0\cos(\omega t)$, le courant obtenu est alors $I(\omega) = I_0\cos(\omega t - \phi)$. En notations complexes, la relation entre le courant et la tension s'écrit :

Équation 9

$$I^*(\omega) = Y^*(\omega) * U^*(\omega)$$

avec Y^* l'admittance complexe.

La capacité complexe C_p^* est définie à partir de l'admittance complexe:

Équation 10

$$\frac{1}{Y^*(\omega)} = -\frac{j}{\omega C_p^*(\omega)} = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)}$$

Cela permet de définir une permittivité complexe ε^* avec ses valeurs réelles ε' (la permittivité) et imaginaires ε'' (l'indice de pertes):

Équation 11

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C_p^*}{C_0} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = -\frac{jY^*(\omega)}{\omega C_0} = -\frac{j}{\omega Z^*(\omega)C_0}$$

avec $C_0 = A\varepsilon_0/d$ où A et d sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

La tangente de l'angle de perte $\tan\delta$ est obtenue par le rapport des permittivités :

Équation 12

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$$

3.3.2 Matériel utilisé.

Les mesures de spectroscopie diélectriques sont réalisées au moyen d'un impédancemètre de modèle « BDS 20 » commercialisé par la société Novocontrol. Cet appareil permet de travailler sous une tension maximale de 3V sur une large plage de fréquence allant de 3.10^{-6} à 10^7 Hz.

L'erreur de mesure d'impédance dépend de la capacité de l'échantillon et de la fréquence d'étude. La Figure 24 représente les spécifications du fournisseur. En effet, pour un échantillon ayant une capacité de 10 pF, l'erreur sur le module est proche de 0,1% dans la gamme 10 MHz à 10 Hz, puis environ 1% de 10 Hz à 0,1Hz et devient 10% pour les fréquences de 0,1 Hz à 1 mHz.

Pour des essais réalisés entre 10 Hz et 100 kHz et pour une capacité comprise entre 50 pF et 2 nF, la sensibilité de mesure est optimale, permettant de mesurer des valeurs de $\tan\delta$ aussi faibles que 3.10^{-5} .

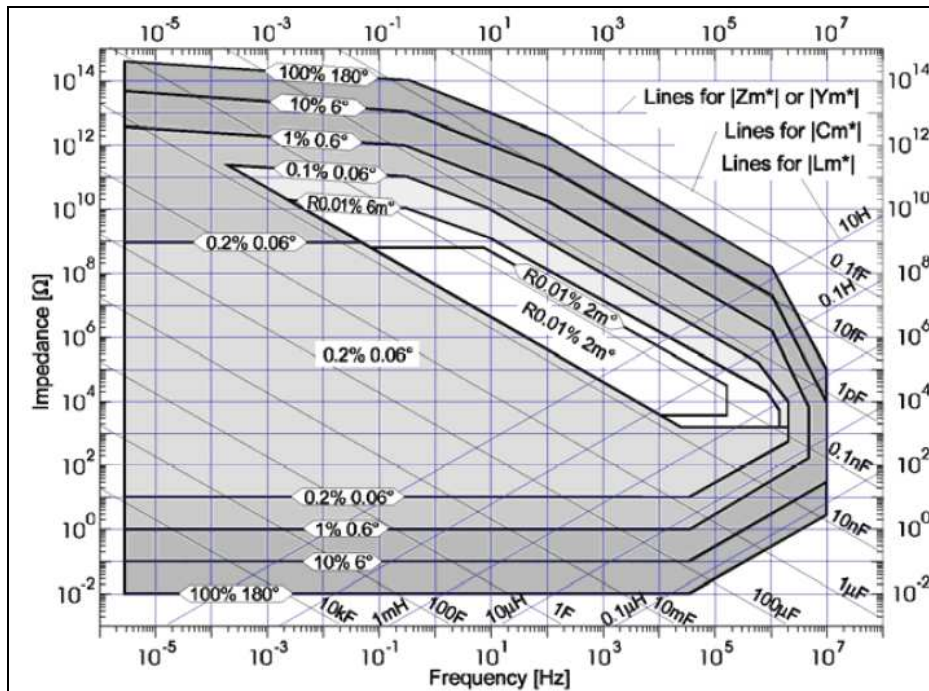


Figure 24 : Précision des mesures de l'impédancemètre Novocontrol BS20 en fonction de la capacité et de la fréquence [documentation fournisseur : manuel d'utilisation alpha A-analyser]

3.3.3 Conception d'une cellule de Spectroscopie Diélectrique

Pour analyser les échantillons rigides d'isolant, il a été nécessaire de concevoir une cellule de spectroscopie diélectrique spécifique. Celle-ci se devait de répondre aux critères suivants :

- Mesure non destructive : une méthode d'analyse consiste en général à métalliser la surface de l'échantillon, cette métallisation jouant le rôle d'électrodes. Ceci aurait cependant pour effet de détruire l'échantillon, ou du moins, de le rendre inutilisable pour d'autres analyses, ou un vieillissement complémentaire. Qui plus est, l'étape de métallisation est fastidieuse, et rendrait la méthode d'analyse moins simple d'utilisation.
- Simple : il doit être possible de changer facilement les échantillons.

Trois modèles successifs ont ainsi été développés pour l'analyse des matériaux par spectroscopie diélectrique :

- **Premier modèle de cellule (Figure 25)** : La cellule est conçue en laiton, et munie d'électrodes souples en silicone chargé de nanoparticules d'argent. La partie supérieure de l'électrode s'emboîte dans la partie inférieure. Les deux parties sont serrées entre elles au moyen de trois écrous et boulons de laiton qui assurent le contact entre les masses des deux parties de la cellule.

Dans le cadre d'une autre étude menée au sein de l'équipe MDE du G2Elab, il a été montré que ce type de matériau d'électrode, conçu pour des applications de

blindage à haute fréquence, présentait un pic de relaxation en spectroscopie diélectrique à basse fréquence vers 10^{-2} Hz.



Figure 25 : Premier modèle de cellule de spectroscopie diélectrique (électrodes souples en silicone conducteur)

- **Second modèle de cellule (Figure 26) :** Pour la raison évoquée précédemment, les électrodes silicones sont abandonnées. Elles sont remplacées par des électrodes planes en laiton. Afin d'assurer un bon contact entre l'échantillon et les électrodes, l'électrode inférieure est montée sur un ressort, afin que l'échantillon se trouve comprimé entre les deux électrodes. La conduction entre les masses des deux parties de la cellule est assurée par une tresse de cuivre. Les trois tiges filetées sont conservées afin de servir de guide lors de la mise en place de la partie supérieure. Ce modèle de cellule se révèle facile d'utilisation, mais pose l'inconvénient de ne pas permettre d'analyser d'échantillons de dimensions supérieures à 50x50mm.



Figure 26 : Second modèle de cellule de spectroscopie diélectrique : électrodes planes en laiton et ressort de compression sur l'électrode inférieure.

- **Troisième modèle de cellule (Figure 27) :** La dernière cellule est conçue en acier inoxydable. Elle reprend le principe des électrodes métalliques planes avec l'électrode inférieure montée sur un ressort. L'électrode supérieure est également orientable afin de permettre un meilleur contact.

Cette dernière cellule autorise des analyses sans limite de dimensions de l'échantillon ce qui permet d'utiliser les mêmes échantillons en spectroscopie diélectrique et en mesure de décharges partielles (cas des matériaux de Classe F et de Classe H). Elle ne bénéficie en revanche plus de système de guidage, ce qui impose plus de précautions lors de la mise en place des échantillons.

Dans tous les cas, les cellules sont placées dans une cage de Faraday. En effet, la spectroscopie diélectrique est très sensible au bruit électromagnétique ambiant.

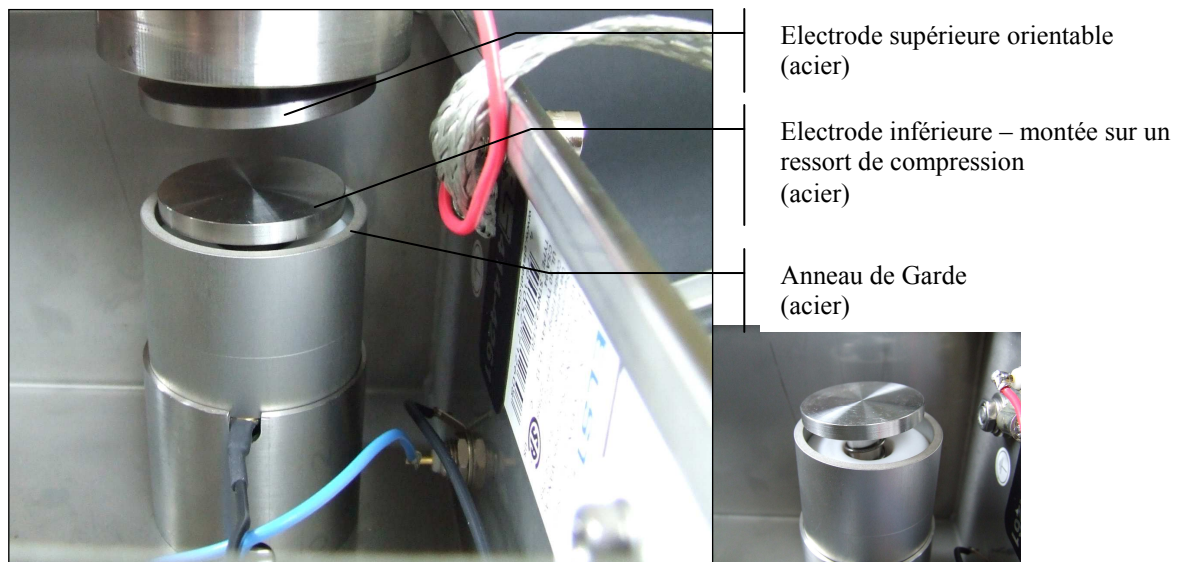


Figure 27 : Troisième modèle de cellule de spectroscopie diélectrique : cellule en acier, permettant d'analyser les échantillons de grandes dimensions

3.4 Mesure de Décharges Partielles

3.4.1 Conception et réalisation de la cellule de mesure

Pour cette mesure, il a été nécessaire de concevoir une cellule spécifique pour l'analyse des matériaux étudiés. Cette cellule devait répondre aux exigences suivantes :

- permettre l'analyse de plaques d'isolant rigides. Il a donc été choisi de travailler entre deux électrodes planes, l'une des électrodes devant être mobile, afin de permettre le serrage de l'échantillon entre les deux électrodes.
- l'ensemble échantillon + électrodes doit être plongé dans un milieu isolant afin d'éviter des décharges en surface de l'échantillon.

La cellule est donc usinée dans un Téflon épais. Elle est conçue étanche et ajourée sur sa partie supérieure afin de pouvoir être remplie d'un diélectrique liquide qui puisse être dégazé sous vide dans la cellule elle-même. Les électrodes sont en laiton. Le schéma de la cellule est présenté en Figure 28.

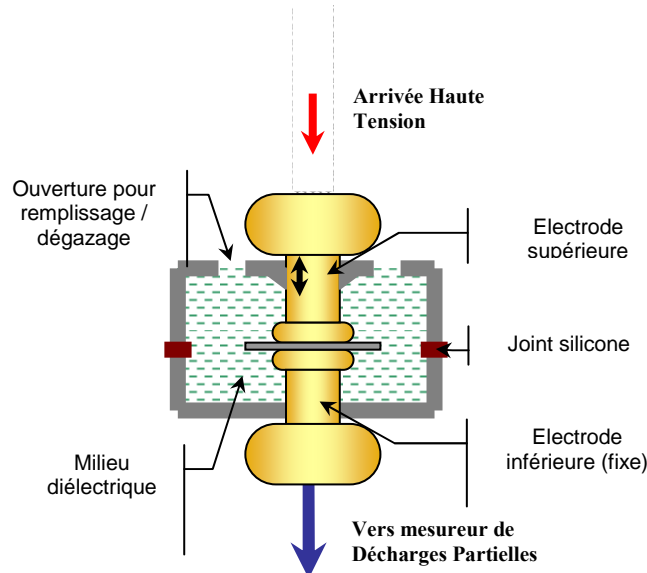


Figure 28 : Cellule de mesures de Décharges Partielles

3.4.2 Choix du diélectrique liquide

3-4-2-1 Gel silicone Sylgard 527

Afin d'éviter toutes décharges extérieures à l'échantillon, la cellule est remplie d'un fluide diélectrique. Dans un premier temps, le choix de ce fluide s'est porté sur un gel silicone. En effet, les échantillons fortement vieillis laissent apparaître des fissurations importantes. Afin d'éviter que le fluide ne vienne combler ces fissures, le choix s'est porté sur un gel diélectrique plutôt qu'un liquide de type huile diélectrique.

Le gel silicone Sylgard 527 se présente sous la forme d'un mélange biphasique. Le mélange se fait dans des proportions 1:1. La cellule possédant une contenance d'un peu moins de 500 mL, le gel est préparé en mélangeant 250 mL de chacun de ses constituants.

Le mélange est ensuite versé dans un bécher d'1L, où il est brassé (au moyen d'un agitateur magnétique), sous vide d'air afin d'éliminer les bulles, formées lors des transvasements dans l'éprouvette et dans le bécher. Ce mélangeage dure 1 h à 35°C.

La cellule est ensuite remplie précautionneusement avec ce gel : la cellule est penchée pour favoriser la remontée de bulles de gaz, le gel est versé doucement pour limiter la formation de bulles. La cellule est ensuite placée sous vide pendant 5 min pour éliminer les bulles qui

auraient pu se loger sous l'échantillon. La cellule est ensuite redressée et remplie à ras bord. Elle est placée à dégazer 1/2 h sous vide, puis le gel est laissé à réticuler pendant 24 h à 35°C. Un grand soin a été porté au dégazage du gel. En effet, des bulles à l'intérieur de celui-ci seraient le siège de décharges partielles qui parasiteraient les mesures menées dans le matériau. Lors de ce dégazage il a été observé la formation de bulles aux bords des échantillons : le gel, avant sa réticulation est-il susceptible de pénétrer d'éventuelles fissures de l'échantillon ? Dans le doute, il a été décidé de vernir les bords de l'échantillon. Le vernis choisi est un vernis à usage cosmétique : il est suffisamment liquide et facile à appliquer pour ne pas former de bulles, il est vérifié isolant et compatible avec le gel silicone.

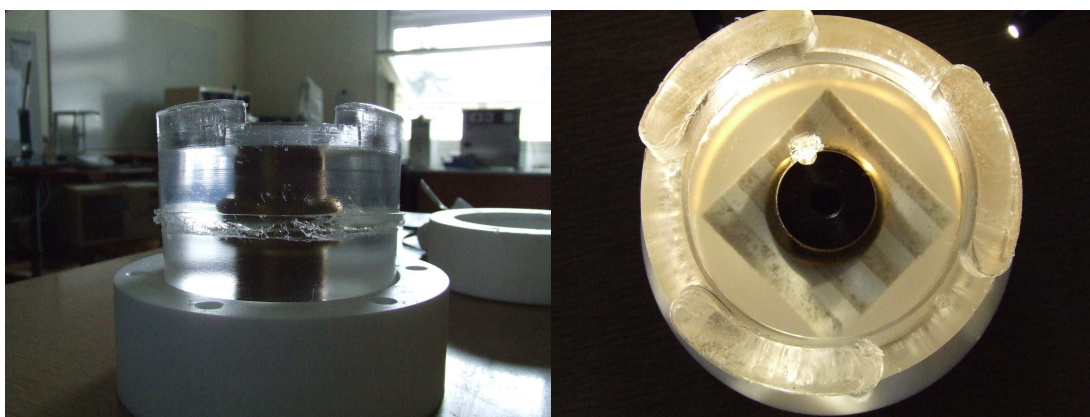


Figure 29 : Premier démoulage du gel Sylgard 527 de la cellule de mesure de DP. Les électrodes sont piégées dans le gel. Lors des essais suivants, il n'était plus possible de démouler le gel de cette façon (adhésion au Teflon).

Cependant, le démontage de la cellule ayant contenue le gel silicone s'est avéré particulièrement fastidieux. Le nettoyage de la cellule est très difficile, le gel adhérant même au téflon. Après plusieurs essais menés au moyen de ce gel, et considérant le fait que les bords de l'échantillon dussent être vernis, l'intérêt du gel fut reconsidéré. La compatibilité du vernis utilisé avec une huile végétale Cooper Envirotemp FR3 fut vérifiée, et le gel fut abandonné au profit de cette huile.

3-4-2-2 Huile végétale

L'huile est stockée dans son bidon d'origine, sous surpression d'azote. Lorsqu'elle est prélevée, elle est dégazée par agitation sous vide d'air. Elle est ensuite stockée à l'abri de la lumière et de l'humidité, et utilisée rapidement (dans la semaine).

Le remplissage de la cellule se fait dans un premier temps en suivant les mêmes précautions que lors de son remplissage par le gel silicone (inclinaison de la cellule, dégazage sous vide).

Des essais menés sur un échantillon de référence en PMMA (plexiglass) afin de valider la cellule, l'huile et le vernis ont montré que le dégazage de la cellule pendant et après son remplissage n'était pas indispensable. En effet, les décharges ponctuelles attribuées à ces bulles ne réapparaissent pas après diminution et remontée ultérieures de la tension.

Si la cellule n'est pas utilisée, elle est stockée dans un dessiccateur. Il a été vérifié à travers un dosage par la méthode de Karl Fisher que l'huile n'absorbait pas d'eau le temps de son utilisation.

3.4.3 Échantillonnage

Les échantillons sont des carrés de 60*60mm découpés dans la plaque d'isolant. Les électrodes de la cellule de mesure ont un diamètre de 35mm. L'échantillon est volontairement choisi beaucoup plus grand pour éviter un contournement par des phénomènes de conduction de surface (Figure 30).

Les premiers essais ont été menés sur le matériau HC-Tape. Pour ces premiers essais, il avait été supposé que la mise évidence de décharges dans un matériau épais (#5mm) serait difficile. C'est pourquoi, les échantillons ont été fraisés jusqu'à atteindre une épaisseur de 1 à 2 mm. Cette épaisseur est variable car liée à l'arrachement de plans d'enrubannage. Il est d'ailleurs difficile de s'assurer de la planéité d'un échantillon fraisé. Comme il sera montré dans les points suivants, ce fraisage était inutile, c'est pourquoi, les échantillons de matériau de Classe F et de matériau de Classe H seront laissés à leur épaisseur d'origine (4 à 5 mm).

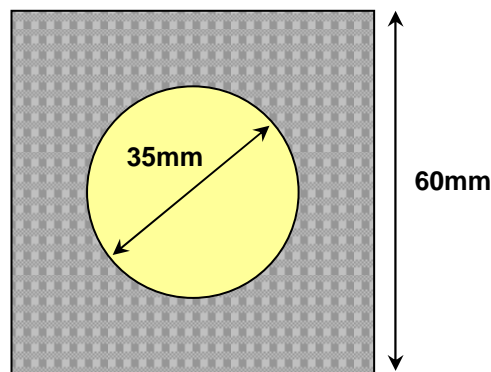


Figure 30 : Représentation schématique d'un échantillon par rapport aux électrodes de la cellule

3.4.4 Montage électrique

3-4-4-1 Circuit électrique

Dans un premier temps, le système électrique est alimenté par un autotransformateur directement branché sur le secteur (Figure 31). Cependant, des bruits parasites apparaissent

qui ont été attribués au réseau. C'est pourquoi il a été décidé de modifier le circuit électrique. Un générateur de tension est utilisé, ainsi qu'un amplificateur de puissance, afin d'obtenir un signal d'entrée le plus propre possible (Figure 32). Une résistance réglable est également intégrée, en série de l'amplificateur, afin d'atténuer les bruits électromagnétiques transmis.

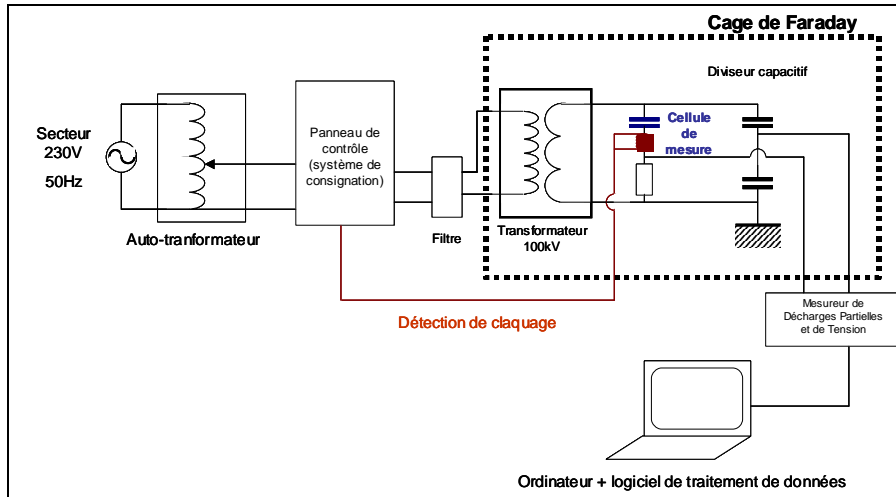


Figure 31 : Première version du circuit électrique, alimentation par secteur et auto-transformateur

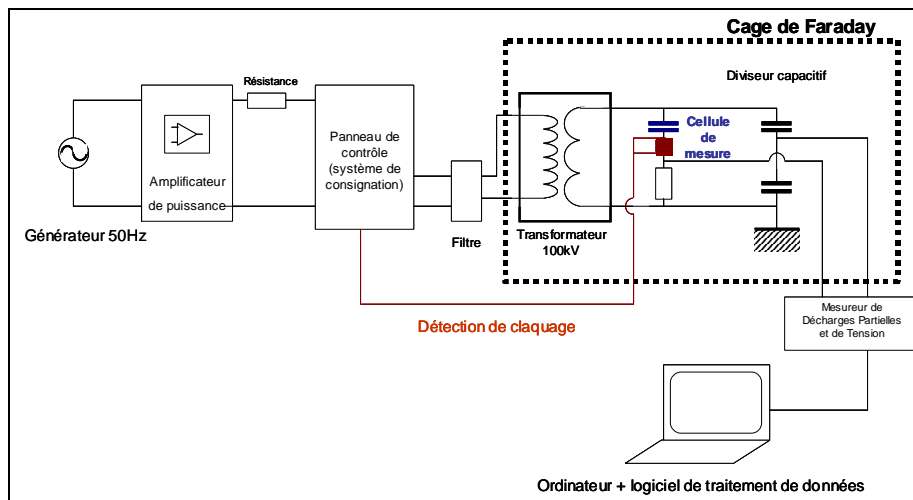


Figure 32 : Version améliorée du circuit électrique, avec générateur de puissance, amplificateur et résistance

La tension alternative de fréquence 50 Hz est produite au moyen d'un générateur *TOE 7404* commercialisé par TCELLNER. Le signal est ensuite amplifié au moyen d'un amplificateur *Palladium 2000 Vintage*, commercialisé par DAP Audio. Avant d'atteindre le transformateur, le signal est filtré à l'aide d'un filtre *Schaffner FN 660-16/06 50-60Hz*. Le transformateur *Hæfely Trench PZT 100-0.1* transforme alors la basse tension en haute tension. La tension est contrôlée par un diviseur capacitif. La mesure des décharges partielles se fait au moyen d'un appareil *ICMsystem*, commercialisé par *Power Diagnostix*.

Un claquage de l'isolation serait susceptible de provoquer un endommagement de l'appareil de mesure. Bien qu'il ne soit pas prévu de mesurer les décharges partielles jusqu'à ce niveau, un système de détection de claquage est placé par précaution en série avec la cellule : si une surintensité venait à apparaître, une sécurité se déclencherait, coupant immédiatement l'alimentation du transformateur.

Toute la partie du circuit sous haute tension est placée à l'intérieur d'une cage de Faraday, afin de protéger l'opérateur, mais aussi afin de limiter les perturbations électromagnétiques extérieures susceptibles de perturber les mesures.

3-4-4-2 Arrivée haute tension

Dans un premier temps, l'arrivée haute tension se fait au moyen d'un câble fin à gaine silicone. Cependant, des signaux parasites sont mesurés, le câble est donc remplacé par un câble à large section formé d'une tresse métallique enveloppant un tube de polyéthylène. Les extrémités sont usinées dans du laiton : d'une part une pièce cylindrique destinée à s'emboîter dans le transformateur, de l'autre une fiche banane permettant la connexion avec la cellule (Figure 33).

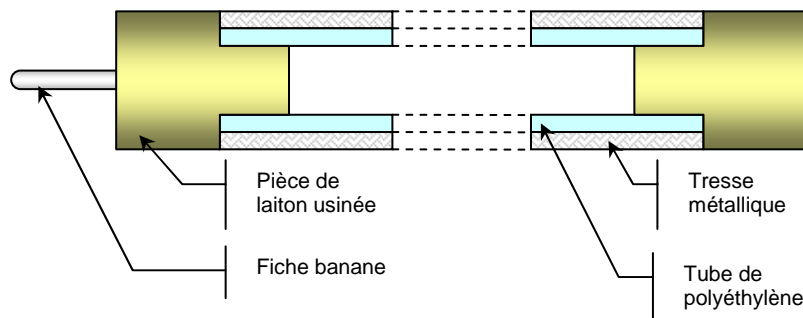


Figure 33 : Câble permettant d'amener la haute tension à la cellule de mesure

3-4-4-3 Choix du déflecteur en entrée de la cellule

Afin d'éviter un renforcement du champ électrique au niveau de l'arrivée haute tension, différentes géométries de déflecteurs sont considérées : un sphéroïde de 60 mm de diamètre, un autre de 120 mm de diamètre, et enfin un double tore recouvrant toute la partie haute de la cellule (Figure 34). Cette dernière a pour but d'atténuer le champ électrique sur les points triples et les parties anguleuses présents dans la partie haute de la cellule.

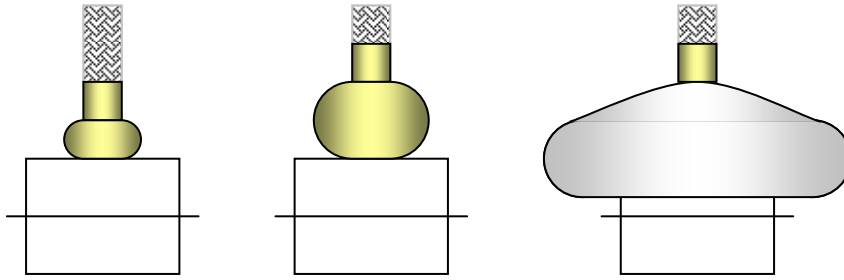


Figure 34 : Différentes géométries de déflecteurs considérées en entrée de cellule

Les deux déflecteurs sphéroïdes donnent des résultats semblables. Avec le troisième système, des décharges apparaissent un peu plus tôt (-1kV), dans le doute, ce système est écarté. Pour le reste des essais, on conservera le petit déflecteur, plus facile d'utilisation.

3-4-4-4 Choix du déflecteur en sortie de la cellule

Un déflecteur est également placé en sortie de la cellule, il s'agit d'un tore plein de 60 mm de diamètre. Cette pièce de la cellule a également pour objet d'assurer le serrage de l'électrode inférieure lors du montage de la cellule. Afin de minimiser les risques de décharges partielles parasites, une rondelle de laiton de 1 mm d'épaisseur est placée entre la cellule et le déflecteur afin d'être sûr que le point triple air/Téflon/laiton soit écranté par le déflecteur. Enfin, le branchement de sortie se fait au moyen d'un simple câble à gaine polyéthylène. Afin d'éloigner le plus possible celui-ci du haut de la cellule (haute tension), un barreau de laiton de 15 mm de diamètre et 200 mm de longueur est rajouté (Figure 35). Ce barreau permet d'éloigner au maximum le câble électrique flexible de sortie de l'entrée de la cellule.

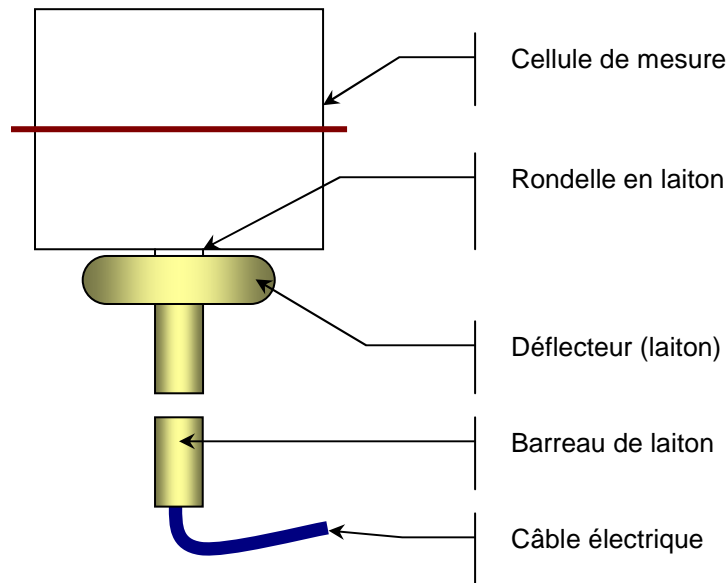


Figure 35 : Configuration côté masse de la cellule de mesure de Décharges Partielles

3.4.5 Validation du circuit et de la cellule

Seules les décharges partielles se produisant dans l'échantillon revêtent un intérêt pour cette étude. Cependant, plusieurs phénomènes de décharges sont susceptibles de parasiter la mesure. Ces décharges peuvent prendre place à divers endroits du circuit, ou au niveau de certaines interfaces de la cellule. La forme de la cellule, l'utilisation de sphères de laiton destinées à faire écran aux points triples, l'utilisation d'un câble d'arrivée de haute tension à large diamètre, ont pour objectifs de diminuer tous ces effets.

Il convient cependant de valider le circuit électrique, ainsi que la cellule, « à vide ». Tout d'abord, une capacité de référence, de 100 pF supportant 100 kV \sim est mise à la place de la cellule. Cette capacité ne présentant pas de décharges partielles, si certaines étaient mesurées, elles proviendraient du circuit. Il est possible de monter jusqu'à 20 kV tout en conservant un bruit de fond acceptable.

Dans un second temps, la cellule est montée avec, à la place de l'échantillon, une plaque de plexiglas, aux dimensions d'un échantillon, et dont la surface est poncée de la même manière que les échantillons. Les bords de cette référence plexiglas sont vernis. Il est possible de monter à 18 kV sans que ne soient observées de décharges partielles.

La cellule de mesure et le circuit électrique sont ainsi validés pour des tensions jusqu'à 18 kV. Le bruit de fond mesuré est de l'ordre de 0,3 pC.

3.4.6 Réalisation des mesures

Les mesures sont enregistrées pendant des paliers de tension de 100 s. Entre chaque palier, l'enregistrement des décharges cesse pendant 20 s, le temps de régler la tension suivante. Le « temps mort » appliqué à chaque décharge est de 15 μ s pour éviter les superpositions de décharges. Afin d'éliminer le bruit de fond, la limite basse de détection est réglée à 2% de la valeur maximale d'échelle. L'appareil est calibré au moyen d'un calibrateur numérique de 10 pC.

Résultats Expérimentaux

1. Essais préliminaires, mise en place des protocoles

1.1 Échantillonnage

1.1.1 Prétraitement des échantillons

Les barres d'échantillons fournies ont subi une cuisson lors de leur fabrication, cependant les degrés de réticulation des échantillons provenant de différents lots de barres sont variables. Il est donc nécessaire d'appliquer aux échantillons une post-cuisson, destinée à réticuler la résine jusqu'à un maximum, afin de rendre homogène les degrés de réticulation.

Il est donc nécessaire de déterminer le temps et la température de ce traitement. La température doit être suffisante pour permettre les réactions de réticulation, elle doit donc être supérieure à la température de transition vitreuse du matériau. Elle ne doit cependant pas être trop élevée, afin de ne pas dégrader le matériau. Le temps de traitement doit être suffisant pour stabiliser la température de transition vitreuse du matériau, mais suffisamment court pour ne pas être contraignant, ni n'engendrer de dégradation.

Les échantillons ayant été découpés au moyen d'une scie diamantée refroidie sous eau, il est nécessaire de les sécher. Ce séchage pourra intervenir en même temps que le prétraitement. Il n'a pas été choisi de réaliser un séchage sous vide, afin d'éviter d'extraire du matériau non encore post-réticulé des espèces mobiles, telles que d'éventuels stabilisants. Il est cependant nécessaire de sécher les échantillons afin d'écarter tous risques d'hydrolyse de la résine.

1-1-1-1 Séchage des échantillons

Il a été décidé de réaliser ce séchage en deux étapes : la première est réalisée à une température inférieure à la température de transition vitreuse afin de bien la distinguer de l'étape de post-réticulation. Cette étape a surtout pour but d'éliminer l'eau en surface de l'échantillon. Cependant, la température choisie (50°C) est insuffisante pour éliminer toute l'eau à l'intérieur de l'échantillon. En effet, l'air ambiant à 20°C et 50% d'humidité relative chauffé à 50°C, contient encore 10% d'humidité relative (diagramme de l'air humide). En prenant la loi de Henry comme ordre de grandeur, la teneur en eau dans la résine serait donc encore à 10% de sa valeur à saturation à 50°C. Le reste du séchage sera effectué à la température de post-cuisson (qui dépendra de la température de transition vitreuse du matériau). Les premiers essais ont été menés sur le matériau HC-Tape. La température de la phase de post-cuisson est choisie égale à 120°C car à mi-chemin entre la température de transition vitreuse avant prétraitement (85°C) et la température de classe thermique (155°C).

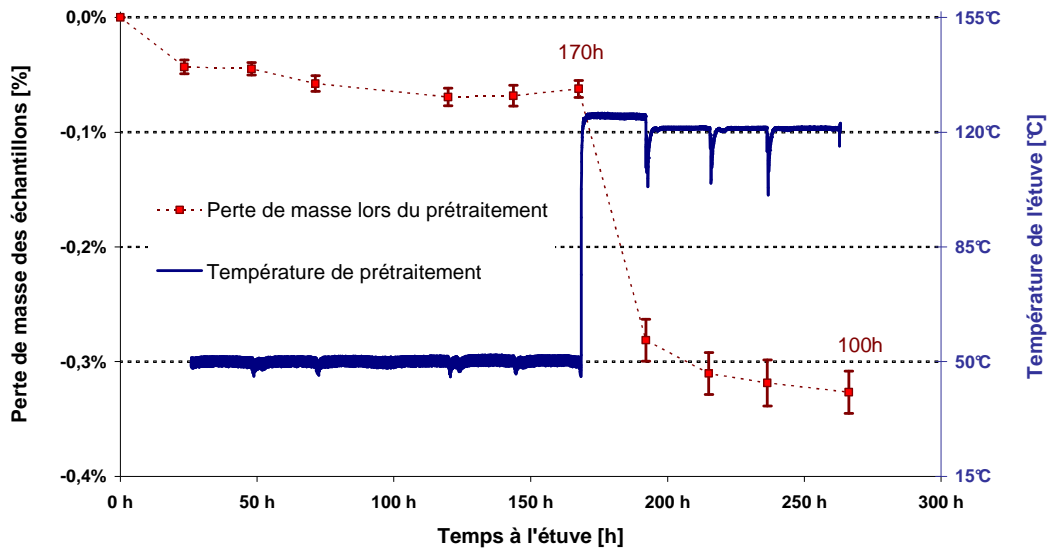


Figure 36 : Suivi de la masse des échantillons au cours de leur prétraitement

La masse des échantillons se stabilise après une cinquantaine d'heure à 50°C (Figure 36), ce qui correspond au départ de l'eau en surface de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est placé à 120°C, sa masse chute de près de 0,2%, ce qui pourrait correspondre à l'eau qui aurait diffusée dans le matériau. Certains volatils sont également susceptibles d'être éliminés à ce moment, mais de toute façon en moindre mesure que si le séchage avait été fait sous vide. Après une centaine d'heures à 120°C, la masse de l'échantillon est stable et celui-ci sera considéré comme sec.

1-1-1-2 Post-réticulation des échantillons

La post-réticulation de la résine est suivie à travers la mesure de sa température de transition vitreuse T_g , mesurée par DMA et assimilée au pic de $\text{Tan } \delta$, au fur et à mesure du prétraitement. (Figure 37). Les températures de prétraitement ont été fixées à 120°C, 130°C et 160°C respectivement pour les trois matériaux Classe F, HC-Tape et Classe H.

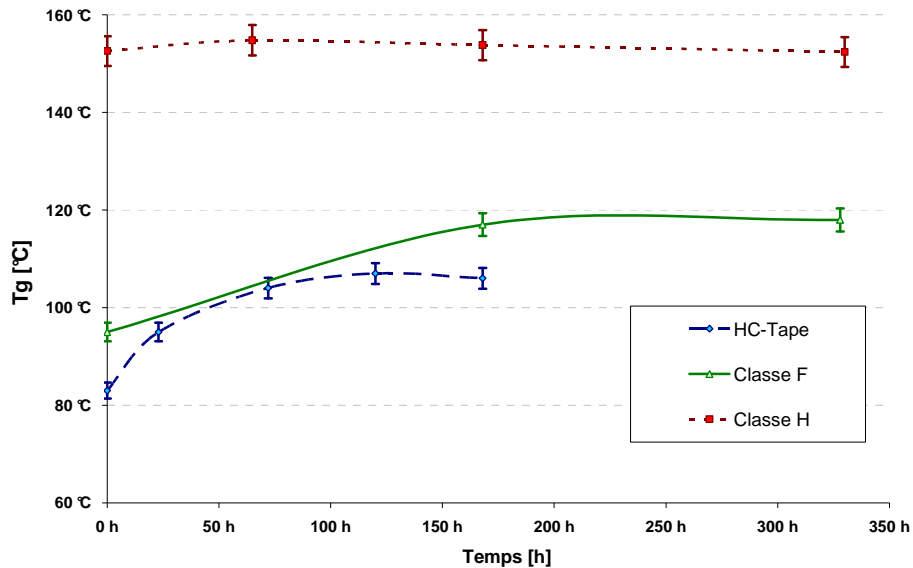


Figure 37 : Evolution de la température de transition vitreuse des différents matériaux étudiés au cours de leurs prétraitements.

Le matériau Classe H possède une température de transition vitreuse très supérieure à celle des deux autres matériaux et il présente une faible évolution de sa Tg au cours du prétraitement. Sans doute sa réticulation initiale avait-elle été plus complète lors de la fabrication des barres. Cependant, il a été choisi de ne pas réaliser ce prétraitement à une température trop proche de 180°C, afin d'éviter une dégradation de la résine. Dans le cas du Matériau de Classe F, il manque une mesure intermédiaire vers 120 h, de ce fait le temps de prétraitement est porté à 150h pour ce matériau. Pour les deux autres matériaux, le temps de prétraitement est fixé à 120 h.

Les températures de transition vitreuse des trois matériaux utilisés sont récapitulées dans le Tableau 9:

Tableau 9 : températures de transition vitreuse Tg des trois matériaux utilisés, évaluées par DMA au maximum de la Tan δ

Matériau	Classe F	HC-tape	Classe H
Température de Transition vitreuse	114 ± 2°C	110 ± 2°C	150 ± 2°C

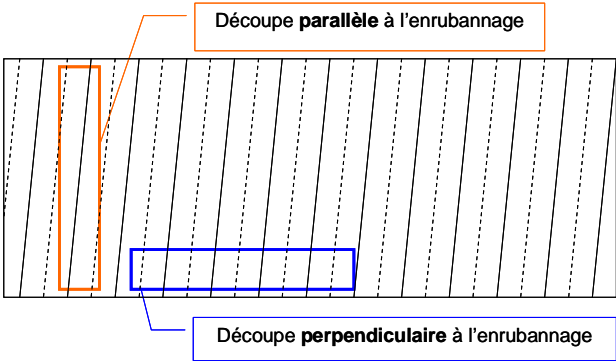
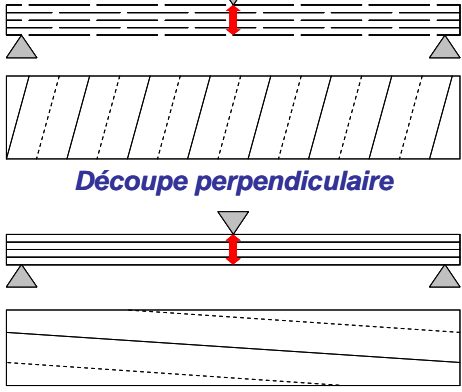
1.1.2 Influence du sens de découpe des échantillons de DMA

Il existe deux possibilités de découper les échantillons de DMA. La barre d'isolant présente une anisotropie liée au sens de l'enrubannage. Les échantillons peuvent ainsi être découpés dans le sens de cet enrubannage,

ou perpendiculairement à celui-ci. La question se pose alors de savoir si ce sens de découpe aura des répercussions sur l'analyse elle-même.

Deux lots de six échantillons de matériau HC-Tape sont découpés, chaque lot correspondant à un sens de découpe. Les échantillons sont post-cuits et analysés par DMA (RSA III).

Tableau 10 : Modes de découpe possible pour la préparation des échantillons de DMA

	
<p><i>Sens de découpe possibles</i></p>	<p><i>Représentation schématique des deux types d'échantillons soumis à une sollicitation en flexion trois points (DMA)</i></p>

Le sens de découpe n'a pas de réel effet sur la température de transition vitreuse du matériau (Tableau 11). Celle-ci dépend en effet de la capacité des chaînes polymères à se mouvoir les unes par rapport aux autres. Le renfort, quel que soit son orientation, n'a pas lieu de modifier ces mouvements, car il intervient à une échelle macroscopique, quand les mouvements considérés sont à une échelle bien plus petite.

Tableau 11 : Température de transition vitreuse en fonction du sens de découpe des échantillons

	Tg	Écart-Type
Découpe parallèle à l'enrubannage	102,8°C	1,9°C
Découpe perpendiculaire à l'enrubannage	103,7°C	2,2°C

En revanche, un effet est visible sur la mesure du module d'Young : dans le cas d'une découpe dans le sens perpendiculaire à l'enrubannage, le module tend à diminuer constamment dans la gamme de température correspondant au plateau vitreux ($T < T_g$), alors que dans le cas d'une découpe parallèle, le plateau vitreux est bien défini (Figure 38).

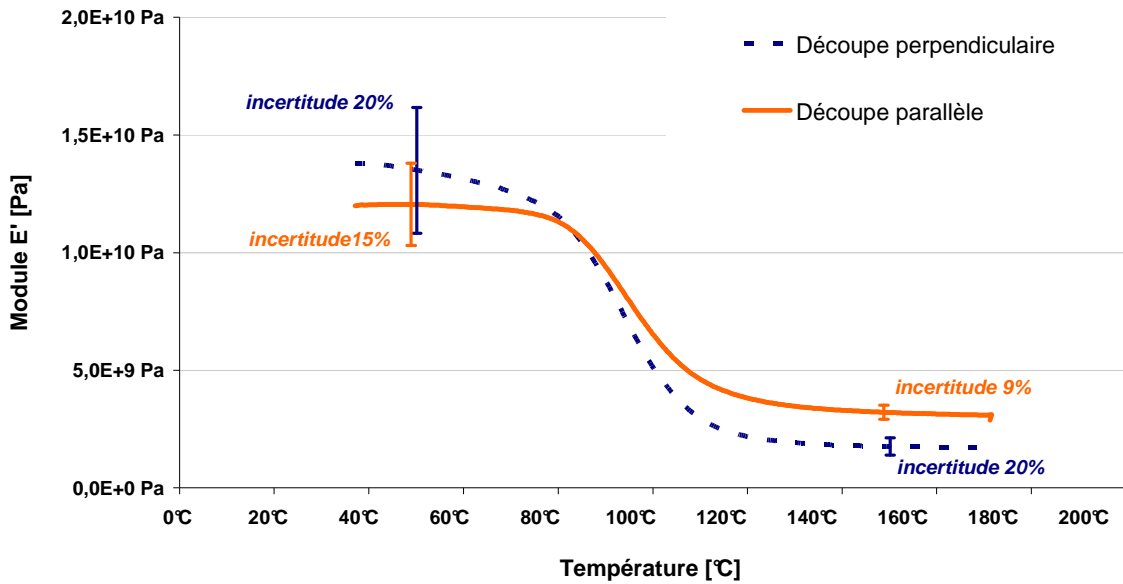


Figure 38 : Influence du sens de découpe de l'échantillon sur la mesure du Module d'Young par DMA

Cet effet pourrait être dû à une dégradation du matériau sous l'effet de l'analyse. Le matériau vitreux est plus sensible à la fissuration et l'orientation du tissu de verre n'offre pas de renfort face aux forces exercées dans ce cas. Il est possible que de petites fissures apparaissent localement, entre les différents rubans, conduisant à une diminution du module d'Young. Les plateaux caoutchoutiques ($T > T_g$) sont bien définis dans les deux cas, ce qui suggère qu'à ces températures, le matériau peut se déformer sans se dégrader. Cependant, le module des échantillons découpés perpendiculairement à l'enrubannage se trouve clairement inférieur à celui des autres échantillons. Ceci conforte l'idée d'une dégradation de l'échantillon au cours de l'analyse dans le domaine vitreux. De plus, l'incertitude sur les mesures réalisées sur les échantillons découpés perpendiculairement à l'enrubannage est plus forte que dans l'autre cas.

Pour ces différentes raisons, le choix du sens de découpe des échantillons de DMA se porte sur une découpe parallèle à l'enrubannage.

1.2 Importance du renouvellement de l'oxygène dans les enceintes

Le système d'enceintes fermées présente des limites qui peuvent être illustrées par l'expérience suivante. Lors du vieillissement du matériau de classe H, quatre prélèvements étaient planifiés pour sept temps de vieillissement, comme présenté Figure 39. Entre le lancement du vieillissement et le premier prélèvement, il s'écoule près de 1000 h. Lors de ce premier prélèvement, une seconde série d'échantillons est placée dans l'enceinte de vieillissement. Ainsi les échantillons placés en premier dans l'enceinte (le 18/12/2007) seront

soumis aux plus longs temps de vieillissement (> 900 h) et les échantillons placés dans un second temps (le 28/01/2008) seront les échantillons soumis aux temps les plus courts de vieillissement (< 900 h).

L'étanchéité des enceintes étant bonne, la pression reste constante et l'atmosphère n'y est renouvelée qu'au moment des prélèvements.

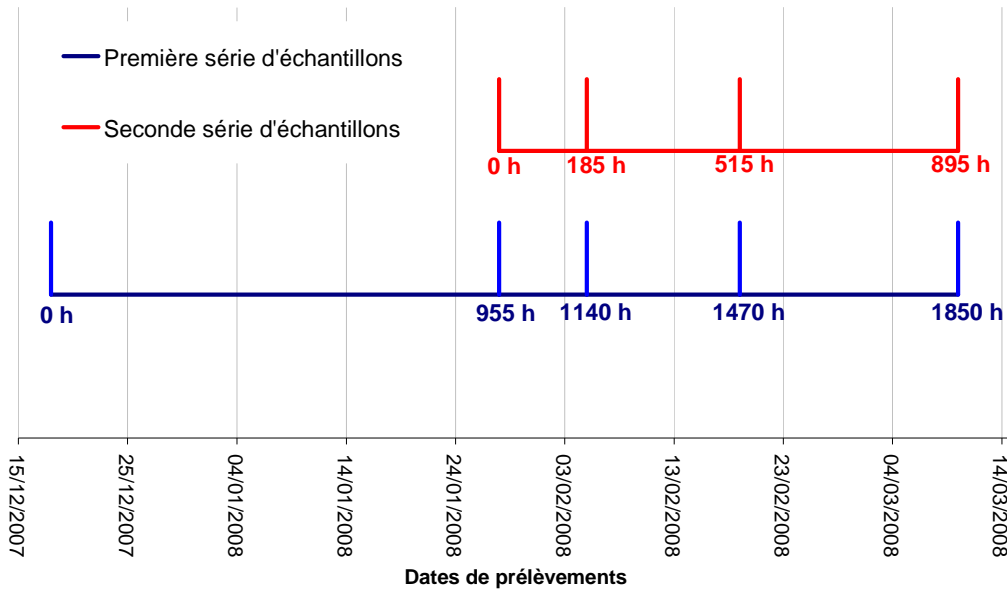


Figure 39 : Vieillissement du matériau de Classe H - planning des entrées et sortie d'échantillons.

Lorsque les résultats sont représentés sous forme graphique (Figure 40), il en ressort un important décrochement entre la première et la seconde série d'échantillons. Les deux séries d'échantillons proviennent pourtant du même lot de barre d'isolation et ont été prétraités de la même manière. Cependant, en considérant les évolutions des propriétés entre les deux séries d'échantillons, il semble que le vieillissement des échantillons placés en premier dans l'étuve ne se soit pas produit de la même manière.

Cet effet provient probablement du non renouvellement de l'atmosphère de vieillissement. Pendant près de 1000 h, les 21 échantillons de la première série ont été placés dans un volume clos. Il est alors probable que l'oxygène a été consommé en quantité suffisamment significative pour que sa pression partielle diminue. Le dégagement des produits d'oxydation expliquerait que la pression totale se soit sensiblement maintenue. Il n'a, en effet, pas été nécessaire de réaliser d'intervention importante pour maintenir la pression dans les enceintes. La diminution de la pression partielle d'oxygène atténue la cinétique d'oxydation et donc la perte de masse.

Ceci a sans doute été d'autant plus marqué que la température de vieillissement du matériau de Classe H est de 180°C contre 155°C pour les deux autres matériaux. La pression de l'enceinte étant la même, la quantité d'oxygène disponible est inférieure (d'environ 5% en appliquant la loi des gaz parfaits).

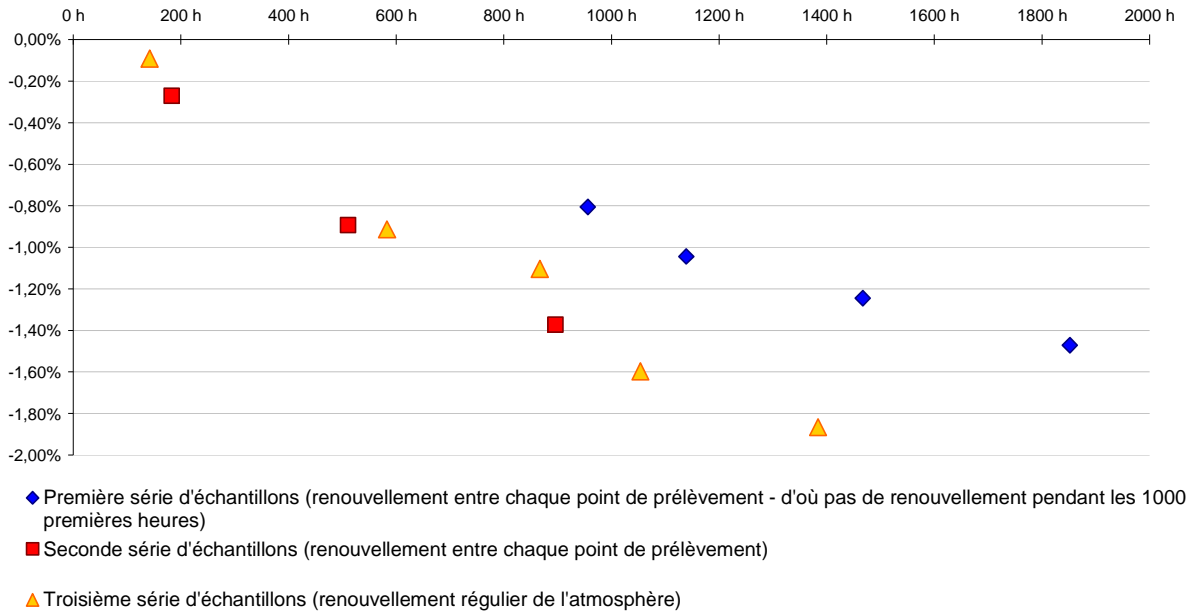


Figure 40 : Effet d'un vieillissement sans renouvellement de l'oxygène des enceintes : comparaison entre un vieillissement sans renouvellement et un vieillissement avec renouvellement régulier (hebdomadaire)

2. Influence des cycles de températures

2.1 Evolution de la masse des échantillons

Les profils de vieillissement, suivis à travers l'évolution des masses des échantillons, sont similaires pour des vieillissements cycliques et isothermes (Figure 41). Dans les deux cas, les masses des échantillons augmentent dans un premier temps, avant de diminuer.

Les profils sont très similaires. Il est alors possible de se demander si seul le temps passé à 180°C jouerait un rôle significatif dans le vieillissement observé. Pour un même temps, sous un vieillissement isotherme, les échantillons restent 4,5 fois plus longtemps à 180°C que dans le cas d'un vieillissement cyclique. Si ce facteur 4,5 est appliqué aux mesures de la masse sous vieillissement cyclique, la courbe recalculée s'approche fortement de la courbe obtenue en vieillissement cyclique (Figure 41).

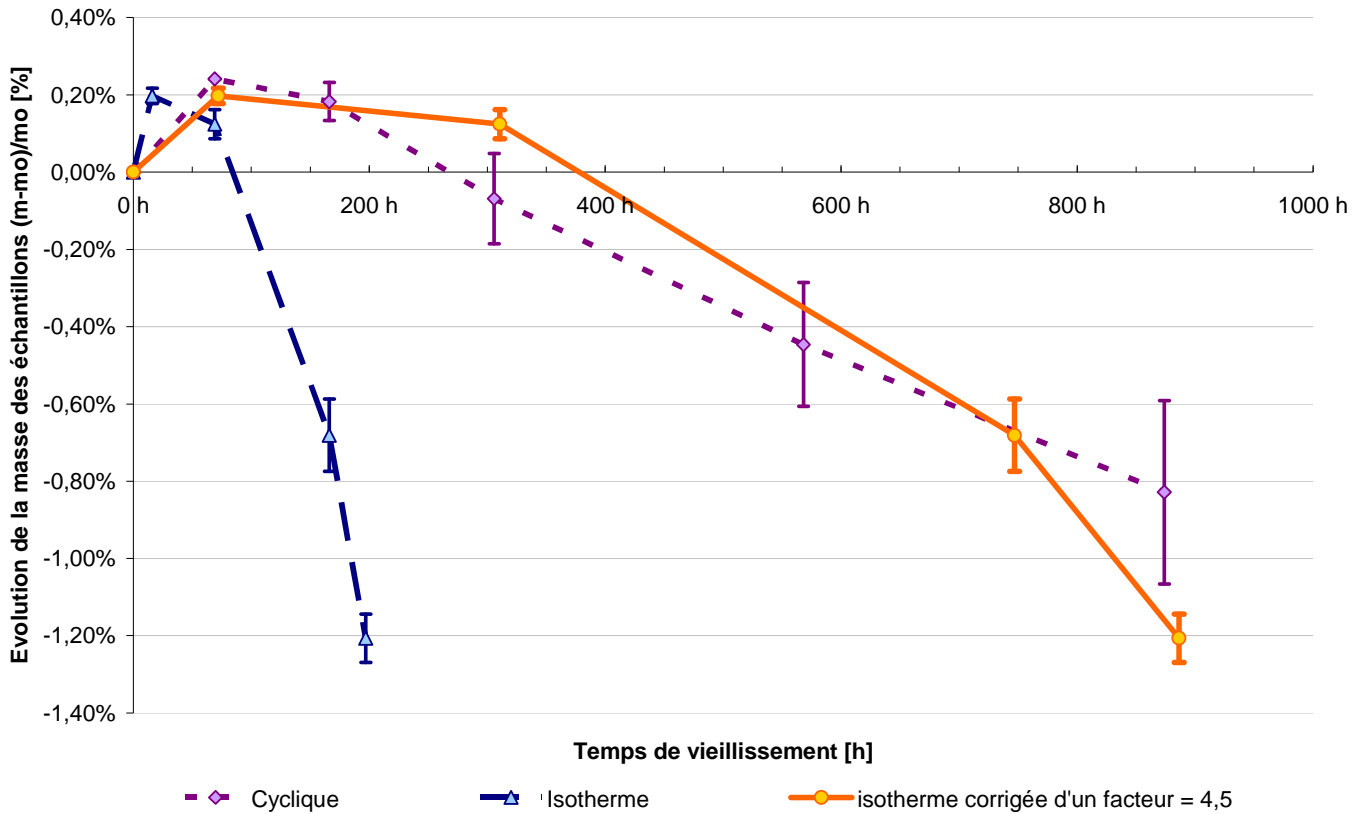


Figure 41 : Evolution de la masse des échantillons de matériau HC-Tape pour analyse DMA au cours d'un vieillissement isotherme à 180°C et d'un vieillissement cyclique avec des paliers de 80min à 180°C. Pression d'O₂ 2,3 bars.

2.2 Mesures de DMA

Les essais sous cycles de températures ont été suivis par DMA. Cette méthode étant directement liée aux propriétés mécaniques du matériau, c'est elle qui est la plus susceptible de mettre en évidence d'éventuelles différences, liées à une décohésion des interfaces entre la matrice polymère et les renforts.

2-2-1-1 Mesure de la température de transition vitreuse

Là encore, seul un effet accélératif du vieillissement isotherme est observé (Figure 42). Cependant, la T_g est avant tout lié à la résine, et non au matériau dans son ensemble, il était donc peu probable de voir un quelconque effet des cycles de température sur la T_g. Il n'est cependant pas observé de phénomènes de fissuration en cours d'analyse dans un cas où dans l'autre (comme cela sera le cas sur les échantillons les plus vieillis de matériau de classe H).

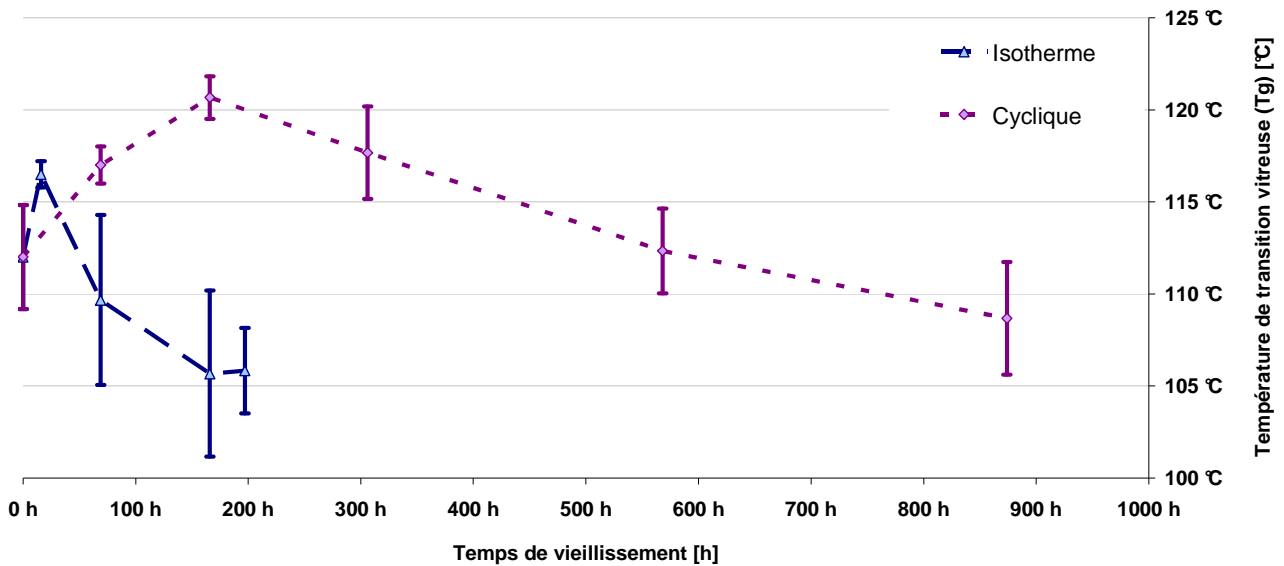


Figure 42 : Evolution de la température de transition vitreuse du matériau HC-Tape au cours d'un vieillissement isotherme à 180°C et cyclique avec des paliers de 80min à 180°C sous 2,3 bars d'O₂ à 180°C

2-2-1-2 Mesure du module d'Young dans le domaine caoutchoutique

Contrairement à la Tg, le module est lié au matériau dans son ensemble (résine + renfort). Si un quelconque effet des cycles de températures est visible, il devrait l'être au travers de l'évolution du module d'Young au cours du vieillissement. On considère la valeur du module dans le plateau caoutchoutique, c'est-à-dire à des températures supérieures à la Tg. Dans le cas du HC-Tape, la température considérée est 150°C, soit 30 à 40 K au-dessus de la Tg (Figure 43).

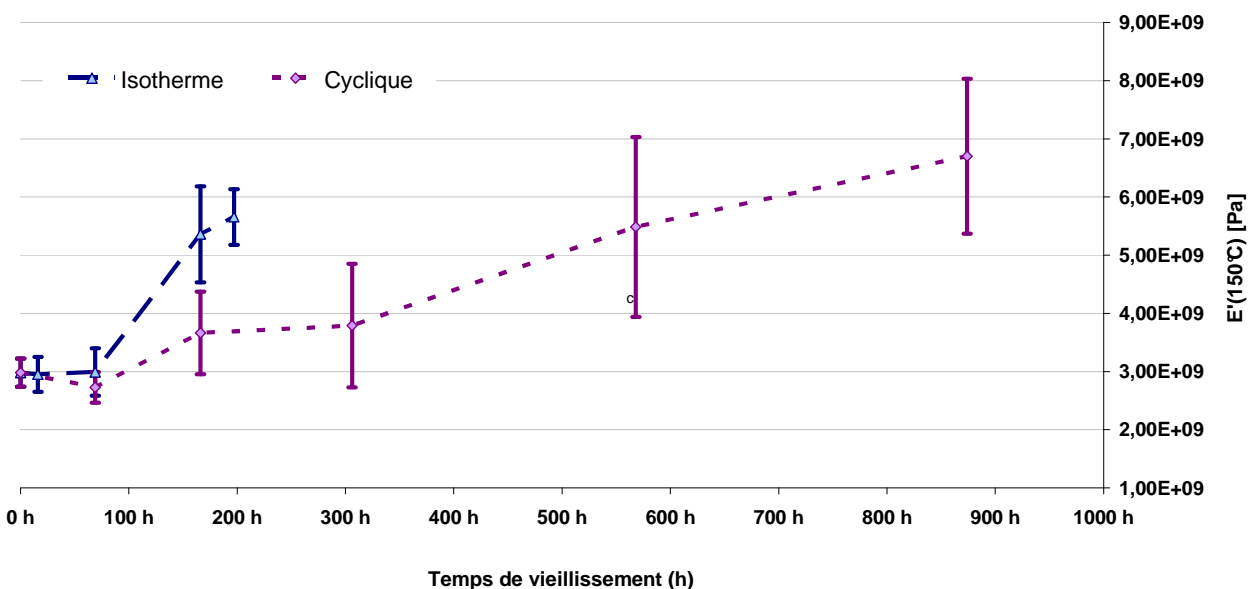


Figure 43 : Evolution de la valeur du Module d'Young dans le domaine caoutchoutique à 150°C du matériau HC-Tape au cours d'un vieillissement isotherme à 180°C et cyclique avec des paliers de 80min à 180°C sous 2,3 bars d'O₂ à 180°C

2.3 Mesures de spectroscopie diélectrique

La permittivité réelle du matériau n'évolue quasiment pas dans le temps de vieillissement considéré. La permittivité imaginaire (pertes) augmente légèrement avec le vieillissement.

Il n'est pas noté d'effets particuliers des cycles de température. Il n'est en particulier pas noté d'effet aux basses fréquences, dans le domaine des polarisations interfaciales. Dans le cas où les cycles de température auraient engendré des délaminations, et donc, des interfaces, l'accumulation de charges à ces interfaces aurait dû être visible.

Il est cependant à noter que la dispersion sur les mesures croît de manière importante lorsque la fréquence de mesure diminue.

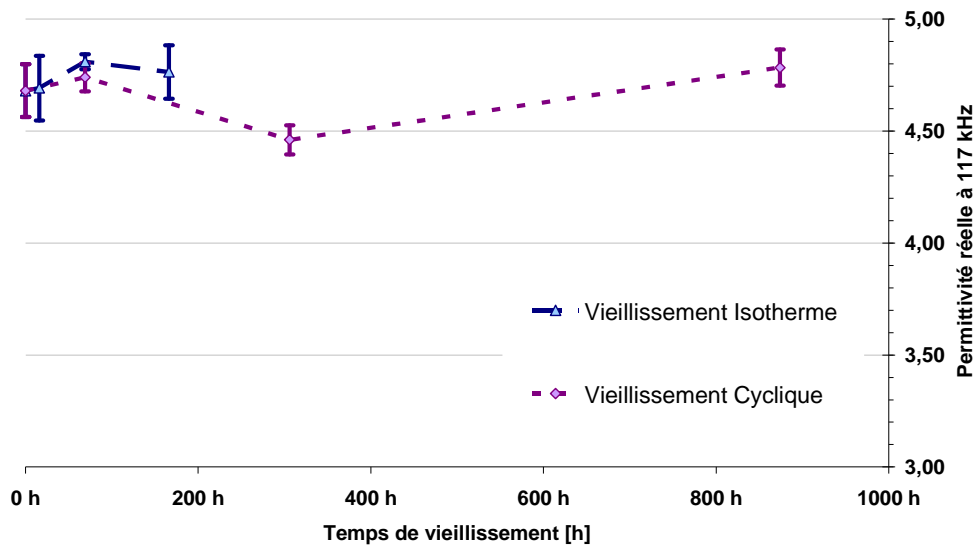


Figure 44 : HC-Tape : influence des cycles de température sur l'évolution de la permittivité réelle (ϵ') à haute fréquence (117 kHz)

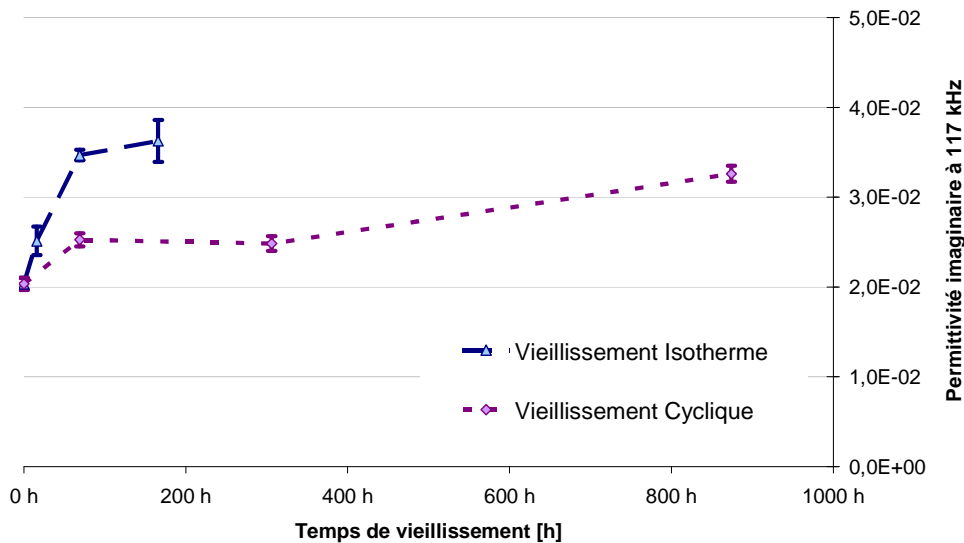


Figure 45 : HC-Tape : influence des cycles de température sur l'évolution de la permittivité imaginaire (ϵ'') à haute fréquence (117 kHz)

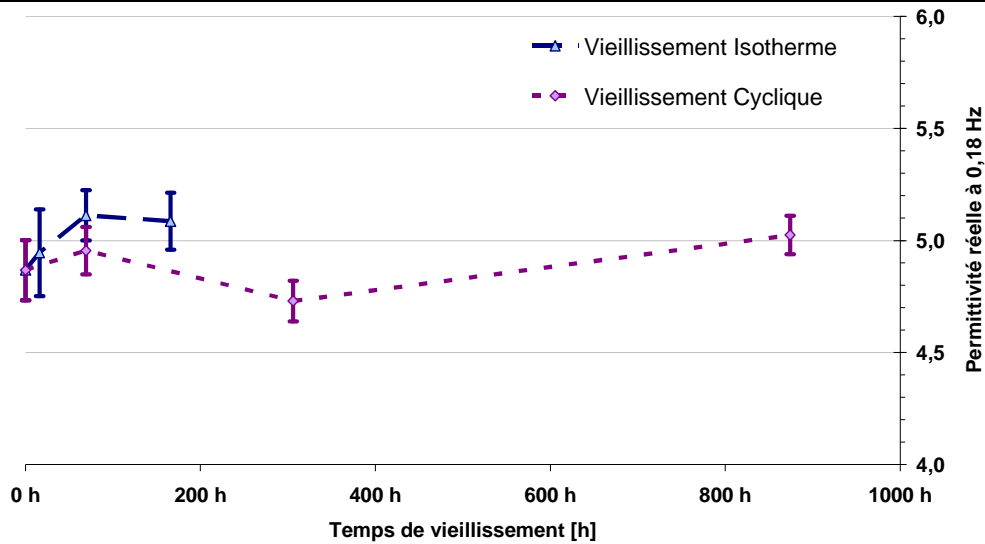


Figure 46 : HC-Tape : influence des cycles de température sur l'évolution de la permittivité réelle (ϵ') à basse fréquence (0,18 Hz)

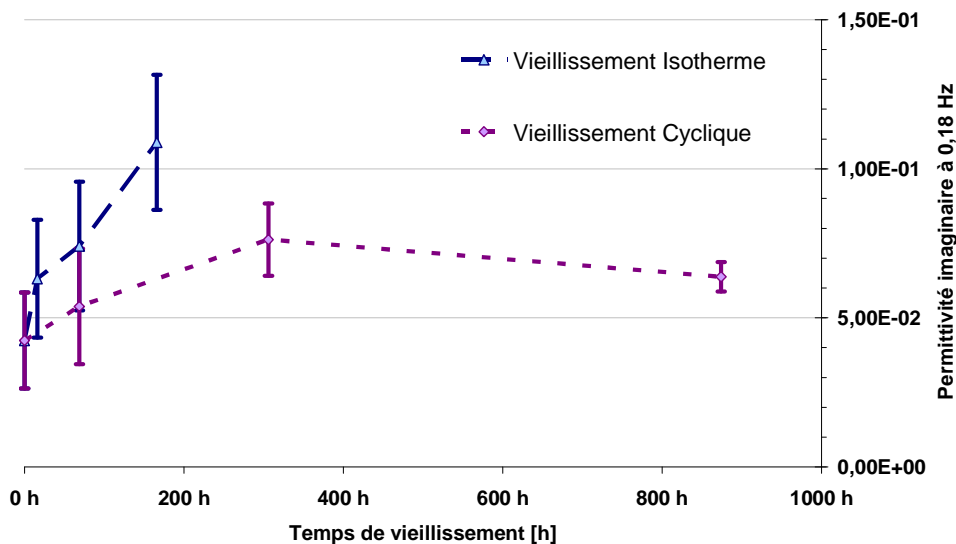


Figure 47 : HC-Tape : influence des cycles de température sur l'évolution de la permittivité imaginaire (ϵ'') à basse fréquence (0,18 Hz)

2.4 Synthèse

Au vu de ces résultats, l'intérêt d'un vieillissement sous cycle de température semble limité, car ces cycles augmentent la durée du vieillissement mais n'apportent pas de phénomènes supplémentaires. En effet, il n'a pas été observé d'effets plus contraignants pour le matériau lors du vieillissement cycliques.

Il n'a en particulier pas été observé d'effet sur les valeurs de module d'Young. Même si la dispersion sur ces mesures est importante, il est possible de se rendre compte d'un effet accélératif du vieillissement

isotherme. Aucun effondrement du module n'est observé lors du vieillissement cyclique, la densité du réseau polymère augmente constamment quel que soit le mode de vieillissement.

De même il n'a pas été observé, par spectroscopie diélectrique, d'effets particuliers de polarisation interfaciale des échantillons vieillis sous cycles de température.

Tout ceci ne suggère pas de fragilisation particulière du matériau au cours d'un vieillissement cyclique. De ce fait, le mode de vieillissement isotherme sera retenu pour toute la suite de l'étude, en raison du gain de temps qu'il représente pour les essais.

3. Evolution de la masse des échantillons

3.1 Influence de la température de vieillissement

Le travail sous vieillissement isotherme a été justifié, reste à déterminer la température du vieillissement. Travailler au dessus de la température de classe thermique du matériau risque de mettre en jeu des réactions qui n'auraient pas pris place lors de son utilisation normale. Qui plus est, d'un point de vue pratique, le vieillissement à 180°C s'est presque révélé « trop » rapide, en raison du temps nécessaire au prélèvement des échantillons. En effet, prélever les échantillons dans les enceintes nécessitent une étape de refroidissement suffisamment lente pour ne pas contraindre les échantillons (vitesse inférieure à $-1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), le prélèvement en lui-même, c'est-à-dire l'ouverture des enceintes, le prélèvement puis la fermeture, dure environ 1h, la chauffe se fait également à une vitesse de $+1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ainsi prélever un échantillon demande entre 5 et 6 h, ce qui risque d'introduire des incertitudes non négligeables sur des temps de vieillissement très courts

Des essais sont donc menés sur le matériau HC-Tape, destinés à mettre en évidence l'influence de la température de vieillissement. Les températures considérées sont la température de classe du matériau (155°C), la température de la classe supérieure du matériau (180°C) et enfin la température de la classe inférieure du matériau (130°C).

Lorsque la température augmente la vitesse de dégradation augmente également (Figure 48). Les profils de vieillissement sont comparables. Si le vieillissement mené à 180°C est trop rapide, pour les raisons évoquées plus haut, le vieillissement à 130°C est trop lent, il n'est pas possible d'observer la diminution de masse des échantillons.

C'est pourquoi il a été décidé de mener les vieillissements à la température de classe thermique des matériaux étudiés. Cette température de travail offre le meilleur compromis entre précision et intérêt des mesures.

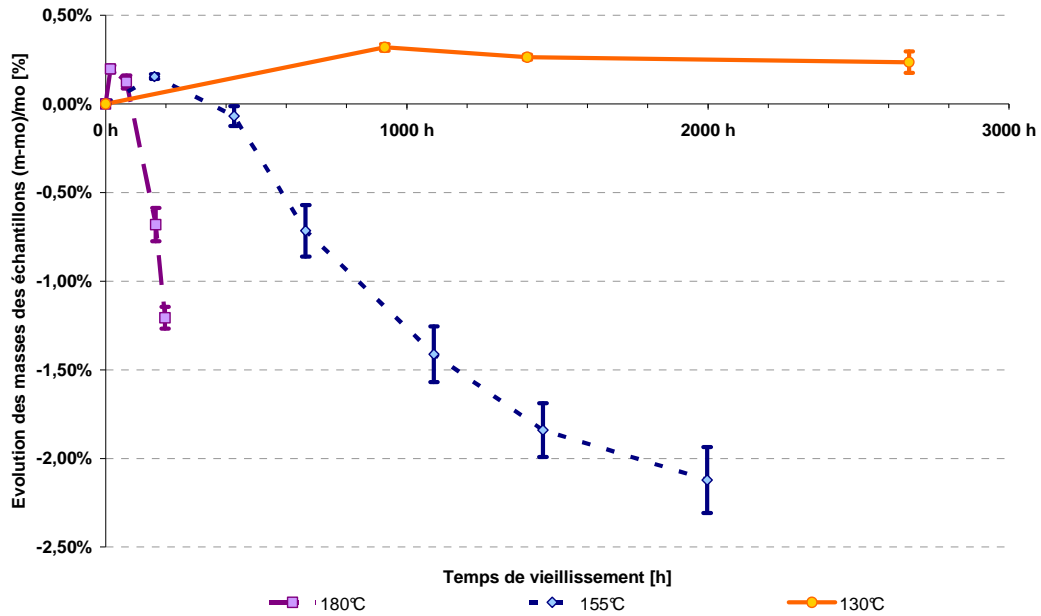


Figure 48 : Evolution de la masse des échantillons de matériau HC-Tape pour analyse DMA lors de vieillissements à différentes températures sous 2,3 bars d'O₂

3.2 Influence des dimensions des échantillons

Les dimensions des différents types d'échantillon ont été présentées au chapitre 2. Comme la masse de tous les échantillons a été suivie au cours du vieillissement, indifféremment de leurs géométries, il est possible d'étudier l'influence de leurs dimensions sur les phénomènes de perte de masse.

Les Figure 49, Figure 50 et Figure 51 présentent les évolutions des masses pour les différents types d'échantillons (non rapportées aux masses de résine) au cours du vieillissement.

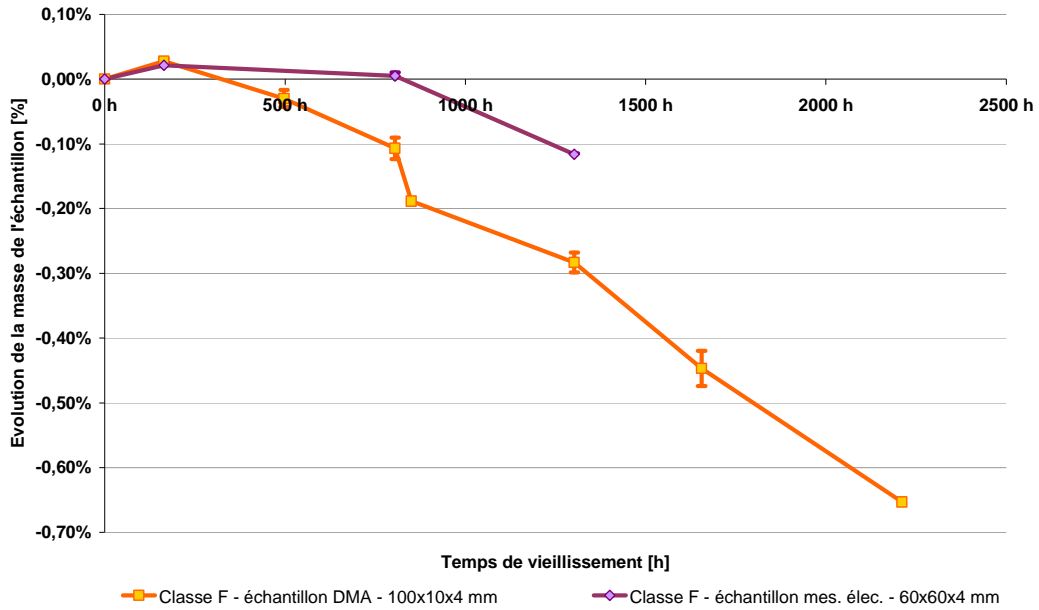


Figure 49 : Influence des dimensions des échantillons de Matériau Classe F sur leur perte de masse au cours du vieillissement. T=155°C. Pression d'O₂ 2,3 bars.

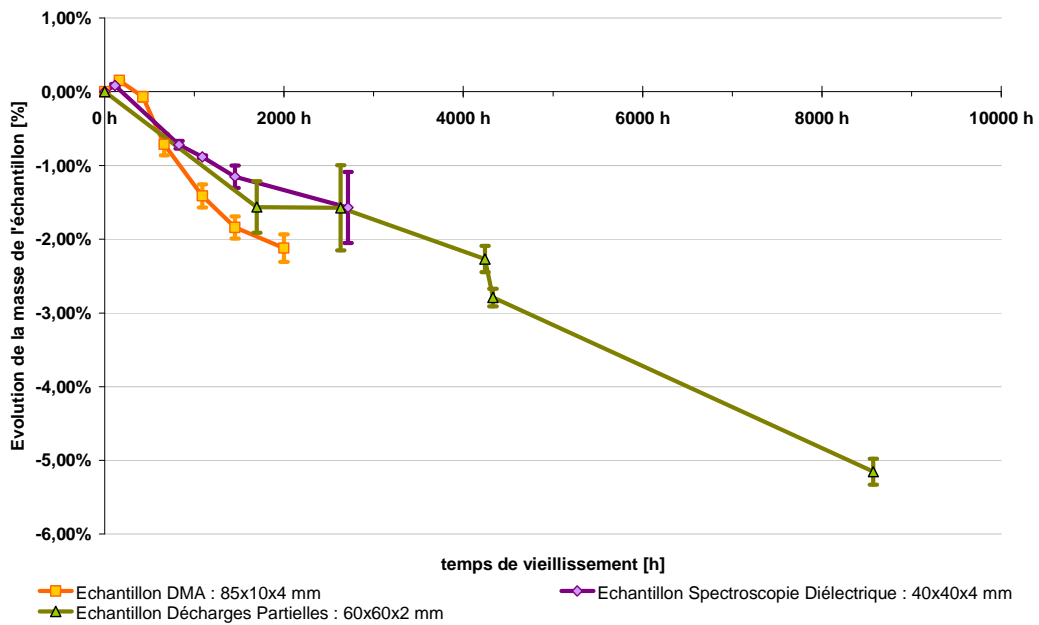


Figure 50 : Influence des dimensions des échantillons de Matériau HC-Tape sur leur perte de masse au cours du vieillissement. T=155°C. Pression d'O₂ 2,3 bars.

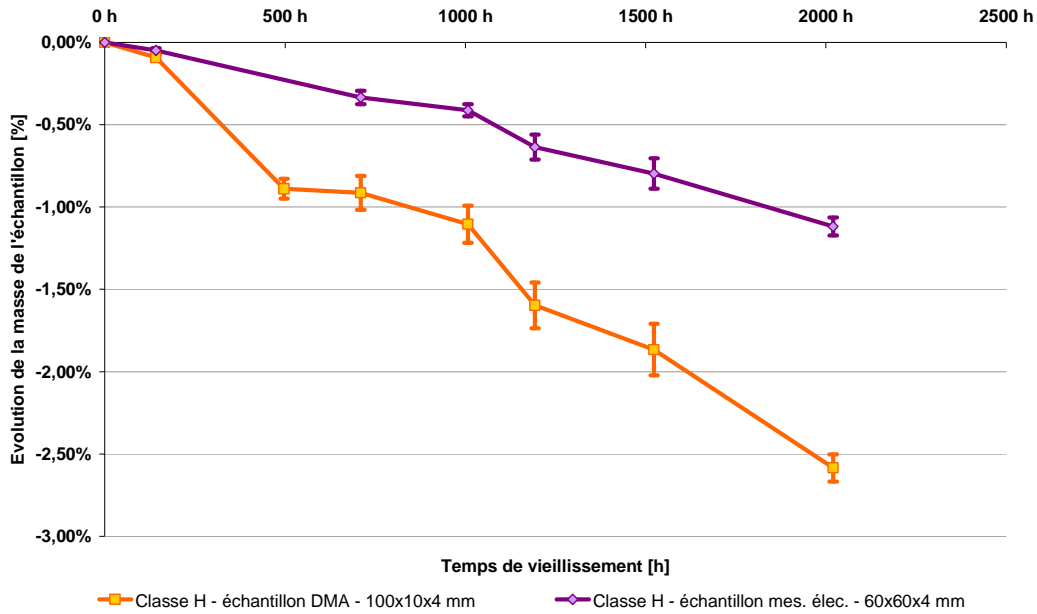


Figure 51 : Influence des dimensions des échantillons de Matériau Classe H sur leur perte de masse au cours du vieillissement. T=155°C. Pression d'O₂ 2,3 bars.

3.3 Influence de la pression

Les Figure 52, Figure 53 et Figure 54 présentent la comparaison des cinétiques de perte de masse de chacun de matériaux étudiés sous air à pression atmosphérique et sous une pression d'oxygène de 2,3 bars.

L'effet le plus notable du vieillissement sous pression d'oxygène est une prise de masse en début de vieillissement, observable sur le matériau HC-Tape. Cette prise de masse se retrouve dans une moindre mesure sur le matériau de Classe F, mais ne se retrouve pas sur le matériau de Classe H.

Lors du vieillissement sous pression atmosphérique, il est observé une perte de masse assez importante au début du vieillissement, puis une évolution quasi-linéaire ensuite.

Dans tous les cas, une linéarisation des cinétiques de perte de masse est observée après un temps plus ou moins long de vieillissement

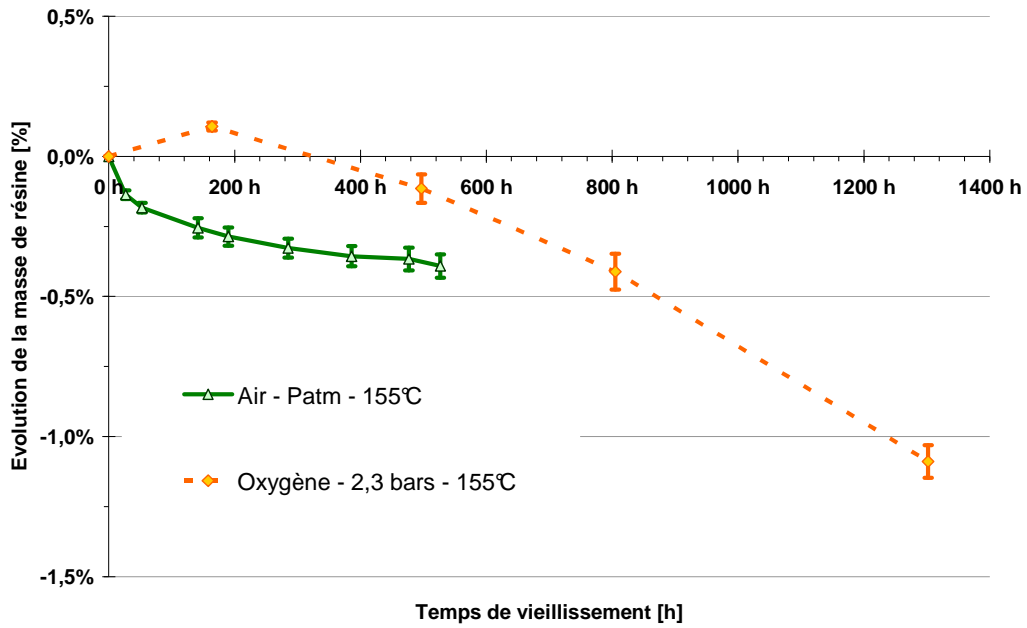


Figure 52 : Matériau de Classe F - Comparaison entre les évolutions de masse lors d'un vieillissement à 155°C sous air à pression atmosphérique et sous 2,3 bars d'oxygène

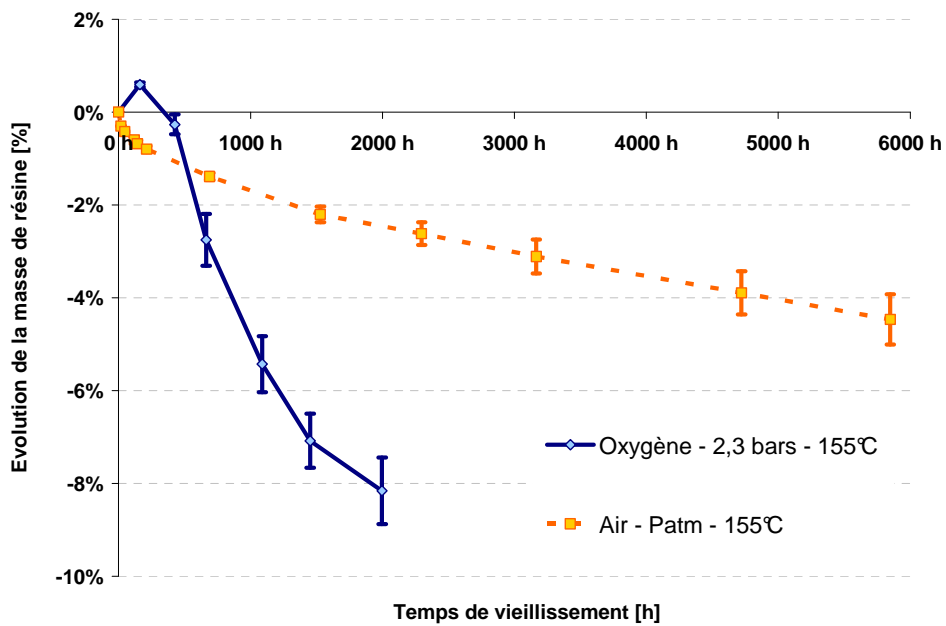


Figure 53 : Matériau HC-Tape - Comparaison entre les évolutions de masse lors d'un vieillissement à 155°C sous air à pression atmosphérique et sous 2,3 bars d'oxygène

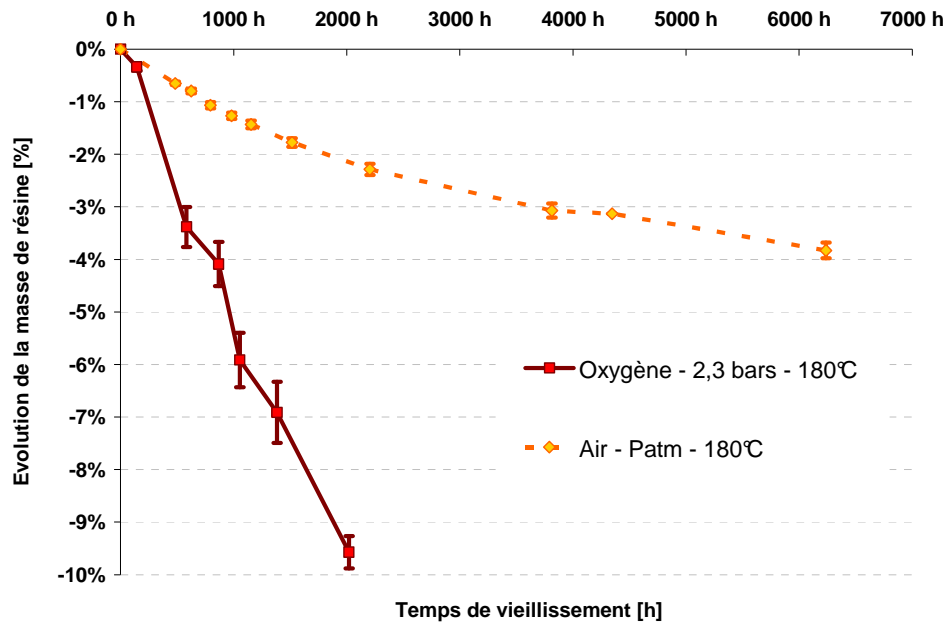


Figure 54 : Matériau de Classe H - Comparaison entre les évolutions de masse lors d'un vieillissement à 180°C sous air à pression atmosphérique et sous 2,3 bars d'oxygène

3.4 Comparaison des trois matériaux

3.4.1 Vieillissement artificiel sous pression

Les 3 matériaux sont soumis à un vieillissement artificiel à leurs températures de classe thermique (155°C pour le Classe F et le HC-Tape, 180°C pour le classe H). Les évolutions des masses de résine pour les trois matériaux sont représentées sur la Figure 55.

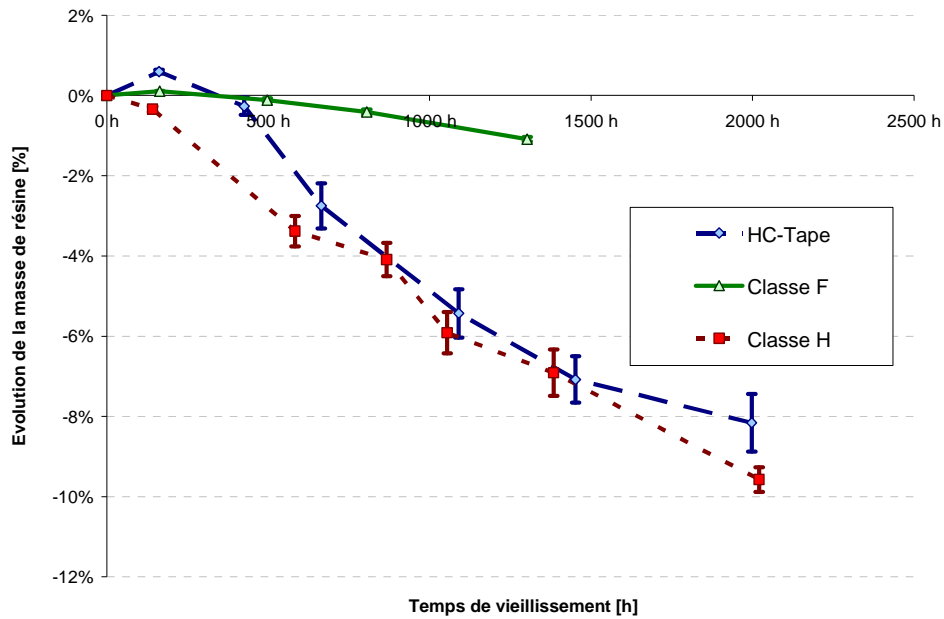


Figure 55 : Evolution de la masse de résine des trois matériaux lors d'un vieillissement isotherme, à leur température de classe, sous 2,3 bars d'oxygène. Les résultats présentés sont ceux obtenus sur des échantillons pour analyse DMA (80-90 x 10 x 4 mm)

Le matériau chargé au nitrure de bore, et dans une moindre mesure le matériau classe F de référence, présentent dans un premier temps une augmentation de masse.

On observe des différences très significatives de comportement entre le matériau classe F d'une part et les deux autres matériaux d'autre part. Le premier perd moins de 0,7% de sa masse de résine après 1000 h quand les deux autres en perdent plus de 4% soit environ 6 fois plus.

3.4.2 Vieillissement artificiel à pression atmosphérique

La Figure 56 présente le comportement de la masse des trois matériaux étudiés lors d'un vieillissement isotherme, à leur température de classe, sous air à pression atmosphérique

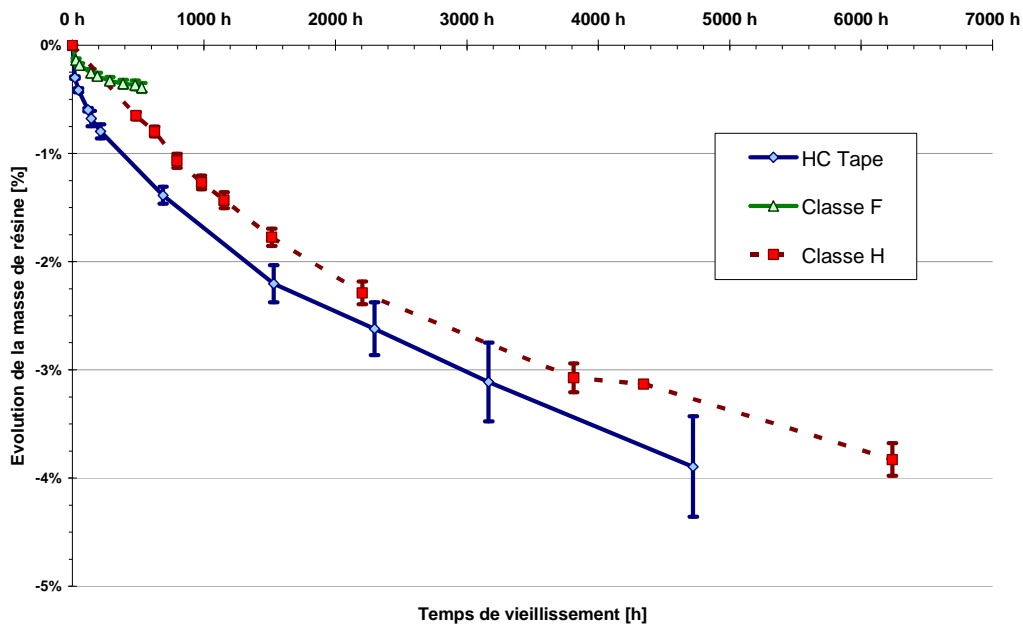


Figure 56 : Comportement de la masse des trois matériaux étudiés lors d'un vieillissement isotherme, à leur température de classe, sous air à pression atmosphérique

La comparaison des Figure 55 et Figure 56 montre que les vieillissements sous air et sous pression d'oxygène présentent de fortes analogies. Dans les deux cas, les matériaux HC-Tape et de Classe H sont comparables en terme de pourcentage de matière perdu, mais le matériau de Classe F, lui, présente une perte de masse bien moins importante. Cependant la différence est plus accentuée sous pression d'oxygène : après 1320 h, la perte de masse des matériaux HC-Tape et de Classe H est 2 à 3 fois supérieure à celle du matériau classe F vieilli à pression atmosphérique alors que sous pression le rapport était de l'ordre de 6.

4. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

4.1 Evolution de la Température de Transition Vitreuse (Tg)

Comme précisé plus haut, la température de transition vitreuse de la résine, est mesurée par DMA. Elle est assimilée au pic de $\text{Tan } \delta$ du matériau.

4.1.1 Influence de la température de vieillissement

Les effets de la température de vieillissement sur la température de transition vitreuse sont représentés sur la Figure 57.

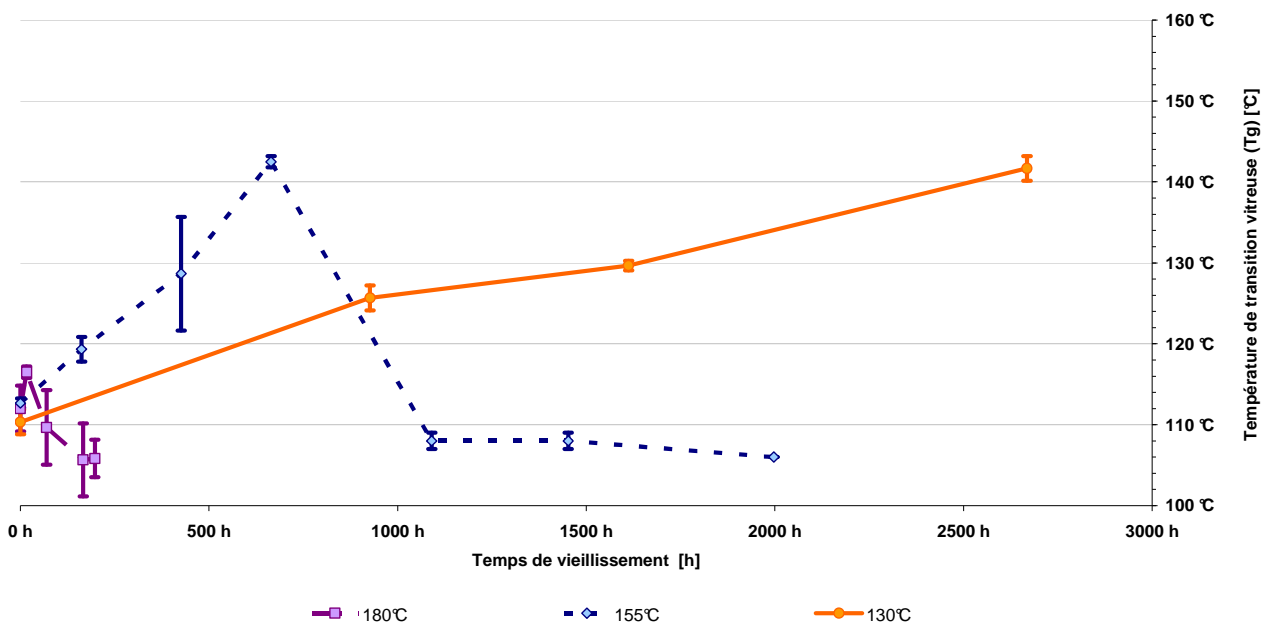


Figure 57 : Evolution de la température de transition vitreuse du matériau HC-Tape lors de vieillissement à différentes températures sous 2,3 bars d'O₂

Au cours du vieillissement à 155°C, une augmentation de la Tg de 26K est observée, avant une chute du même ordre de grandeur et une stabilisation à 106-108 °C. L'amplitude de l'augmentation de la Tg suite au vieillissement à 130°C est au moins aussi importante qu'à 155°C. Une telle amplitude de valeur ne se retrouve pas lors du vieillissement à 180°C. Ceci dit, la durée de ce vieillissement est très courte, il n'est pas impossible que le maximum de Tg n'ait pas pu être observé car situé entre deux points de prélèvements. Il n'a pas été possible d'observer si une diminution de Tg se serait produite pour le vieillissement à 130°C au-delà de 3000 h de vieillissement mais cela est très probable. Le profil observé à 155°C est bien défini et obtenu dans un temps raisonnable de 2000 h, ce qui confirme qu'un travail à température de classe est le plus adapté à l'étude du matériau.

4.1.2 Comparaison des trois matériaux

Les températures de transitions vitreuses des matériaux de Classe H et HC-Tape varient fortement au cours du vieillissement artificiel, comparativement au matériau de Classe F (Figure 58).

Il est à noter une augmentation importante de la température de transition vitreuse du matériau HC-Tape (jusqu'à +30% de sa valeur initiale), qui chute ensuite pour se stabiliser à des valeurs inférieures à sa valeur initiale (-10%). À l'inverse, la Tg du matériau de Classe H diminue avant de remonter pour se stabiliser.

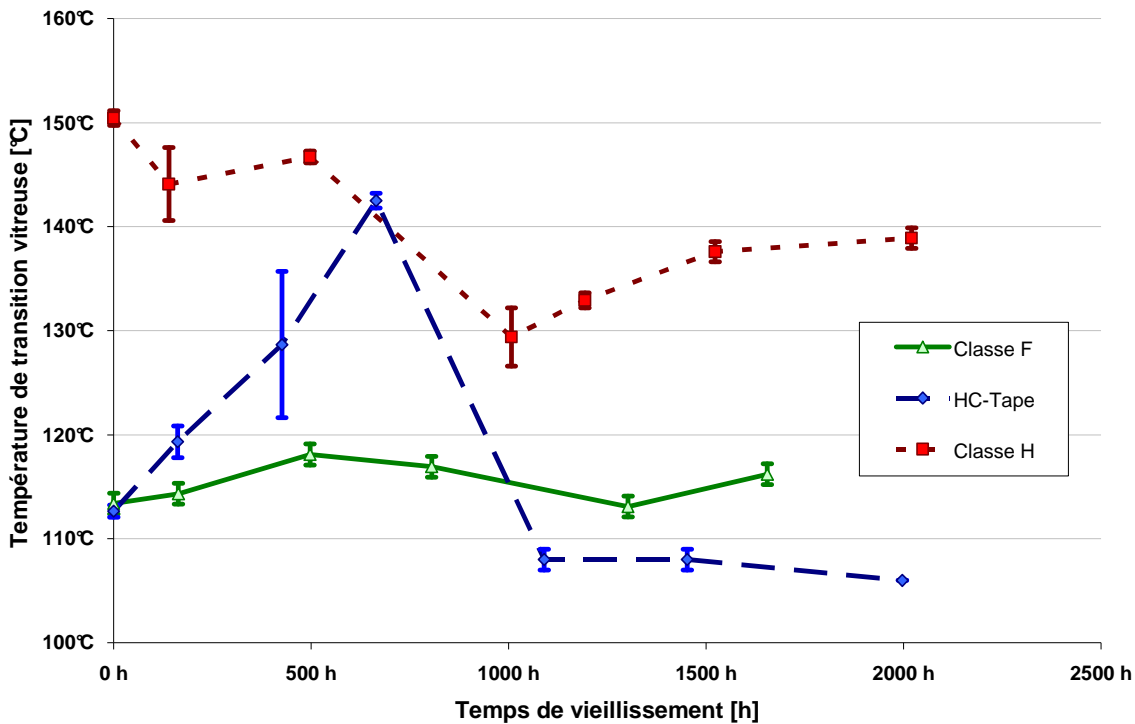


Figure 58 : Comparaison des trois matériaux. Mesure de la température de transition vitreuse, mesurée par DMA et assimilée à la température au maximum de $\tan\delta$.

4.2 Évolution du Module d'Young

4.2.1 Influence de la température de vieillissement

Les effets de la température de vieillissement sur l'évolution du module d'Young dans le domaine caoutchoutique sont représentés Figure 59.

La dispersion sur les mesures est importante, cependant, il est possible de noter une augmentation globale du module tout au long du vieillissement, et ce pour les trois températures considérées. Il semblerait donc que, globalement, la densité de réseau augmente tout au long du vieillissement.

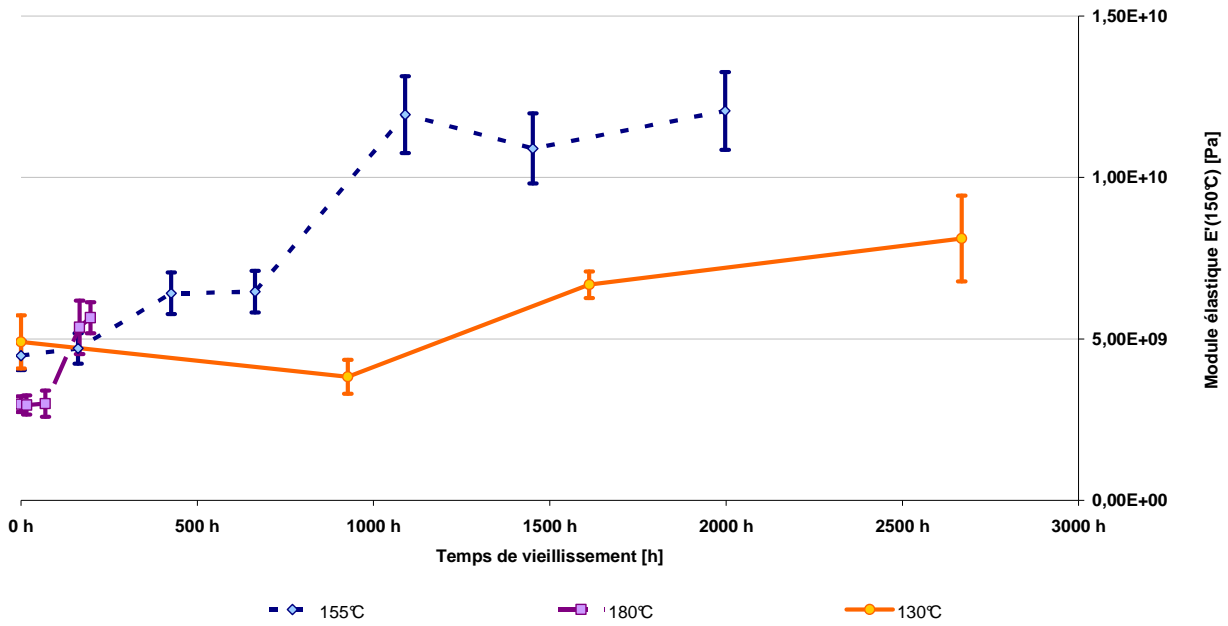


Figure 59 : Evolution du module d'Young à 150°C du matériau HC-Tape, en fonction de la température de vieillissement artificiel sous 2,3 bars d'O₂.

4.2.2 Comparaison des trois matériaux

Les évolutions des modules d'Young des trois matériaux sont présentées Figure 60.

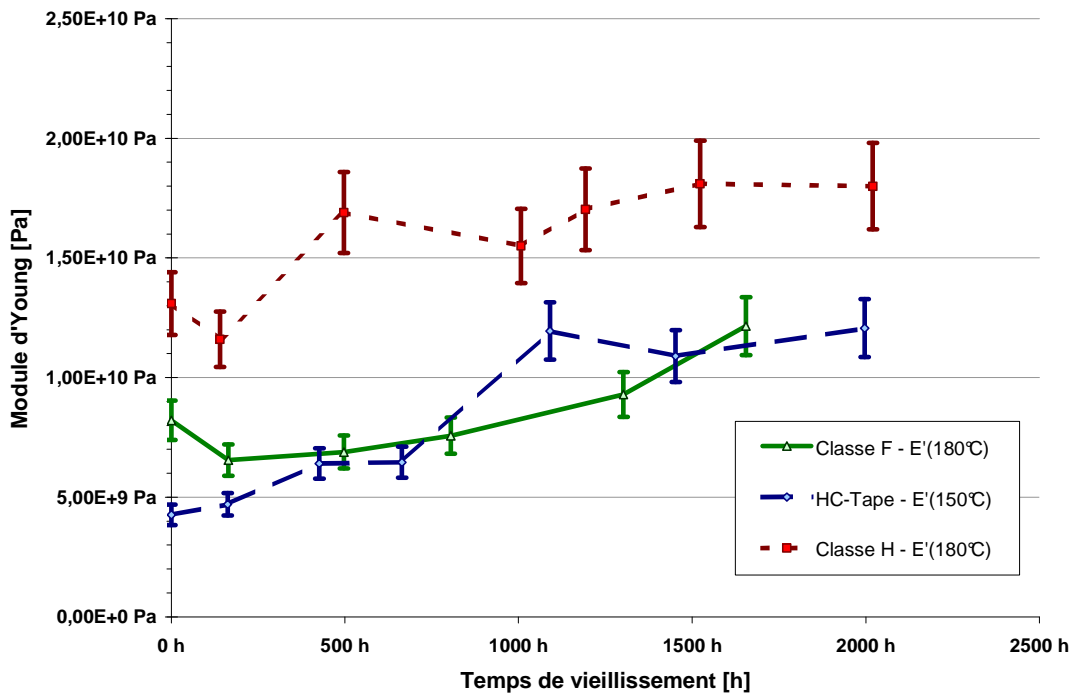


Figure 60 : Evolution du module d'Young dans le domaine caoutchoutique des trois matériaux étudiés, soumis à un vieillissement artificiel sous 2,3 bars d'O₂ à leurs températures de classe respectives. Les températures auxquelles sont relevés les valeurs du module sont précisées.

Pour mieux pouvoir comparer les comportements des trois matériaux, la Figure 61 représente l'évolution du module élastique dans le domaine caoutchoutique par rapport à sa valeur initiale.

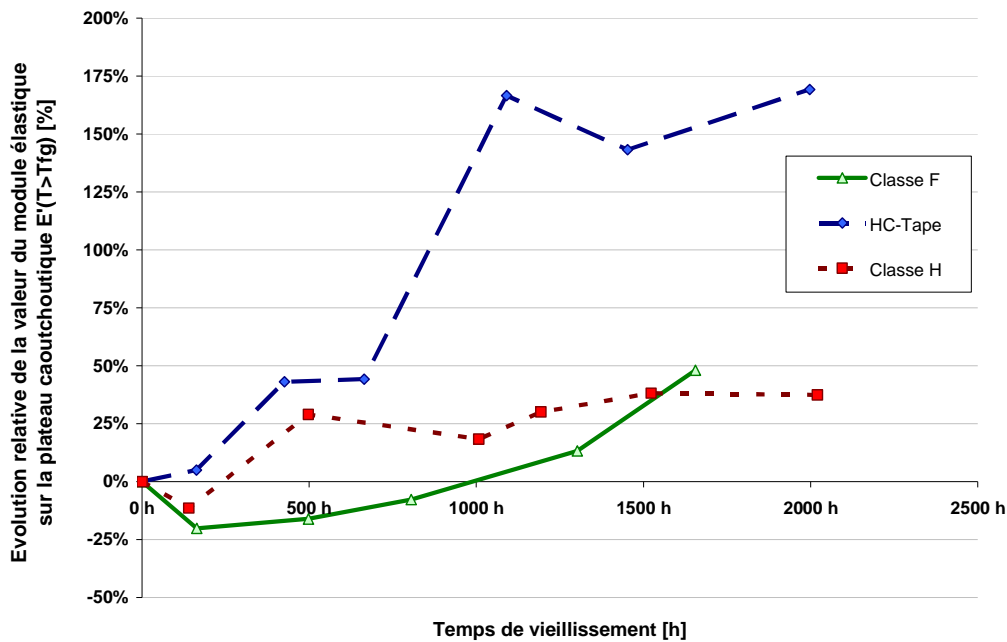


Figure 61 : Evolution relative, par rapport à la valeur initiale, du module élastique E' dans le domaine caoutchoutique. Comparaison des trois matériaux.

Les incertitudes sur les mesures sont importantes, il est cependant possible de mettre en évidence que les matériaux de classe F et HC-Tape possèdent des modules proches et leurs évolutions au cours du vieillissement sont comparables en terme de valeurs. Le Nitrure de Bore a donc peu d'effet sur le module de la résine. Le comportement du matériau de Classe F est cependant à relever car il tend tout d'abord à diminuer avant d'augmenter.

Enfin, il est à noter que le matériau de Classe H possède un module supérieur à ceux des deux autres matériaux.

5. Spectroscopie Diélectrique – Comportement à Haute Fréquence

En raison des dispersions observées aux basses fréquences, qui seront détaillées dans la discussion au § 1.1.3, p.134, seules les mesures à haute fréquence sont présentées ici. Les valeurs présentées sont celles mesurées vers 115 kHz, dans le domaine des polarisations d'orientation, où la dispersion entre différents échantillons est évaluée comme étant la plus faible.

5.1 Influence de la température de vieillissement

Les essais de vieillissement à différentes températures (130°C, 155°C et 180°C) sont menés sur le matériau HC-Tape (Figure 62). Les valeurs relatives sont également représentées pour faciliter la comparaison.

La matière utilisée pour le vieillissement à 180°C et celle utilisée pour les vieillissements à 155°C et 180°C proviennent de barres différentes, ce qui peut expliquer la différence observée entre les valeurs mesurées sur les matériaux avant vieillissement (après prétraitement).

L'évolution de la permittivité imaginaire semble ainsi mettre en évidence un effet accélératif de la température de vieillissement. Les cinétiques sont relativement semblables, mais fortement accélérés par la température. La permittivité imaginaire augmente au cours du vieillissement puis diminue. Plus la température de vieillissement est élevée, plus grande est la valeur maximale et plus elle est atteinte rapidement.

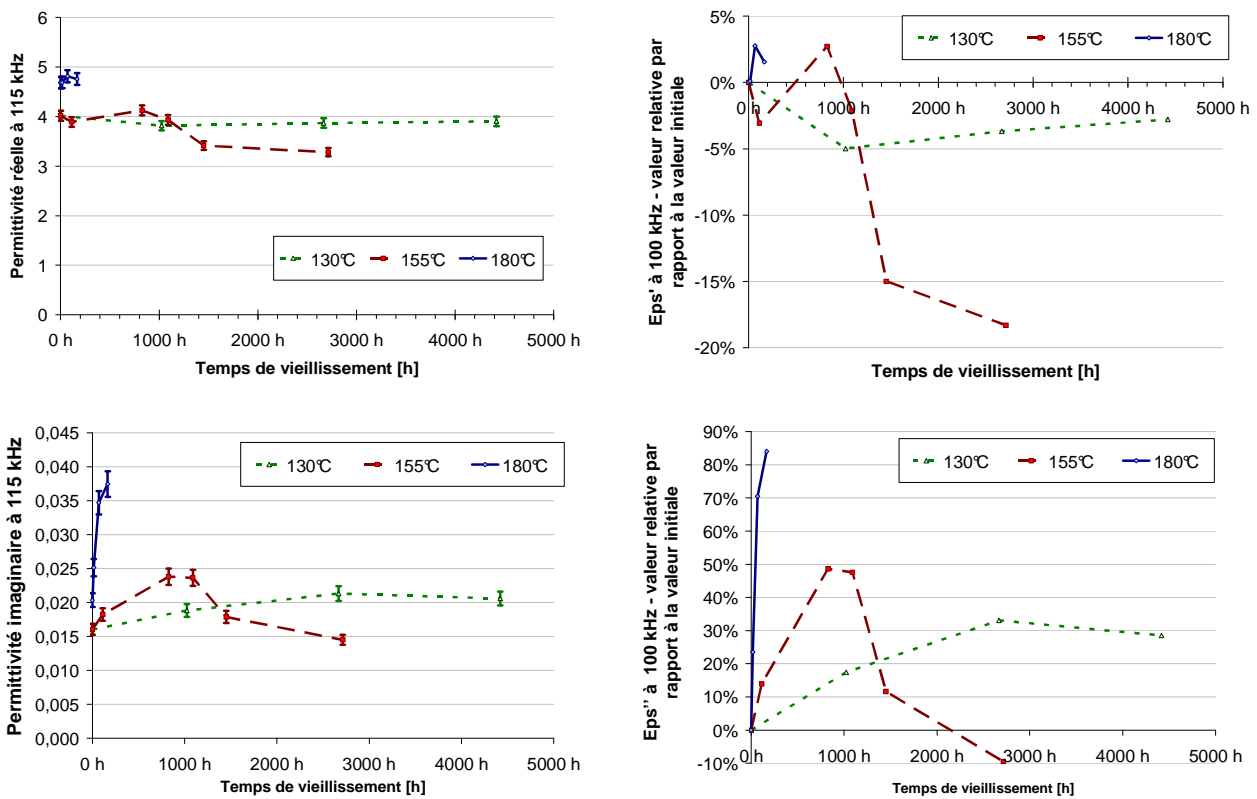


Figure 62 : Matériau de Classe HC-Tape - évolution des permittivités réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la température de vieillissement (à gauche : valeurs mesurées, à droite, valeur relatives)

5.2 Comparaison des trois matériaux

Les trois matériaux sont soumis à un vieillissement à leur température de classe. Les valeurs réelles et imaginaires de leur permittivité sont mesurées à chaque durée de vieillissement considérée (Figure 63).

Comme pour l'étude des effets de la température de vieillissement, l'évolution relative, par rapport à la valeur initiale mesurée sur le matériau est également calculée, afin de comparer les trois matériaux entre eux.

Les comportements des matériaux de Classe H et HC-Tape sont comparables. Il est observé une évolution de l'indice de pertes jusqu'à un maximum qui est atteint après quelques centaines d'heures et correspond à une augmentation de l'ordre de 50% puis diminution jusqu'à un niveau proche des valeurs initiales. Le matériau F présente également une phase d'augmentation mais celle-ci se produit après plusieurs centaines d'heures de vieillissement.

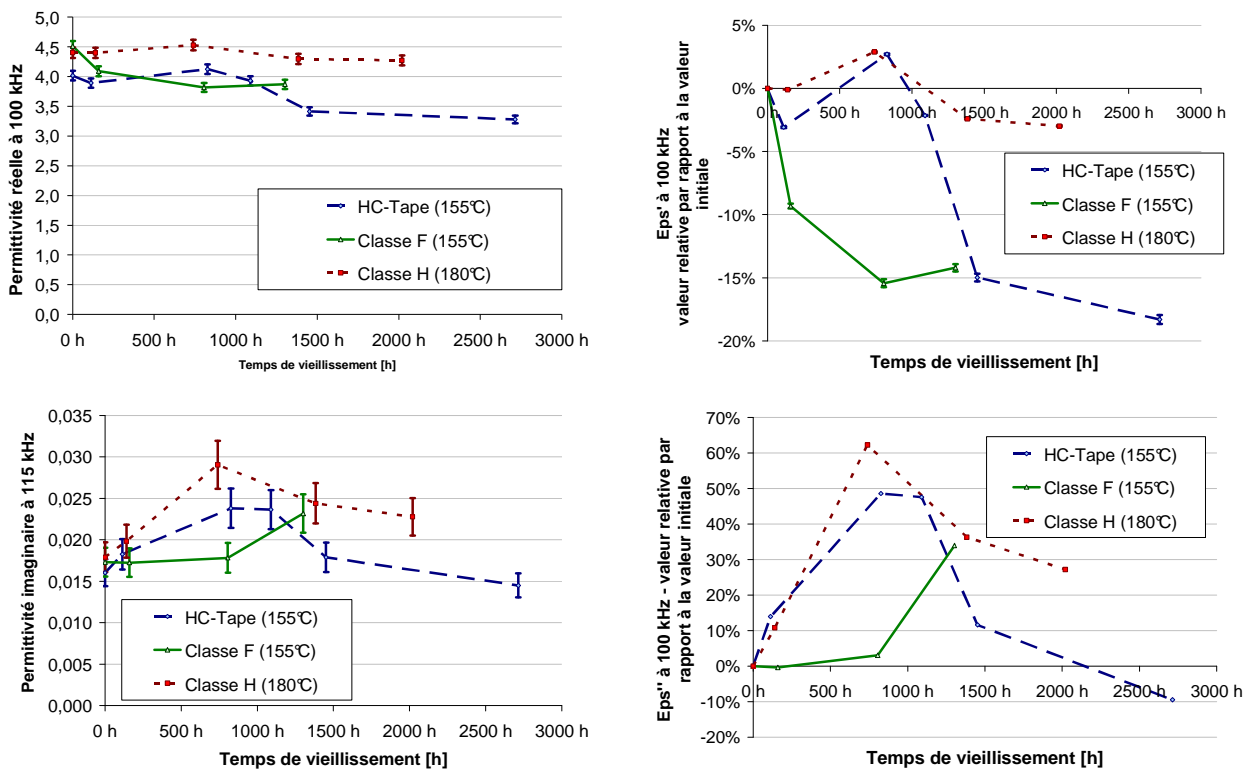


Figure 63 : Comparaison des trois matériaux - évolution des permittivités réelle (en haut) et imaginaire (en bas) au cours du vieillissement à température de classe sous 2,3 bars d'O₂ (à gauche : valeurs mesurées, à droite, valeur relatives)

6. Observation des échantillons

6.1 Préparation des échantillons

Afin d'observer les dégradations des matériaux mais aussi afin de permettre une corrélation avec les mesures de décharges partielles, des coupes d'échantillons vieillis ont été réalisées. La réalisation de telles coupes est délicate : les plans en surface de l'échantillon sont fortement oxydés et ont tendance à s'effeuiller, il est donc nécessaire de protéger ces plans. Il aurait été possible de mouler dans une résine les échantillons de dimension 60x60 mm utilisés pour les mesures de Décharges Partielles, afin de le découper ensuite. Cela a été écarté car, au vu des dimensions de l'échantillon, la quantité de résine nécessaire aurait été trop importante.

De façon à limiter cet effeuillage, un ruban adhésif est enroulé autour de l'échantillon avant la découpe à la scie diamantée. Puis, le plan de découpe est poncé avec les papiers de verre de grains 400, 600 et enfin 1000. La vue en coupe du cœur de l'échantillon est alors scannée. Cependant, si dans le cas du matériau HC-Tape, il est facile de différencier les zones oxydées (marron), des zones intactes (blanche), il n'en va pas de même pour le matériau de Classe F et le matériau de Classe H. Pour ces deux derniers matériaux il est nécessaire de découper à nouveau l'échantillon comme présenté Figure 64, pour obtenir une tranche fine (#1mm) et translucide, laissant apparaître une différence de teintes entre les zones oxydées et les zones non oxydées (dans ce cas les échantillons sont rétro-éclairés sur le scanner, comme pour scanner des diapositives).

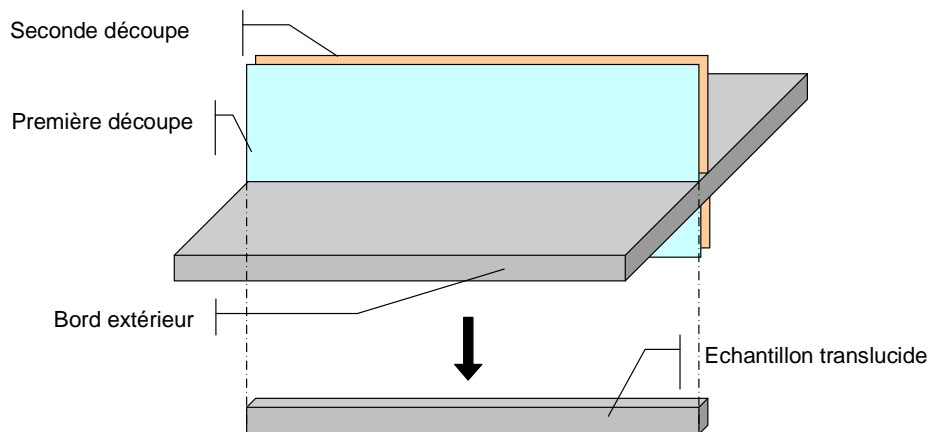


Figure 64 : Découpe à cœur d'un échantillon pour les matériaux Classe F et Classe H.

6.2 Observations des échantillons

6.2.1 Matériau classe F

Dans le cas de l'échantillon considéré de matériau de Classe F (Figure 65), on observe une large bande oxydée au cœur du matériau. La différence de couleur met en évidence des niveaux d'oxydation très

différents entre les deux régions. La séparation nette entre ces deux zones suggère un excès d'oxygène dans la région oxydée. Cette oxydation au cœur du matériau ne peut se comprendre que si l'on considère qu'une fissure s'est propagée au centre de cette zone, facilitant ainsi la diffusion de l'oxygène. Il s'agit probablement de la fissure débouchant à droite et au centre de l'échantillon visualisé en transparence. Cette fissure qui s'est probablement élargie et prolongée au cours du vieillissement a pu être amorcée au moment de l'arrachage de la planche d'isolant de la barre de cuivre. C'est cette même zone fragilisée qui apparaît sur quelques plans dans la partie médiane de la photo du bord extérieur. Dans ces conditions, l'existence de cette fissure ne permet donc aucunement de tirer des conclusions sur ce matériau.

Une deuxième fissure débouchant sur la face à gauche de la photo se situe essentiellement à l'interface entre la région centrale très oxydée et la périphérie peu ou pas oxydée. D'après ce qui précède et à la différence de la fissure précédente, il est probable que cette fissure est plus récente. Elle résulte sans doute de la dernière découpe réalisée à des fins d'observation. On constate qu'elle a eu lieu dans le plan qui limite la partie oxydée de la partie peu ou pas oxydée. Cette zone intermédiaire apparaît donc comme une zone de moindre cohésion.

A part ces deux fissures qui ne sont donc probablement pas intrinsèque au matériau, ni la photographie du bord extérieur, ni celle de la coupe à cœur, ne font apparaître d'autres fissures.

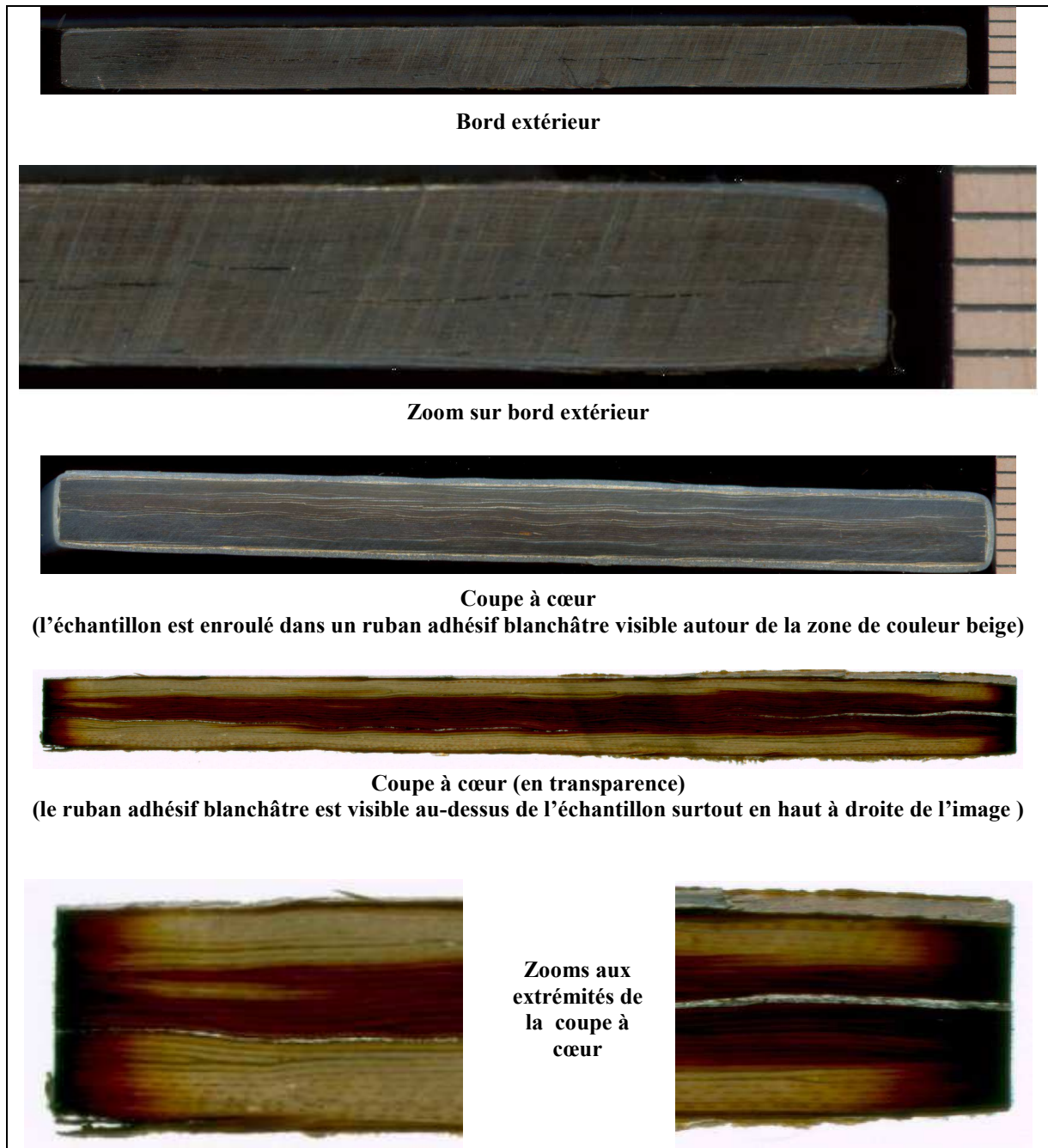


Figure 65 : Observations d'un échantillon de classe F vieilli 1450 h, à 155°C sous 2,3 bars d'O₂.

A côté des effets de cette fissure, les coupes à cœur en transparence présentent sur les côtés un dégradé de couleur. Un agrandissement permet d'observer le degré d'oxydation à partir des bords (Figure 66). La profondeur apparente d'oxydation est de 2 mm (limite de la zone jaune). L'épaisseur d'oxydation forte (zone noire) est de 0,5mm.



Figure 66 : Observations de la profondeur d'oxydation (hors de la fissure). Echantillon de classe F vieilli 1450h, à 155°C sous 2,3 bars d'O₂.

6.2.2 Matériau HC-Tape

6-2-2-1 Matériau HC-Tape avant vieillissement

Avant vieillissement, il a été observé des inhomogénéités sur les échantillons. En effet, l'un des plans de l'enrubannage présente une couleur blanche plus marquée que les autres. La couleur blanche étant celle de la charge de nitrure de bore, il est manifeste que ce plan présente une accumulation de poudre. Des défauts d'imprégnation d'une épaisseur d'une centaine de microns sont alors visibles (Figure 67).

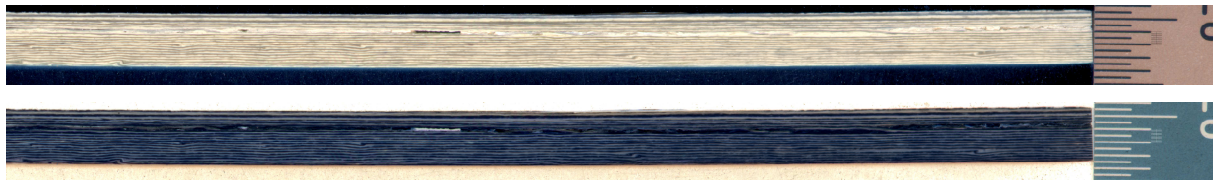


Figure 67 : Matériau HC-Tape. Vue de la tranche d'un échantillon de DMA prétraité mais non vieilli (en haut). Image vue en couleurs négatives (en bas).

6-2-2-2 Matériau HC-Tape après vieillissement

Lors du vieillissement artificiel, des fissures apparaissent au niveau de ce plan (Figure 68). Le plan de couleur claire est nettement dégradé quand le reste des plans ne présente pas de dégradation visible.

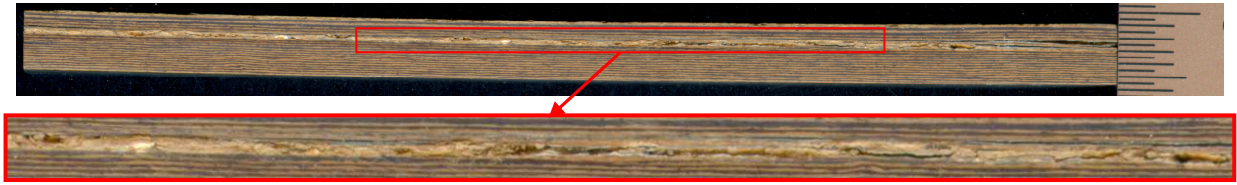


Figure 68 : Matériau HC-Tape. Vue de tranche d'un échantillon de DMA après 160h de vieillissement à 155°C sous 2,3 bars d'O₂.

Cet excès de poudre a pu conduire à une mauvaise imprégnation de ce plan par la résine. L'air pourrait alors facilement s'y propager et y provoquer une oxydation de façon accélérée. Le plan se trouverait donc aussi fragilisé mécaniquement.

Ceci s'observe lorsque le matériau est délaminé : le plan mal imprégné est totalement oxydé après 2000h de vieillissement à 155°C (Figure 69).

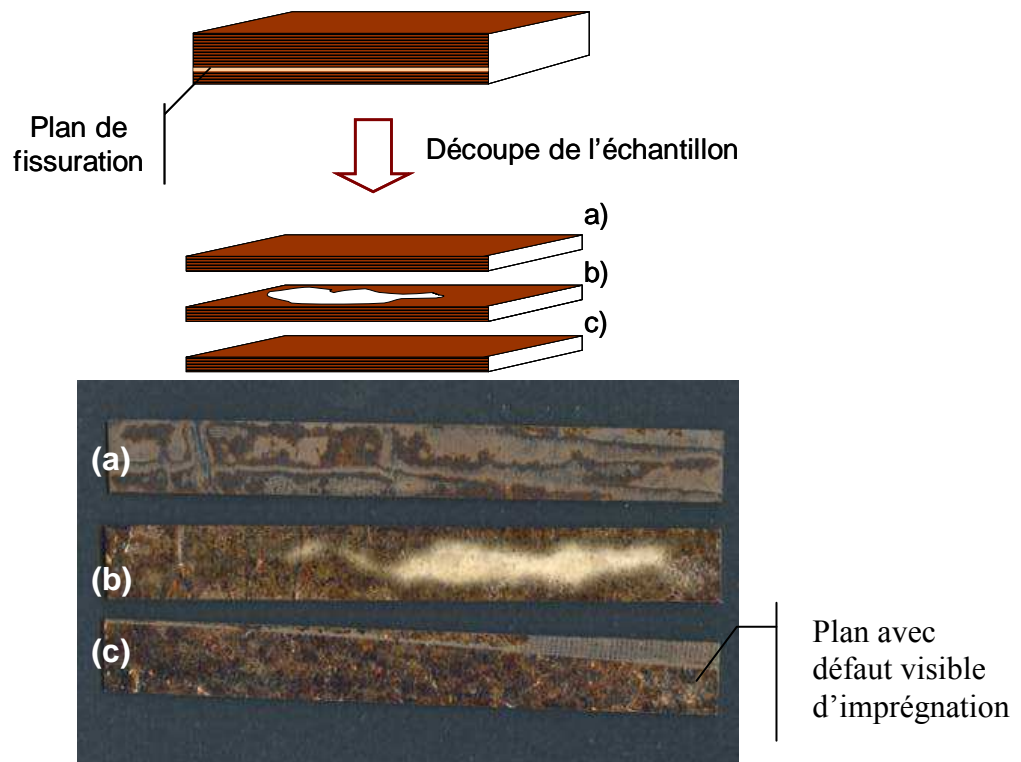


Figure 69 : vues d'un échantillon vieilli 2000 h à 155°C, 2,3 bars d'O₂. L'échantillon est scindé en trois plans : face externe de l'échantillon (a), découpe au 1/3 de l'épaisseur (b), découpe au 2/3 de l'épaisseur, selon le plan du défaut (c)

Les vieillissements prolongés amplifient la dégradation au niveau de ce chemin privilégié d'oxydation (Figure 70). Des délaminations sont observables sur les bords de l'échantillon. Les coupes à cœur montrent que ce plan est plus oxydé (grisé) et présente des cavités. A côté des effets de cette fissure, un agrandissement permet d'évaluer le degré d'oxydation à partir des bords (Figure 71). La profondeur de la zone oxydée est de 2 à 3 mm (limite de la zone grisée).

La présence d'un tel plan de défaut sur le matériau HC-Tape est susceptible d'influencer les phénomènes d'oxydation. Il devra donc être pris en compte dans l'interprétation des cinétiques de vieillissement.

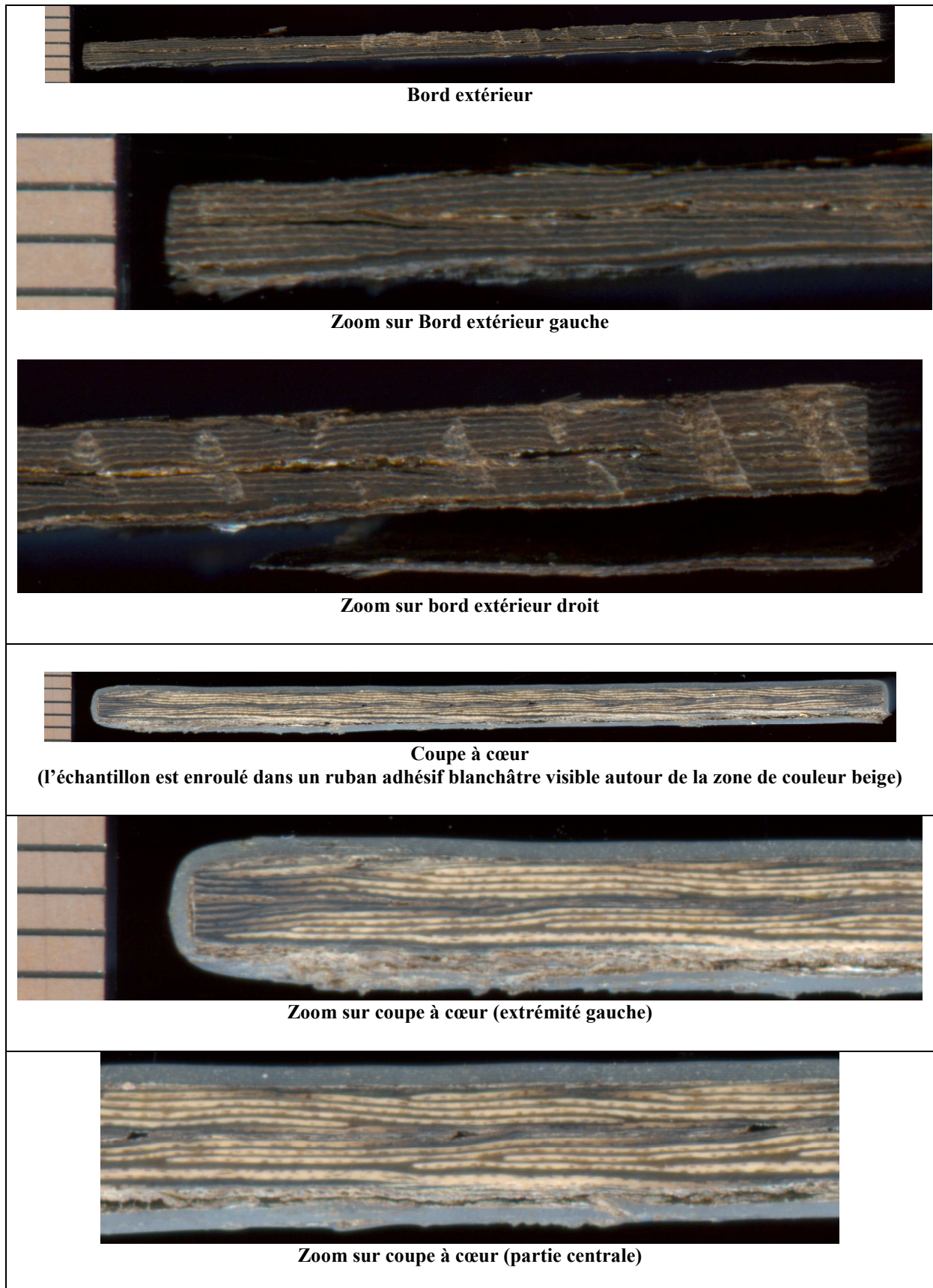


Figure 70 : Observations d'un échantillon de type HC-Tape vieilli 8500 h, à 155°C sous 2,3 bars d'O₂.



Figure 71 : Observations de la profondeur d'oxydation (hors de la fissure). Echantillon de classe F vieilli 1450 h, à 155°C sous 2,3 bars d'O₂.

6.2.3 Matériau classe H

Les photographies d'un matériau classe H vieilli pendant la même durée que le matériau de classe F sont présentées sur la Figure 72.

Contrairement au matériau de Classe F, les bords extérieurs de l'échantillon présentent de nombreuses cavités, issues de la dégradation de la résine.

Les coupes à cœur en transparence présentent comme le matériau classe F des bords plus foncés correspondant à la zone oxydée, mais son épaisseur est moins homogène que pour le matériau classe F: l'oxydation se prolonge sur certains plans. Les variations de profondeur d'oxydation sont dues aux fissures observées sur la photographie du bord extérieur.

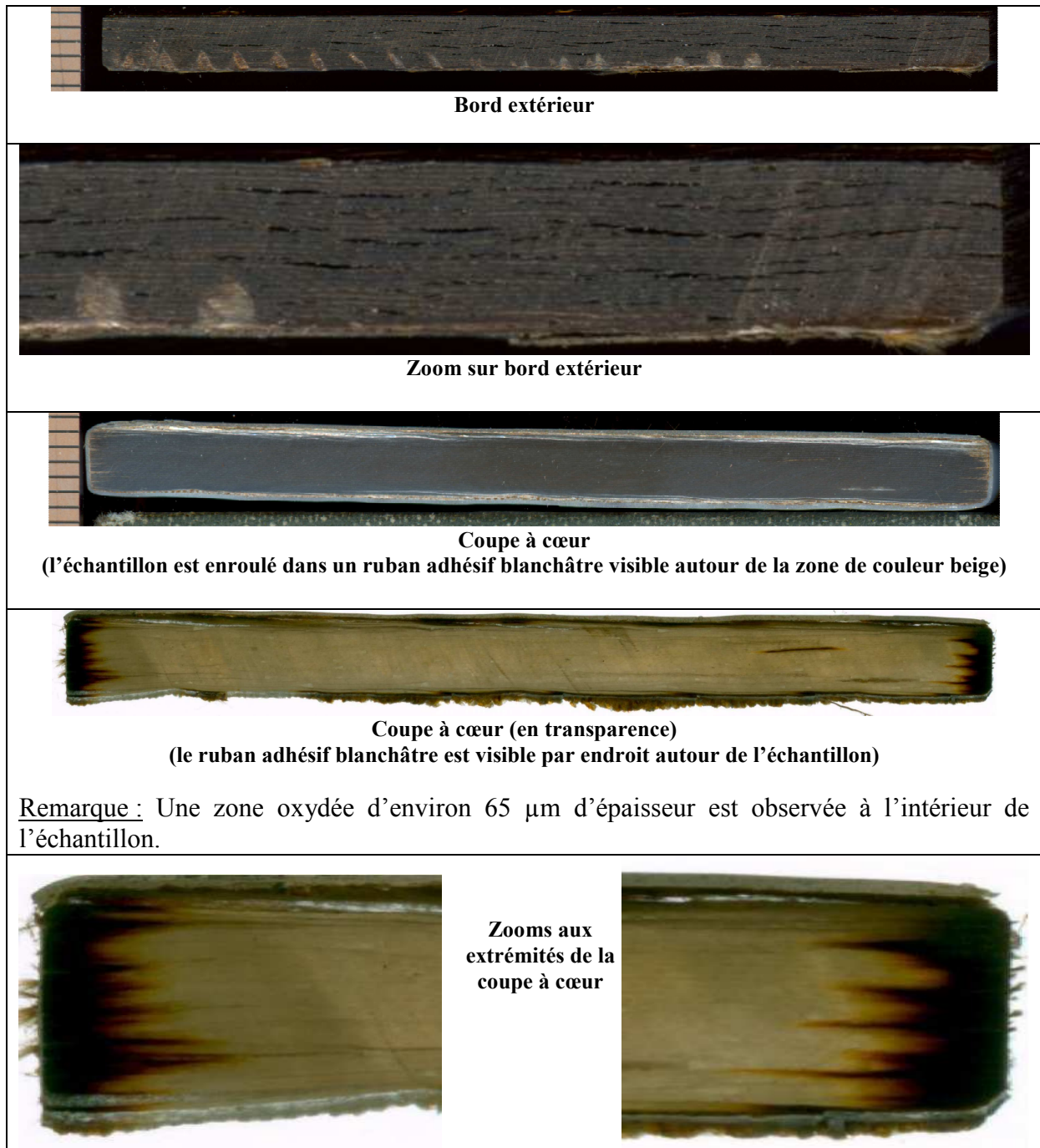


Figure 72 : Observation d'un échantillon de classe H vieilli 1400 h, à 180°C sous 2,3 bars d'O₂.

Un agrandissement permet d'observer le degré d'oxydation à partir des bords (Figure 73). La zone d'oxydation intermédiaire (zone rouge) qui était observable sur le matériau classe F n'est pas visible ici. La zone de faible oxydation (zone jaune) se prolonge peu. L'oxydation se manifeste essentiellement par une couleur noire. La zone correspondante varie de 1 à 3 mm. La prolongation des zones de forte oxydation est due aux fissures qui apportent de l'oxygène en excès.

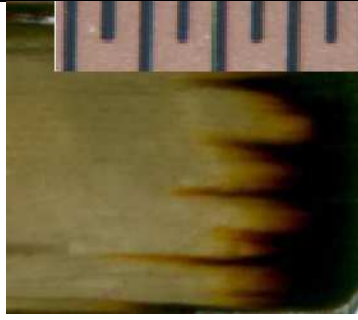


Figure 73 : Observations de la profondeur d'oxydation. Echantillon de classe H vieilli 1400 h, à 180°C sous 2,3 bars d'O₂.

Si l'on considère l'oxydation non plus transversale mais latérale, c'est-à-dire à travers les grandes surfaces des échantillons, ce qui correspond à la situation en service, les coupes à cœur sur le matériau H mettent en évidence un décollement de un ou plusieurs plans d'enrubannage en dessous desquels on peut voir par transparence. Ce décollement était aussi visible sur le HC-Tape mais après un vieillissement beaucoup plus long. En revanche, un tel décollement n'est pas observable sur le matériau classe F pour la même durée de vieillissement. L'oxydation transversale y est néanmoins attestée par une ligne brune sur chaque grand côté de l'échantillon. Ce décollement est susceptible de donner naissance à des décharges partielles donc de hâter la fin de vie du matériau.

Les observations de la Figure 74 montrent que l'oxydation se propage entre les plans de mica et non par la surface. Les plans de mica ont donc un effet de barrière à la diffusion de l'oxygène.

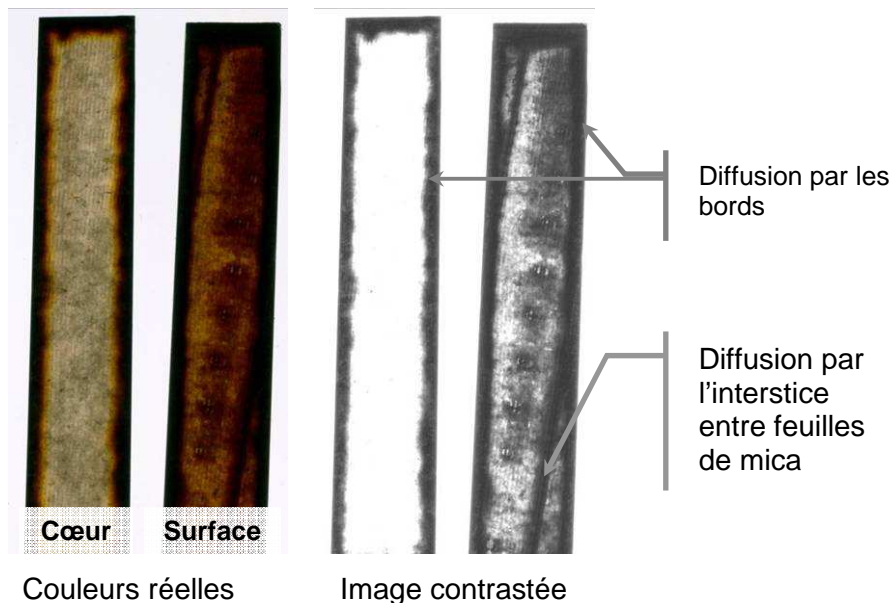


Figure 74 : Observation du plan de surface et d'un plan à cœur d'un échantillon de Classe H après 1850 h de vieillissement à 180°C sous 2,3 bars d'O₂.

7. Mesures de décharges partielles

Les mesures de décharges partielles n'ont pas pour objectif de caractériser le vieillissement des matériaux. Deux raisons s'y opposent. D'une part, sur des échantillons neufs, les décharges partielles apparaissent à des tensions variables en raison de la présence et des dimensions des cavités existantes. Ces dispersions sont à attribuer à la fabrication (imprégnation) du matériau et non pas au matériau lui-même. Il aurait alors fallu suivre le vieillissement sur un échantillon donné. Mais, après avoir été plongé dans l'huile diélectrique et bien que son imprégnation soit limitée, un échantillon ne pouvait pas être remis à vieillir sous pression d'oxygène en température car une combustion de l'huile aurait pu intervenir.

Le but de ces mesures est plutôt de corréler les mesures de décharges partielles et l'épaisseur des cavités dans le matériau.

7.1 Profils des décharges partielles

Les figures Figure 75, Figure 76 et Figure 77 présentent les profils de décharges partielles pour chacun des trois matériaux, à la TADP (Tension d'Apparition des Décharges Partielles) et à une tension un peu supérieure, pour un échantillon non vieilli (sauf pour le HC-Tape) et pour un échantillon vieilli.

Globalement, un certain nombre de comportements caractéristiques des décharges partielles dans les cavités apparaissent [FRU1992; NIE1995; KIM2004 ; CAP2006] :

- augmentation de l'amplitude et du nombre de décharges avec la tension.
- décharges symétriques sur les deux polarités. Ceci est propre aux cavités situées entre deux diélectriques et pas au contact d'une électrode.
- décharges réparties sur les fronts montants de la tension et décalage vers la gauche de la phase instantanée d'apparition des décharges. Ce déphasage du champ dans les cavités est dû à la superposition du champ induit par la tension appliquée et de celui qui résulte des charges présentes dans la cavité issues de la décharge précédente.
- répartition de nombreuses décharges dans des formes évoquant un arc ou des « oreilles de lapin ». Ceci est particulièrement observable sur la Figure 75d, la Figure 76a sur les décharges inversées et la Figure 76b. La présence de plusieurs de ces formes de pente variables indique la présence de plusieurs cavités d'épaisseurs différentes (cas du HC-tape Figure 76).

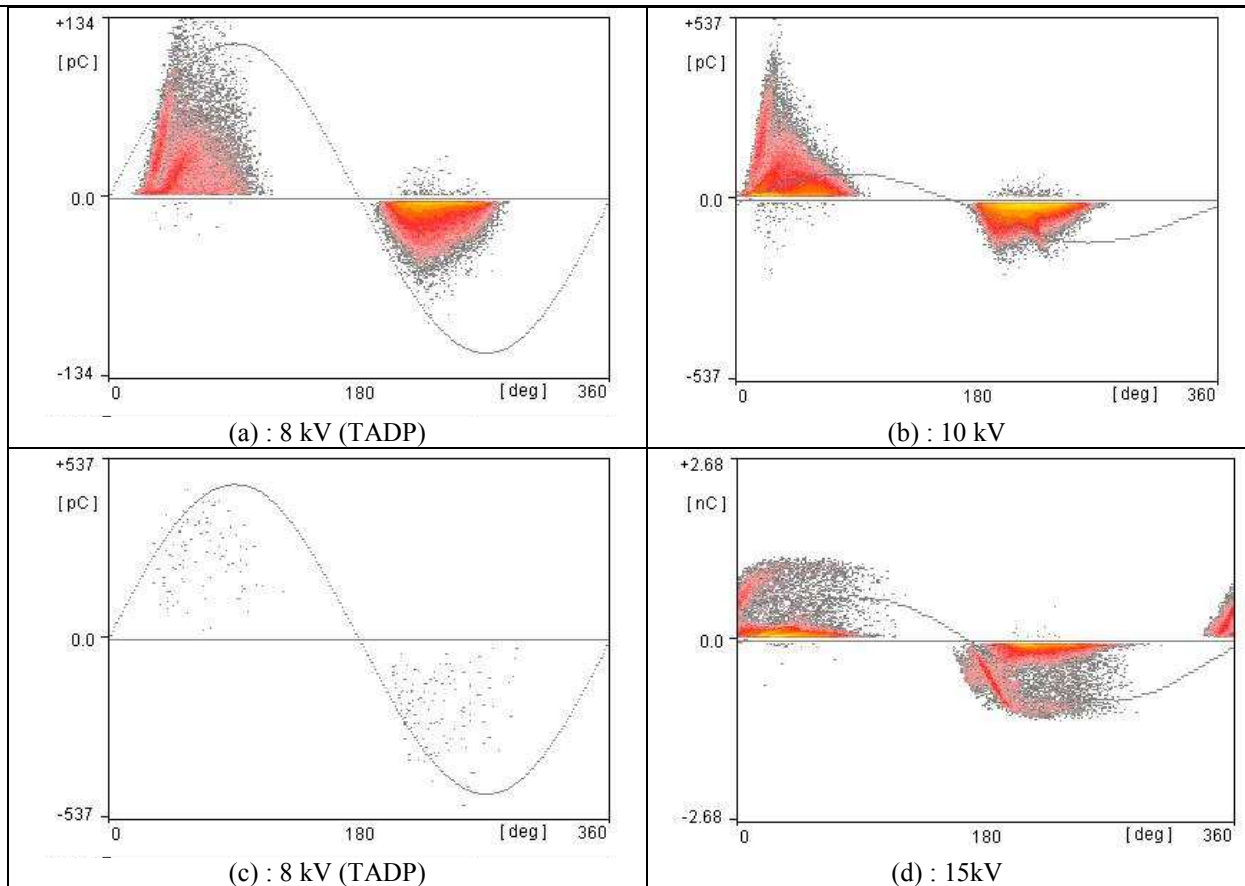


Figure 75: Exemples de profils de Décharges Partielles. Matériau classe F ; épaisseur : 4 mm ; (a) et (b) non vieilli ; (c) et (d) vieilli 805h – 155°C / 2,3bars d'O₂

Pour le matériau Classe F, la TADP est particulièrement faible pour un échantillon neuf (Figure 75a). Cependant, il n'est pas observé de symétrie entre les décharges dans l'alternance positive et dans l'alternance négative. Il est possible qu'une bulle d'air se soit retrouvée piégée entre l'échantillon et l'électrode, provoquant cette dissymétrie. De ce fait, cette valeur de TADP ne doit pas être retenue. La TADP déjà très faible est donc peu affectée par le vieillissement contrairement au cas d'un échantillon sans fissure comme le HC-Tape.

En revanche, la Figure 75d avec ses « oreilles de lapin » est bien caractéristique de la présence d'une cavité importante. La fissure provoquée par l'arrachage de l'isolant observée au paragraphe 4 en est probablement à l'origine.

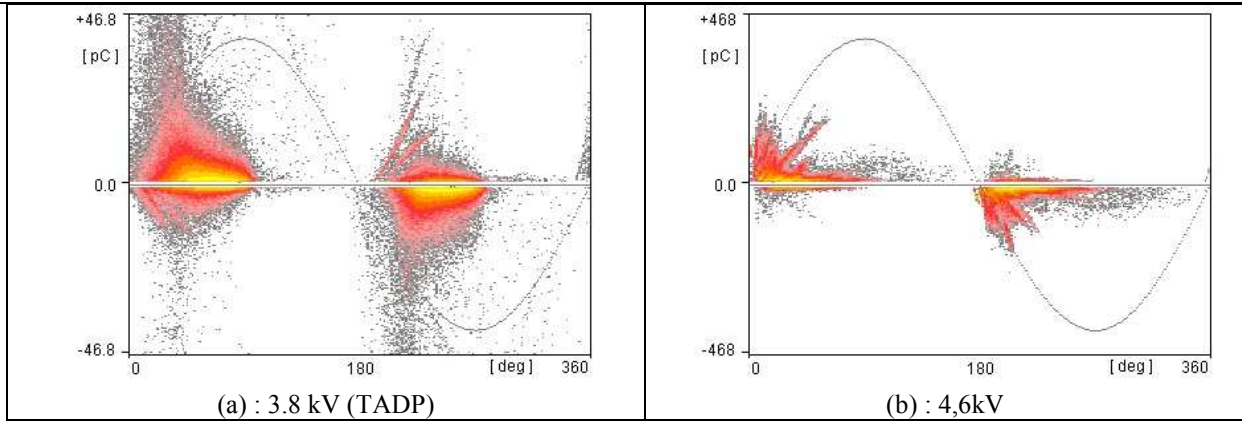


Figure 76: Exemples de profils de Décharges Partielles. Matériau HC-tape ; épaisseur : 2 mm ; (a) et (b) vieilli 4250h – 155°C / 2,3bars d'O₂

Pour le HC-Tape (Figure 76), la TADP a été mesurée à 14 kV sur un échantillon non vieilli de 2 mm d'épaisseur. Elle a donc fortement chuté suite au vieillissement. Le chemin privilégié de diffusion d'oxygène que constitue l'excès de poudre de nitrure de bore doit être à l'origine de décollements importants.

Dans le cas du matériau HC-Tape vieilli 4250 h, plusieurs cavités semblent être mises en jeu dans les phénomènes de décharges (plusieurs « oreilles de lapin » - cf. Figure 76). Cependant, lorsque ce matériau est observé visuellement, il présente une très large fissure, et quelques fissures de dimension bien inférieures à celle-ci. Il est donc fort probable que les différentes décharges observées prennent place en diverses zones de la grande fissure, et non dans des fissures différentes.

Les « oreilles de lapin » observables dans les deux autres matériaux ne sont pas présents ici. Les décharges se répartissent dans des sinusoïdes (Figure 77 b et d). La fréquence des décharges est beaucoup plus faible que pour le matériau F. Les observations ont montré que les échantillons de classe H ne présentaient pas de fissures débouchantes dues à des défauts de fabrication comme le HC-tape ou de préparation comme le classe F. Cependant des décollements internes sont visibles (Figure 72) qui peuvent expliquer une faible TADP.

Des paramètres physiques de la décharge, comme la baisse de la pression interne à la cavité ou l'augmentation de sa conductivité de surface, peuvent être à l'origine de ces différences.

Sur le matériau H, la TADP initiale est faible, bien en deçà de la tension nominale de fonctionnement. La TADP diminue avec le vieillissement.

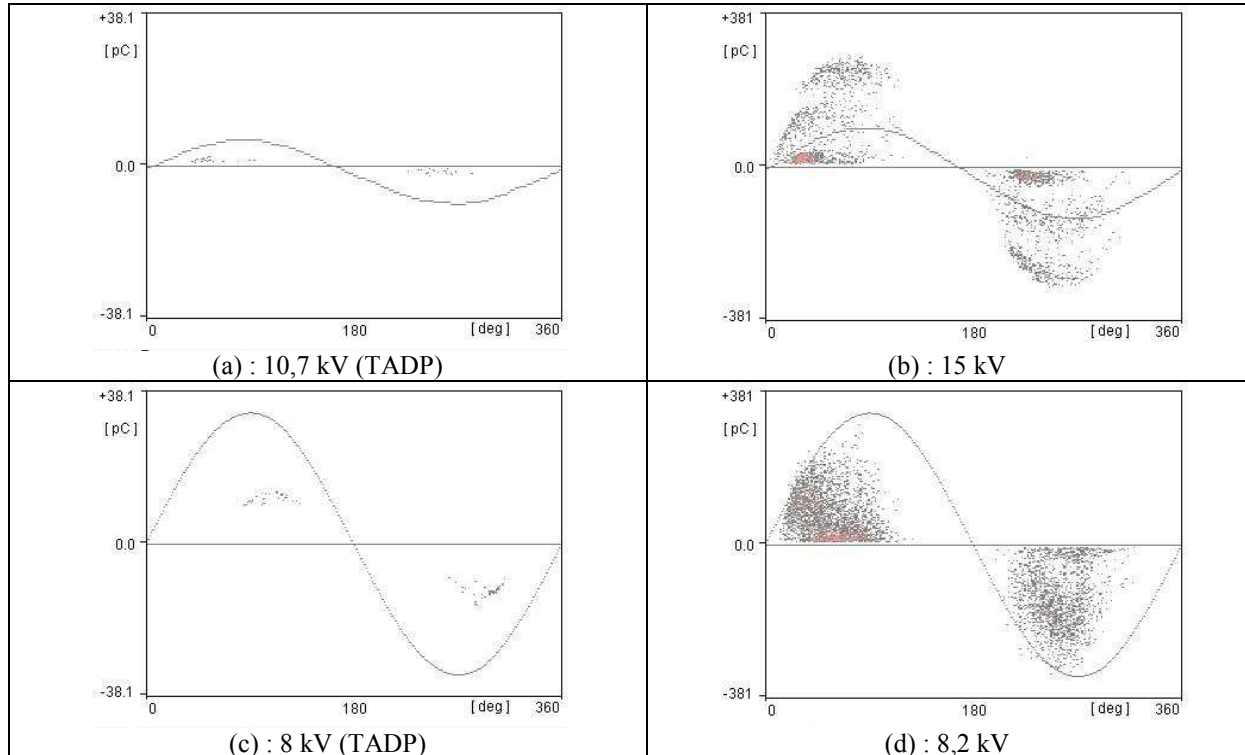


Figure 77: Exemples de profils de Décharges Partielles. Matériau classe H ; épaisseur : 4 mm ; (a) et (b) non vieilli ; (c) et (d) vieilli 740 h – 180°C / 2,3 bars d'O₂

7.2 Tensions d'apparition des Décharges Partielles (TADP) – Corrélation avec la taille des cavités

Si l'on excepte le cas du matériau de Classe F, dont l'analyse de l'échantillon de référence présente de toute évidence un problème, il semble que la tension d'apparition des décharges partielles tende à diminuer lorsque l'échantillon subit un vieillissement.

Ceci s'explique facilement en considérant que la résine, en se dégradant, laisserait apparaître des cavités. Cependant, si les fissures observées sur les bords de l'échantillon, permettent bien de mettre en évidence une dégradation de la résine, il est difficile, à partir de ces images, de réellement conclure sur l'état de ces échantillons à cœur, et donc au niveau des électrodes.

Grâce à l'Équation 2 (§3.2.4 p.36) il est possible de calculer le champ électrique existant à l'intérieur d'une cavité de 200 μm , pour un échantillon de 2mm d'épaisseur de permittivité mesurée à 50 Hz de 3,4 et soumis à une tension de 3,8 kV : $E_{\text{air}} = 5,2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$.

D'après la loi de Paschen, le champ électrique nécessaire à l'apparition de décharges dans un film d'air de 200 μm , à une pression de 1bar, est de l'ordre de 5 kV (Figure 13). Ceci s'accorde bien avec le calcul effectué précédemment.

Il est alors possible d'imaginer utiliser la mesure de décharges partielles pour évaluer les dimensions d'une cavité présente dans le matériau.

Si les cavités sont remplies d'air à pression atmosphérique et sont de forme aplatie, la tension existant aux bornes d'une cavité peut être obtenue par l'Équation 3 du chapitre I, §3.2.3, p.35 rappelée ci-dessous :

Équation 3

$$V_{air} = \frac{V_{\text{échantillon}}}{1 + \frac{\epsilon_{air}}{\epsilon_d} \left(\frac{d}{x_{air}} - 1 \right)}$$

En prenant pour $V_{\text{échantillon}}$ la Tension d'Apparition des Décharges Partielles (TADP), il est possible de représenter V_{air} en fonction de x_{air} . L'intersection entre cette courbe et la courbe de Paschen fournit les conditions d'apparition de décharges dans l'air entre deux électrodes espacées de l'épaisseur de la cavité. Puisqu'il s'agit de la TADP, c'est la cavité la plus épaisse présente dans le matériau qui à l'origine de ces premières décharges. Ceci permet d'évaluer la taille de la plus grande cavité présente dans le matériau.

La fissuration principale apparaissant sur les bords de l'échantillon est par ailleurs repérée visuellement et son épaisseur est évaluée.

Les figures Figure 78, Figure 79, Figure 80 présentent les évaluations des épaisseurs des cavités, déduites soit des courbes de Paschen et de l'Équation 3, soit des mesures sur les échantillons après essais.

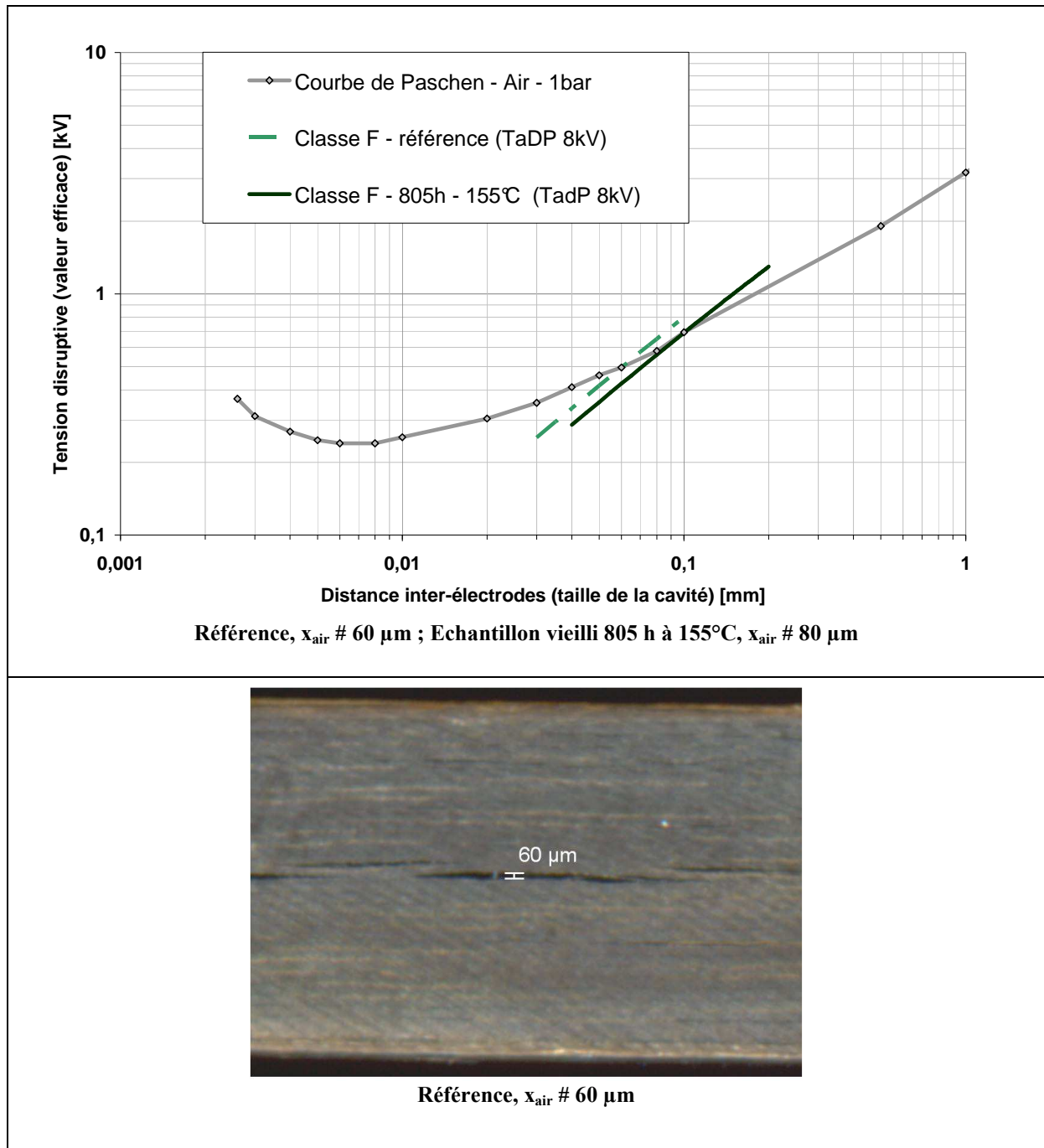


Figure 78: Epaisseur maximale des cavités déduite des mesures de décharges partielles et des observations visuelles. Matériau classe F.

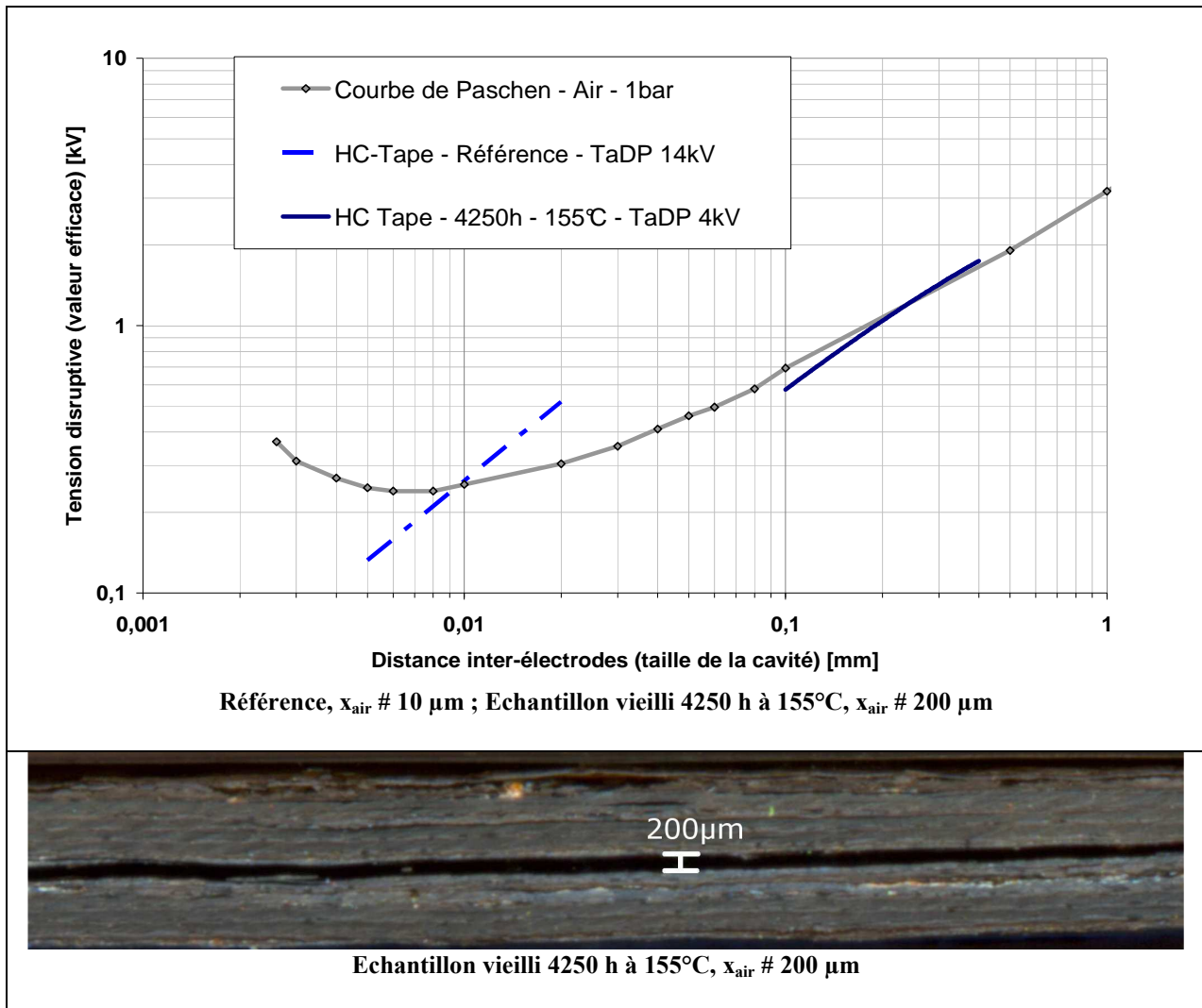


Figure 79: Epaisseur maximale des cavités déduite des mesures de décharges partielles et des observations visuelles. Matériau type HC-tape.

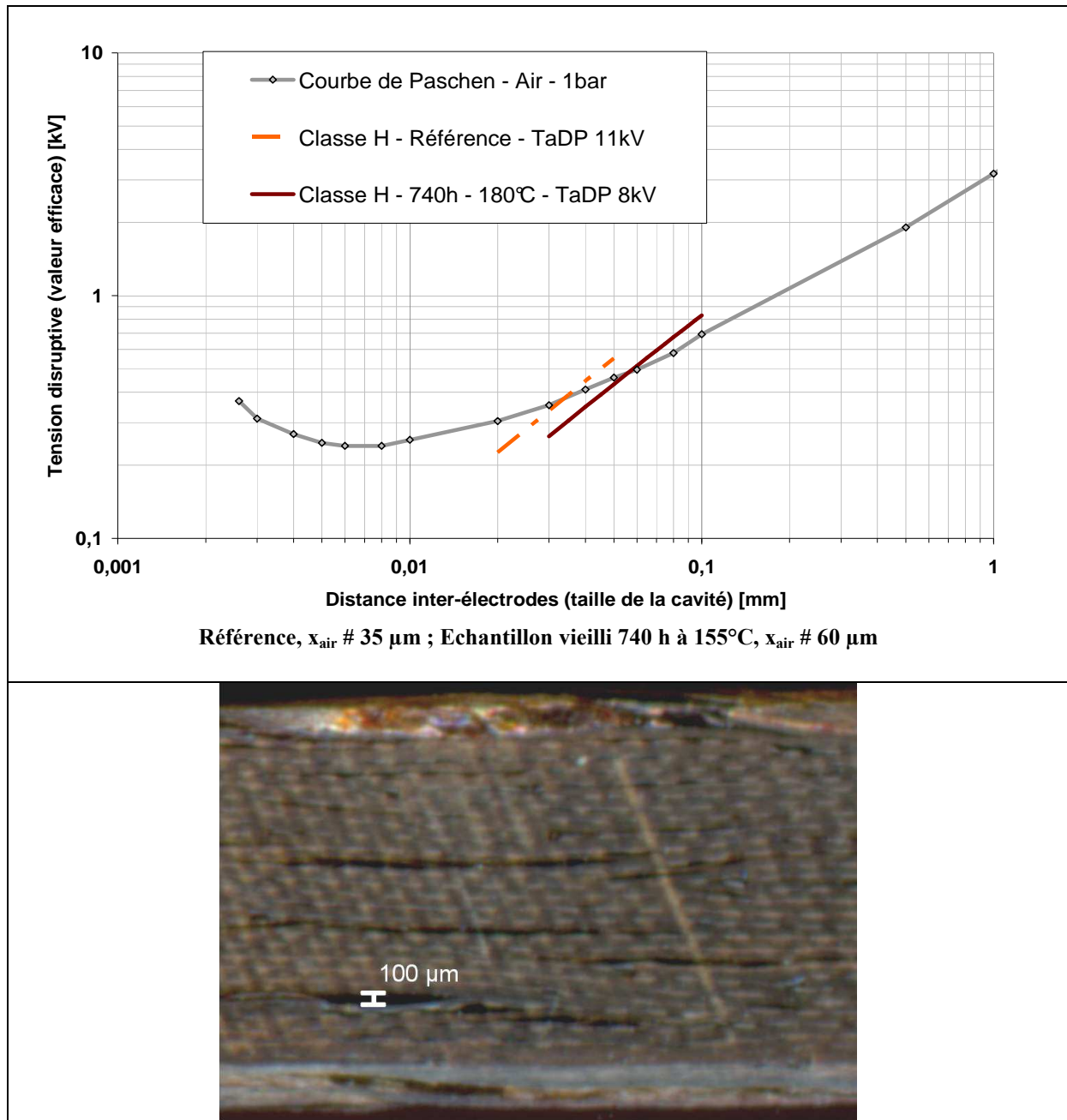


Figure 80: Epaisseur maximale des cavités déduite des mesures de décharges partielles et les observations visuelles. Matériau classe H.

Une certaine concordance est observée entre la mesure directe des fissurations et la taille des cavités calculées.

Dans le cas du HC-Tape (Figure 79), les observations montrent une cavité épaisse et qui semble profonde. Le bon accord avec la valeur calculée confirme que cette cavité se prolonge à cœur où elle est le siège de décharges partielles.

Dans le cas du matériau de Classe H, la valeur calculée est inférieure à la fissuration observée sur le matériau vieilli 740 h. En effet, comme observé sur les coupes à cœur pour des durées deux fois plus longues (Figure 72), les fissures ne pénètrent pas profondément dans le matériau. Cependant des délaminations internes d'épaisseur estimée à 65 μm ont été observées sur le matériau vieilli 1380 h (Figure 72). Des délaminations similaires et de même épaisseur ont pu donc se trouver dans l'échantillon soumis aux décharges partielles.

Par contre dans le cas du matériau Classe F, il n'a pas été observé de fissuration supérieure à 60 μm , mais le calcul indiquerait des cavités de l'ordre de 80 μm . Peut-être le matériau possède-t-il des défauts internes de cet ordre de grandeur. Bien évidemment, une large série d'essais seraient nécessaires pour valider cette approximation.

8. Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

8.1 Analyse de l'atmosphère des enceintes

Les évolutions des masses des échantillons indiquent le départ de composés volatils. Il semble donc intéressant d'analyser l'atmosphère des enceintes après vieillissement. L'essai est réalisé lors du vieillissement des échantillons HC-Tape à 155°C. L'atmosphère de l'enceinte est renouvelée après le prélèvement à 665 h de vieillissement et est analysée lors du prélèvement à 1090 h de vieillissement, soit après 425 h de vieillissement. Le gaz contenu dans les enceintes a été prélevé au moyen d'un piège en verre plongé dans de l'azote liquide. Le piège a ensuite été retiré de l'azote, bouché, et laissé jusqu'à stabilisation à la température ambiante. Un liquide est présent au fond du piège.

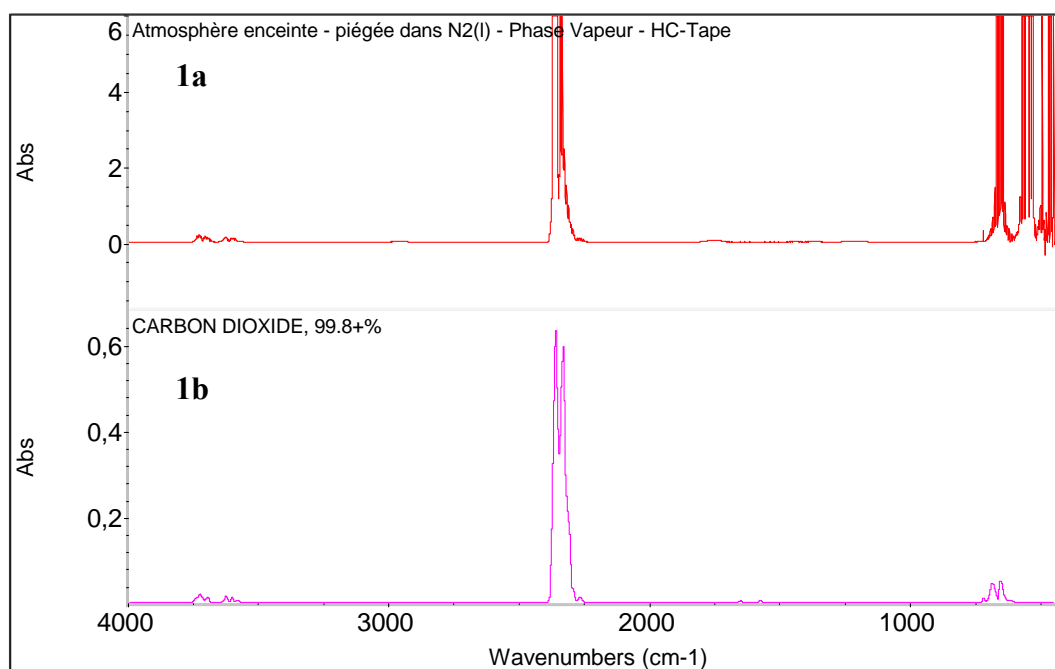
Au moyen d'une seringue en verre de 50 cc, le gaz contenu dans le piège est prélevé, et analysé en transmission au moyen d'un spectromètre infrarouge muni d'une cellule d'analyse des gaz à fenêtres de

CaF₂. Il s'agit de CO₂, le spectre étant saturé, il n'est pas possible de mettre en évidence la présence éventuelle d'autres espèces (cf. Figure 81 (1a), l'absorbance est de 4).

Le liquide contenu au fond du piège est également analysé par infrarouge, par réflexion totale atténuée sur un cristal de diamant, ce qui permet de l'identifier comme étant majoritairement de l'eau, mais aussi d'autres espèces organiques, très certainement des composés carbonylés (C=O) dont la présence est indiquée par une bande d'absorption à 1700 cm⁻¹ (cf. Figure 81 (2)). La présence d'une bande d'absorption à 1200 cm⁻¹ (C-O) suggère également la présence d'esters comme produits d'oxydation. La présence d'un épaulement à 3350cm⁻¹ sur la bande des O-H de l'eau pourrait indiquer la présence d'acides carboxyliques (RCOOH).

Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle l'oxydation des volatils émis par le matériau se poursuit dans l'enceinte jusqu'à produire de l'eau et du dioxyde de carbone.

Cet essai n'a pas été mené plus avant, étant donné qu'il était difficile de l'utiliser pour quantifier le vieillissement.



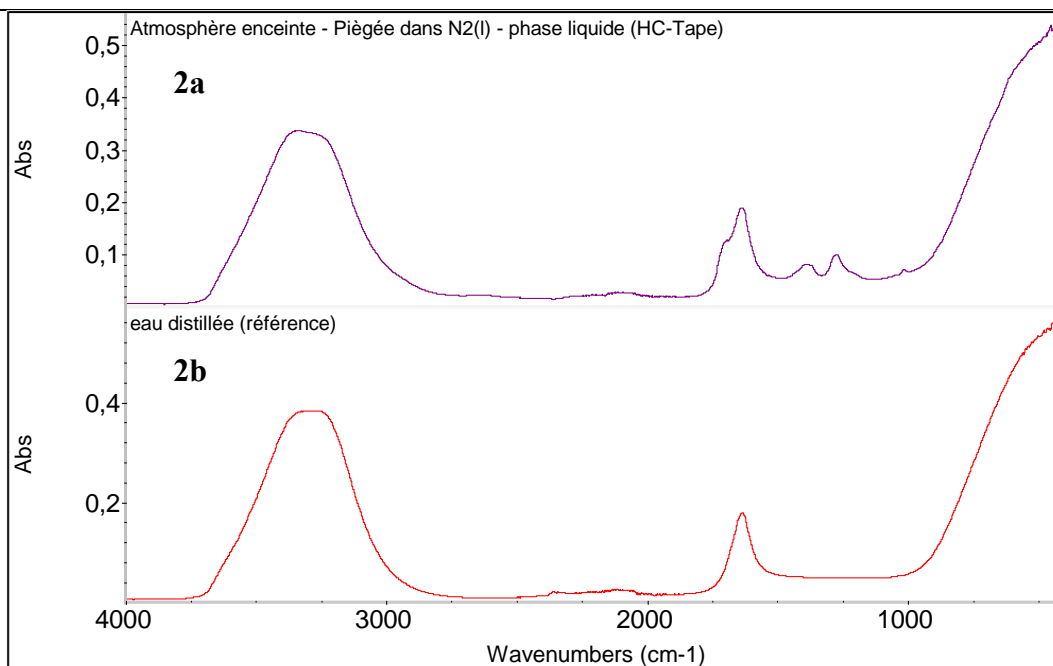


Figure 81 : Analyses par spectroscopie Infrarouge de l'atmosphère des enceintes de vieillissement, condensée dans un piège d'azote liquide, puis ramenée à température ambiante. (1a) phase vapeur – spectre saturé, (1b) spectre du CO₂ pur. (2a) phase liquide, (2b) spectre de l'eau pure.

8.2 Analyse des échantillons

8.2.1 Essai par réflexion totale atténuée (ATR)

La réflexion totale atténuée est une méthode rapide d'analyse. Elle consiste à plaquer l'échantillon contre un cristal, dans le cas présent un diamant, à l'intérieur duquel le rayon infrarouge se réfléchit totalement. L'onde évanescente pénétrant dans l'extrême surface de l'échantillon est utilisée pour construire le spectre d'absorption de celui-ci.

L'analyse directe de l'échantillon ne donne cependant aucun résultat. En effet, le matériau est trop rigide pour permettre un contact intime avec le cristal et seul l'air piégé entre l'échantillon et le cristal est analysé.

L'échantillon est donc réduit en poudre au moyen d'une lime diamantée. La poudre est ensuite analysée par réflexion totale atténuée. Le spectre est comparé aux spectres du verre et du mica provenant d'un ruban verre + mica de référence (Figure 82).

Les bandes d'absorption des charges dominant le spectre, une large bande entre 1300 cm⁻¹ et 1500 cm⁻¹ est également observable.

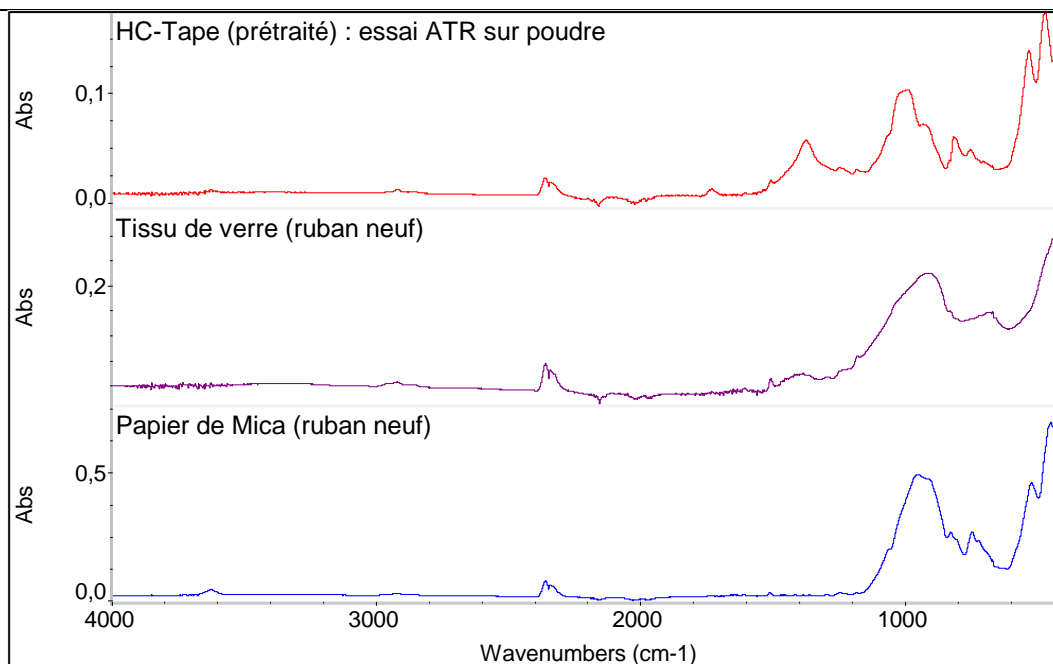


Figure 82 : Spectres infrarouge du matériau HC-Tape acquis en ATR sur poudre. Comparaison avec les spectres du verre et du mica.

8.2.2 Essai en transmission dans une pastille de Bromure de Potassium (KBr)

Afin d'améliorer la sensibilité de l'analyse, il a été essayé de travailler en transmission. Pour ce faire, la poudre obtenue en limant l'échantillon est mélangée à du Bromure de Potassium (KBr) qui est transparent sur la gamme spectrale considérée. Les fibres de verre sont, autant que possible, retirées. L'ensemble est finement broyé au moyen d'un pilon et d'un mortier en agate. Enfin, la poudre obtenue est comprimée sous vide d'air au moyen d'une presse hydraulique. On obtient ainsi une fenêtre pouvant être analysée en transmission.

La sensibilité de mesure est meilleure qu'en ATR, cependant, le spectre obtenu reste difficilement interprétable, il reste en effet dominé par les bandes d'absorption du mica et par la large bande située entre 1300 et 1500 cm^{-1} .

De plus, cette méthode nécessite un échantillonnage complexe pouvant générer d'importantes incertitudes dans le cas d'un suivi de vieillissement.

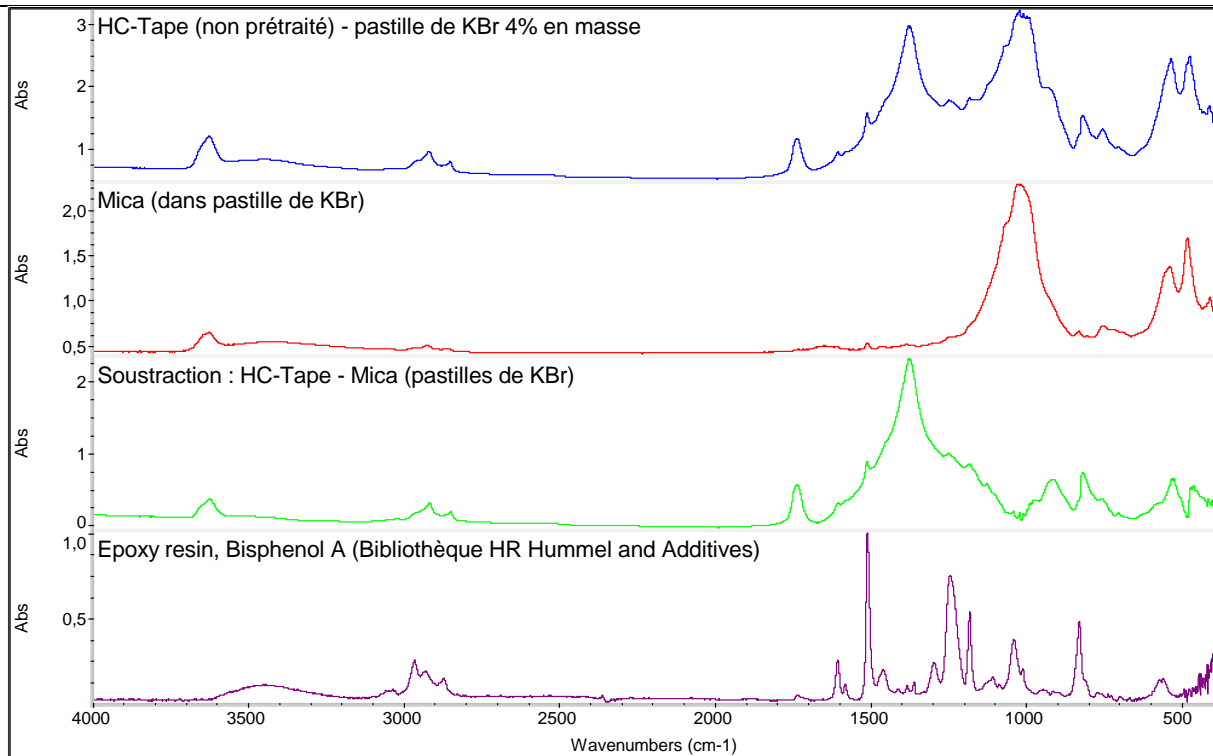


Figure 83 : Analyse du matériau HC-Tape par spectrométrie infrarouge. Analyse en transmission dans pastille de KBr. Comparaison avec le spectre du mica acquis de la même manière et le spectre d'une DGEBA provenant d'une bibliothèque commerciale.

8.2.3 Essai en réflexion Spéculaire

La réflexion spéculaire, qui consiste à faire se réfléchir à la surface de l'échantillon le rayonnement infrarouge, permet d'analyser directement la surface d'un échantillon rigide. Cet essai ne nécessitant pas d'échantillonnage particulier, il pourrait permettre de suivre le vieillissement du matériau (Figure 84).

Le spectre observé est bien défini, mais il s'agit avant tout du spectre du mica. On observe une diminution de la bande entre 1300 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} après 1450 h de vieillissement à 155°C . Cependant, lorsque le matériau vieilli, son état de surface se modifie, des composés volatils sont émis et il est possible que la couche de résine de surface s'amincisse pour laisser apparaître le plan de mica. Il n'est donc pas observé de modification de la nature chimique de la résine, mais une augmentation de la quantité de mica présent en surface de l'échantillon.

La bande d'absorption à 1400 cm^{-1} peut être attribuée à la charge de nitrure de bore dont les bandes d'absorption principales se situent vers 780 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} [ARE2005].

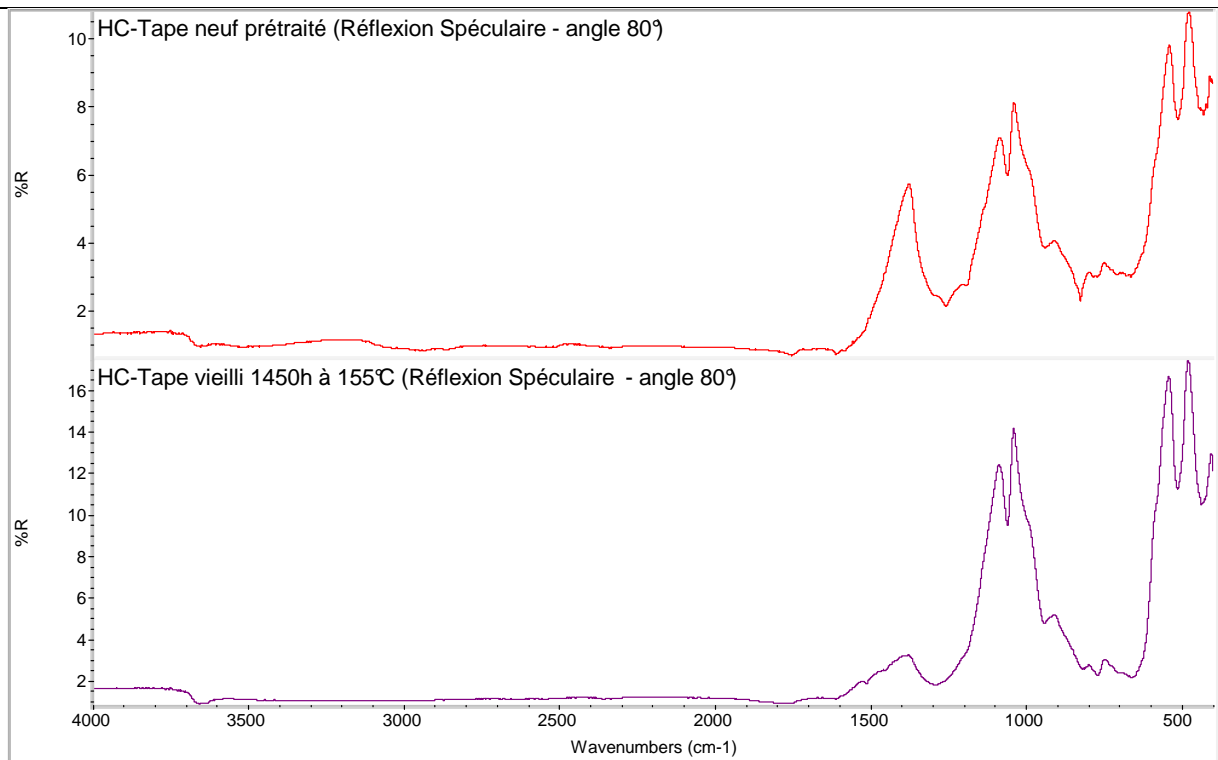


Figure 84 : Matériau HC-Tape : acquisition d'un spectre d'absorption infrarouge, acquisition en réflexion spéculaire.

Discussion

1. Analyse des méthodes de mesures

Au cours de cette étude, le vieillissement des isolants a été suivi au travers de diverses méthodes d'essais, afin de comprendre les évolutions du matériau et ses processus de dégradation.

Pour juger de la pertinence de ces méthodes plusieurs paramètres sont à considérer :

- L'analyse met-elle en évidence une évolution significative des propriétés mesurées ?
- L'analyse est elle reproductible sur des échantillons considérés comme équivalent

On définit par dispersion le pourcentage établi à partir des Équation 13 et Équation 14 :

$$\text{Équation 13} \quad \left| \frac{\text{Ecart - Type}}{\text{Moyenne}} \right| \times 100 = \text{Dispersion} \quad [\%]$$

$$\text{Équation 14} \quad \text{Ecart - Type} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Dans lesquelles :

- n : nombre de valeurs considérées
- x : chacune des valeurs considérées

1.1.1 Reproductibilité des mesures des évolutions de masse

Cette mesure est sans doute celle présentant les évolutions les plus significatives, associées à la meilleure reproductibilité entre les essais. Pour des évolutions de masses supérieures à 20mg, la dispersion sur les mesures est comprise entre 5 et 10%.

La dispersion sur les mesures de masse a plusieurs origines :

- L'incertitude de la balance, celle-ci est de 0,1mg. Ceci ne rentre en compte que pour les très faibles évolutions de masse.
- L'éventuel détachement de matière lors du prélèvement des échantillons : lorsqu'un échantillon très vieilli est prélevé, il peut s'effriter et perdre ainsi en masse lorsqu'il est manipulé. Si cette perte de masse « mécanique » n'est pas négligeable devant la

perte de masse liée aux mécanismes thermo-oxydatifs, alors la dispersion sur les mesures peut devenir très importante.

Ceci se retrouve sur la dispersion de mesures de masses pour le matériau HC-Tape. Lorsque l'évolution de masse est faible (pour des masses de l'ordre de 10mg, au moment du retour à la masse initiale, la dispersion entre les mesures est de l'ordre de 80%). Le matériau HC-Tape a en effet tendance à s'effriter au niveau du plan mal imprégné.

- La dispersion dans les dimensions des échantillons due aux imperfections de la découpe.

1.1.2 Reproductibilité des mesure de la température de transition vitreuse et du module élastique par DMA

La mesure de DMA étant relativement longue, il est difficile de réaliser un grand nombre d'essais sur un même type d'échantillon. Il est en revanche systématiquement analysé 3 échantillons pour un temps de vieillissement donné.

Un essai de reproductibilité portant sur six échantillons avait été réalisé lors du choix du sens de découpe sur le matériau HC-Tape. Cependant ces essais avaient été menés sur un autre appareil (TA RSA III) avec des échantillons dont l'épaisseur avait été réduite par fraisage pour s'adapter aux limites de force permises par l'instrument. Il avait été en revanche montré que l'analyse DMA, sur des échantillons découpés dans le sens transverse à l'enrubannage présentait une plus grande dispersion sur leurs mesures. Ceci a été attribué à des décollements locaux des plans de mica. Ces essais sont présentés dans le chapitre II – Résultats, § 0, p. 77.

La première grandeur étudiée est la valeur de la température de transition vitreuse T_g , assimilée à la température pour laquelle la $\tan\delta$ passe par un maximal.

La seconde grandeur suivie au cours du vieillissement est la valeur du module élastique E' , mesuré à des températures inférieures (plateau vitreux) et supérieure (plateau caoutchoutique) à la température de transition vitreuse.

1-1-2-1 Mesure de la température de transition vitreuse

Les facteurs principaux influençant une mesure de température de transition vitreuse sont principalement le volume de l'échantillon et la vitesse de chauffe appliquée à l'échantillon.

La température est mesurée dans le four de la DMA au moyen d'un thermocouple situé au plus près de l'échantillon. La circulation d'air dans le four est telle que la température dans celui-ci est homogène. Le facteur limitant se trouve donc être le volume de l'échantillon : il faut en effet que la température au cœur de l'échantillon ne soit pas trop différente de la température de surface mesurée par la sonde.

Dans le cadre de cette étude les échantillons sont massifs, le seul moyen de s'assurer que la température de l'échantillon est en équilibre avec celle du four est de travailler avec des vitesses de chauffe suffisamment lentes. C'est pourquoi l'ensemble des essais est mené à des vitesses de chauffe ne dépassant pas 1°C/min. Des temps inférieurs n'apportant pas de décalage sensible du pic de $\tan\delta$ (Figure 49).

Comme il peut également l'être observé sur la Figure 85, le maximum du pic de $\tan\delta$ est susceptible de s'étendre sur une plage de quelques degrés Celsius (3°C dans le cas de l'échantillon présenté). Lorsqu'on considère l'écart-type sur les moyennes des valeurs mesurées au cours des vieillissements, on note que celui-ci se situe en dessous des 2°C, ce qui est cohérent avec l'observation précédente (Figure 86).

Il est cependant à noter une plus grande dispersion sur les mesures dans le cas du matériau de classe H, Ces écarts ne sont pas explicables au travers de la méthode de mesure, ils doivent donc provenir du matériau lui-même.

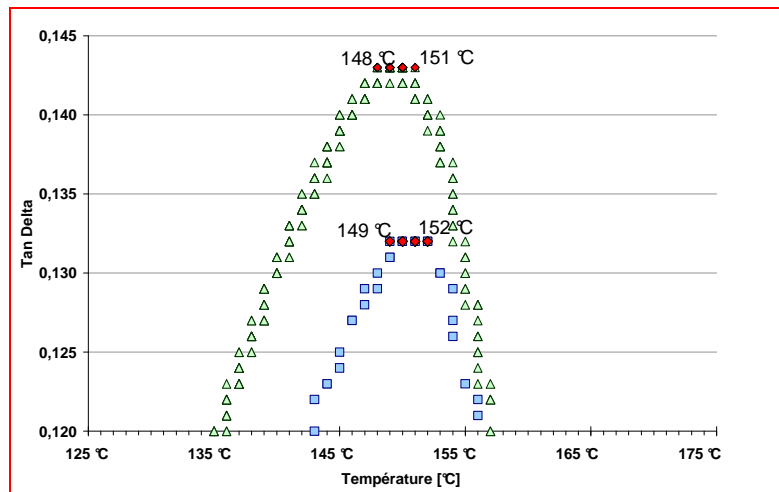
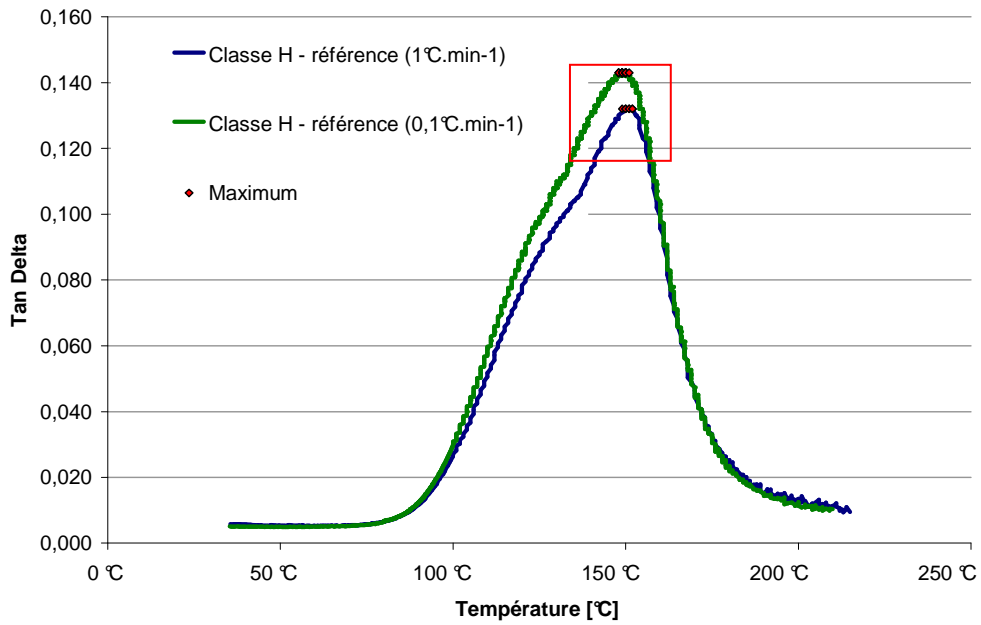


Figure 85 : Classe H - en dessous d'une vitesse de chauffe de 1°C/min, on n'observe pas de décalage du pic de $\tan\delta$

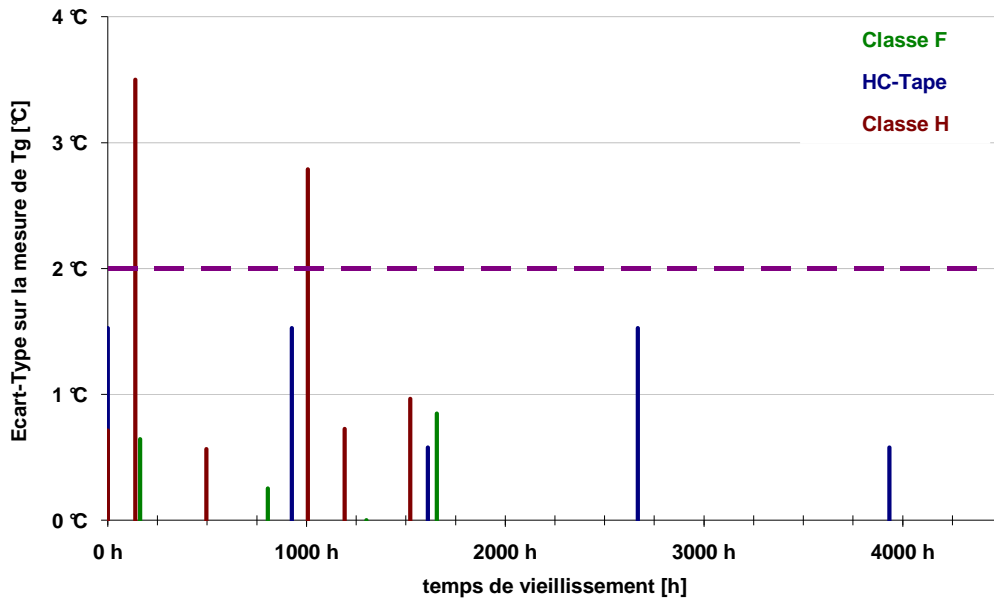


Figure 86 : Ecart-Type sur la valeur mesurée par DMA de la température de transition vitreuse, assimilée à la température au maximum de $\tan\delta$ lors des différents essais de vieillissement sur chacun des matériaux.

1-1-2-2 Mesure du module élastique

La dispersion sur ces mesures provient avant tout des limites de l'appareil : l'appareil mesure une raideur k , avec une précision annoncée de $\pm 4,8\%$. Le logiciel de traitement de données convertit ensuite cette raideur en une valeur de module selon l'équation :

$$\text{Équation 15} \\ E' = \frac{24L^3}{b \cdot h^3 \cdot \pi^4} \cdot \left(k \cdot \cos \delta + \frac{\omega^2 \cdot \rho \cdot L \cdot b \cdot h}{2} \right)$$

la masse volumique de l'échantillon « ρ » est calculée à partir de ses dimensions « L^* » (Longueur), « b » (largeur) et « h » (épaisseur) et de sa masse « m » selon la formule : $\rho = m/(L^* \cdot b \cdot h)$. L'Équation 15 peut donc être réécrite de la manière suivante :

$$\text{Équation 16} \\ E' = \frac{24L^3}{b \cdot h^3 \cdot \pi^4} \cdot \left(k \cdot \cos \delta + \frac{\omega^2 \cdot m \cdot L}{2 \cdot L^*} \right)$$

« L^* » désigne la longueur réelle de l'échantillon, « L » représentant la distance entre appuis du mors de flexion. L'incertitude sur « L » est considérée comme négligeable.

L'origine de l'incertitude sur la mesure de E' dépend donc :

- des limites liées à l'appareil (données constructeur):
 - $\Delta k/k = 4,8\%$
 - $\Delta \delta/\delta = 0,01\%$ (négligeable)
 - $\Delta \omega/\omega = 0,01\%$ (négligeable)

- de la limite liée à la balance (l'échantillon est pesé pour déterminer sa masse volumique) :
 - $\Delta m/m = 0,02\%$ (négligeable)
 en se basant sur un échantillon de DMA de masse 5,5 g et une précision de la balance de 0,1 mg (cas le plus contraignant).

- des limites dans le dimensionnement des échantillons :
 - $\Delta L^*/L^*$
 - $\Delta b/b$
 - $\Delta h/h$

Les dimensions utilisées pour le calcul sont en réalité des mesures moyennes : les échantillons sont découpés au moyen d'une scie diamantée, et leur épaisseur est celle de la plaque arrachée de la barre d'alternateur, moins ce qui a été enlevé par polissage.

La dispersion sur les mesures dimensionnelles est évaluée à partir des mesures réalisées pour 6 échantillons de chaque type de matériaux. Les valeurs moyennes ainsi que les valeurs minimales et maximales obtenues sont rassemblées dans le Tableau 12. Les dimensions des échantillons de DMA sont mesurées au moyen d'un palmer de marque Mitutoyo, annonçant une erreur de $\pm 2 \mu\text{m}$. Dans le cas du matériau HC-Tape, une seule mesure était réalisée pour la longueur « L^* », et trois mesures pour chaque dimension « b » et « h ». Pour les matériaux de Classe H et de Classe F, 3 mesures sont réalisées sur « L^* » et 10 mesures selon chacune des dimensions « b » et « h ».

L'incertitude de mesure liée au palmer ($\pm 2 \mu\text{m}$) est négligeable pour les dimensions mesurées. La dispersion relevée sur les dimensions des échantillons est liée au non parallélisme de ces

derniers. Ce dernier trouve son origine dans l'arrachage de l'isolant de la barre conductrice, le polissage de la barre et la découpe des échantillons.

Tableau 12 : Dispersion moyenne sur les dimensions d'échantillons de DMA en fonction du matériau. Valeurs évaluées sur 6 échantillons de chaque matériau. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs minimum et maximum de dispersion

	Classe F	HC-Tape	Classe H
$\Delta L^*/L^*$	0,03% (0,00% - 0,06%)	Non applicable (1 seule mesure)	0,2% (0,1% - 0,4%)
$\Delta b/b$	0,9% (0,2% - 2,6%)	1,1% (0,3% - 2,3%)	1,3% (0,3% - 2,6%)
$\Delta h/h$	0,7% (0,3% - 1,1%)	2,7% (1,0% - 4,0%)	2,1% (1,6% - 2,4%)

À l'exception de la longueur de l'échantillon, les écarts observés sur un même échantillon dans ses dimensions ne sont pas négligeables. Si on considère un calcul rapide d'incertitude, omettant les grandeurs pour lesquelles les incertitudes sont négligeables, on obtient l'Équation 17 :

$$\text{Équation 17}$$

$$\frac{\Delta E'}{E'} \approx 3 \times \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta k}{k}$$

Il n'est donc pas surprenant d'obtenir une incertitude de l'ordre de 10% sur les mesures de module. L'incertitude sur la valeur mesurée de k ne pouvant pas être améliorée, le seul moyen d'améliorer la mesure serait de travailler avec des échantillons parfaitement parallélépipédique et dont les dimensions seraient parfaitement définies, afin de rendre les incertitudes liées aux dimensions de l'échantillon négligeables.

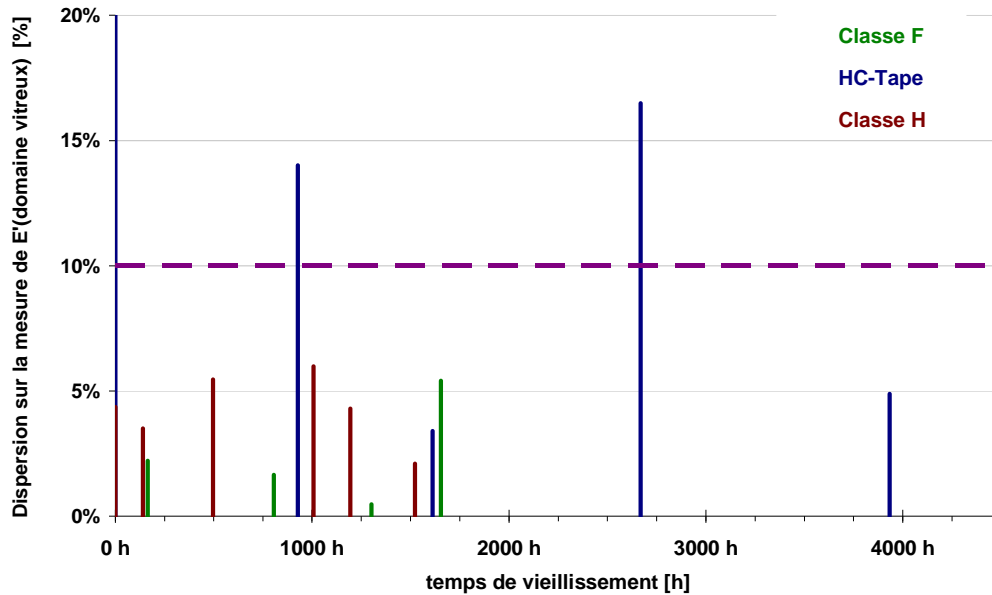


Figure 87 : Dispersion sur les mesures du module élastique, dans le domaine vitreux, par DMA lors des différents essais de vieillissement sur chacun des matériaux.

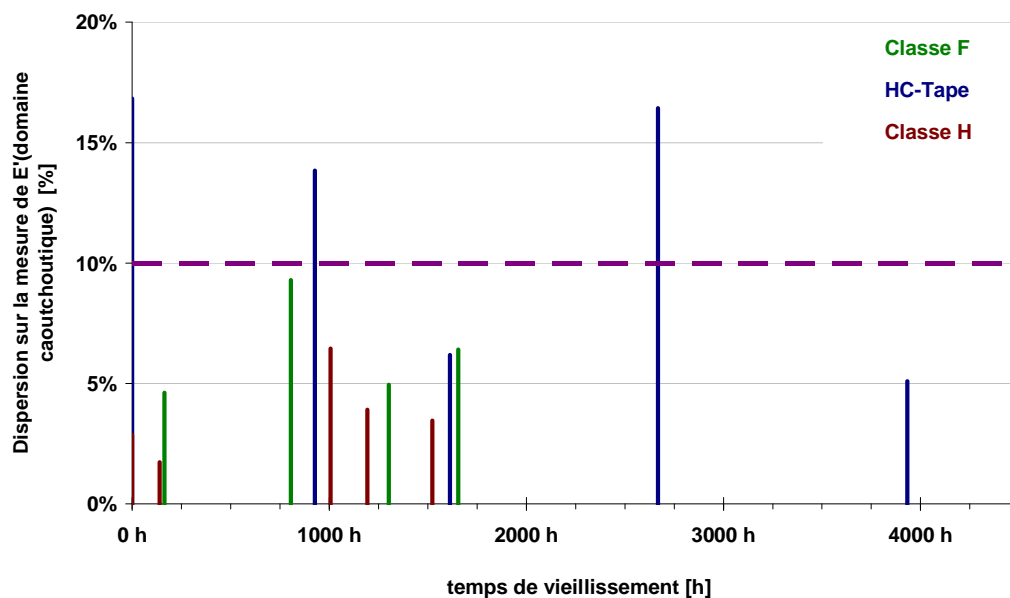


Figure 88 : Dispersion sur les mesures du module élastique, dans le domaine caoutchoutique, par DMA lors des différents essais de vieillissement sur chacun des matériaux.

1.1.3 Mesure de spectroscopie diélectrique

La reproductibilité des mesures est déterminée sur le matériau de Classe H. L'analyse n'étant pas destructive, tous les échantillons utilisés pour les mesures de spectroscopie diélectrique et de décharges partielles ont été testés à l'issue de leur prétraitement. Dix échantillons sont ainsi analysés, chacun étant analysé deux fois, en plaçant chacune des deux faces au contact de

l'électrode de mesure. Ceci a permis d'évaluer une dispersion sur les mesures lorsqu'elles sont réalisées sur des échantillons considérés comme identiques entre eux (Figure 89).

La dispersion sur ces mesures, en fonction de la fréquence, est représentée Figure 89.

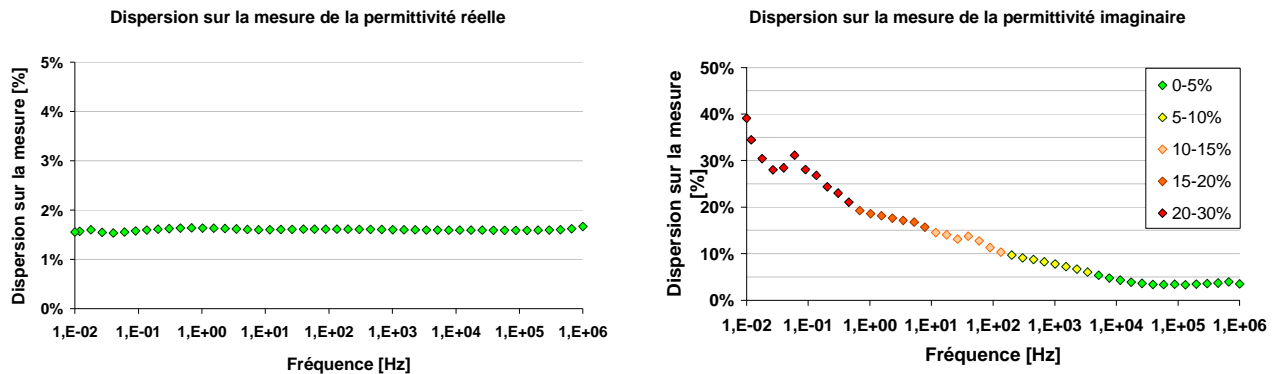


Figure 89 : Dispersion observées sur les permittivités réelle et imaginaire d'un lot de matériau de Classe H. Moyenne de 10 échantillons, analysés 2 fois chacun.

Si les mesures de la permittivité réelle ϵ' sont très reproductibles, avec une erreur constante inférieure à 2%, la dispersion sur les valeurs de la permittivité imaginaire ϵ'' augmente de façon importante lorsque la fréquence d'analyse diminue, dépassant les 10% pour des fréquences inférieures à 100Hz (Figure 89). De ce fait, seules les valeurs de permittivité à des fréquences supérieures à 10 kHz ont été considérées au cours de l'étude, car présentant une incertitude inférieure à 5%.

Ceci peut s'expliquer par la présence d'un film d'air entre les électrodes et l'échantillon, associé à l'inhomogénéité de la surface du matériau. Ce film d'air, dont l'épaisseur ne peut pas être contrôlée, induit une dispersion sur les mesures à basses fréquences, dans le domaine de la conduction et de la polarisation interfaciale. Cette dispersion à basse fréquence est telle qu'elle rend ces résultats inexploitable.

Il aurait été possible d'attribuer la dispersion inter-échantillons au nombre de défauts d'interface existant au sein d'un même échantillon. Cependant, les deux mesures réalisées sur un même échantillon présentent également une dispersion importante l'une par rapport à l'autre, ce qui suggère qu'il s'agit surtout d'un effet lié à l'interface entre l'électrode et l'échantillon et de la rugosité de celle-ci (Figure 90).

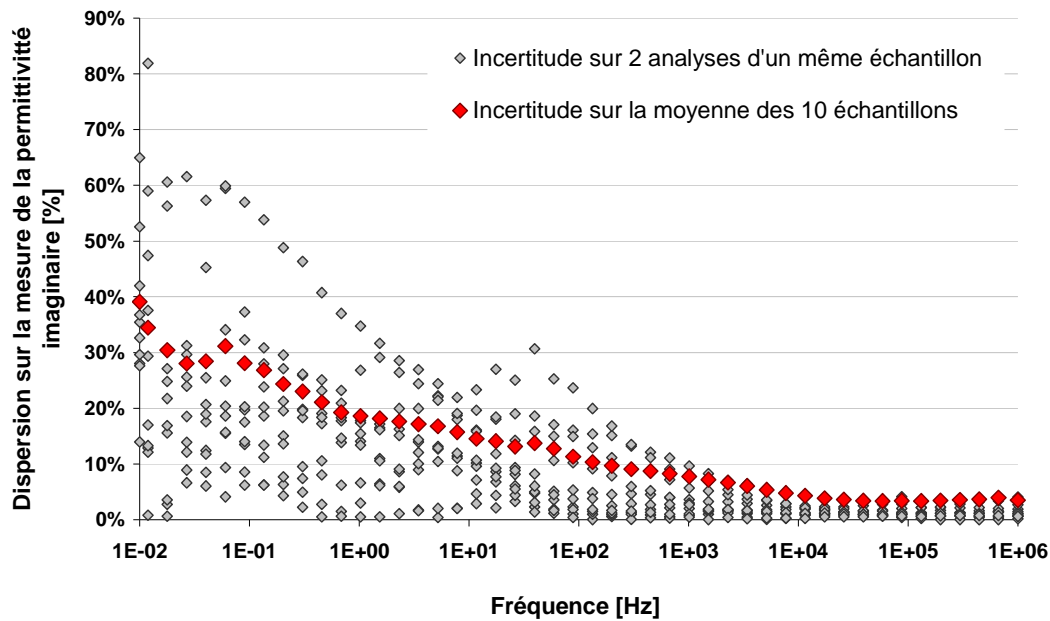


Figure 90 : Comparaison entre la dispersion sur la mesure de permittivité imaginaire de 10 échantillons de matériau de Classe H analysés deux fois et l'incertitude entre chacune des deux mesures successives réalisées sur un même échantillon (l'échantillon est retourné dans la cellule de mesure entre les deux essais).

2. Analyse qualitative des résultats

2.1 Prises de masse

Au vu du mode de vieillissement, il est possible de supposer qu'au moins deux modes de vieillissement concomitants existent au sein d'un même échantillon :

- Un vieillissement thermo-oxydatif prenant place là où l'oxygène est en mesure de diffuser. Ce type de vieillissement conduit à la formation d'espèces oxydées et peut induire une augmentation de la masse de l'échantillon dans le cas où la pression d'oxygène est suffisante [TSO2001] en parallèle du départ de composés volatils. Les réactions de réticulation oxydantes sont possibles, même si elles ne sont généralement importantes que dans le cas de matériaux présentant un haut taux d'insaturations. Dans le cas contraire, ce sont les ruptures de chaînes qui prédominent [HUY1990]. Ne connaissant pas la nature exacte du durcisseur (insaturé ou saturé), il n'est pas possible de prédire si des phénomènes de réticulation oxydante sont à prévoir.
- Un vieillissement anaérobie, prenant place au cœur des échantillons, au-delà du front limite de diffusion de l'oxygène, dû au seul effet de la température. Cet effet se superpose également en surface à l'oxydation. Différents phénomènes peuvent se

produire : généralement il se produit une post-cuisson du matériau. Il est également observé la rupture de chaînes par une décomposition des ponts esters entre les chaînes. L'anhydride est régénéré et, selon sa nature il peut diffuser hors du matériau et donner lieu à une perte de masse (cas du durcisseur HHPA : anhydride hexahydrophthalique) ou rester lié au réseau macromoléculaire (cas du durcisseur MTHPA : anhydride méthyltetrahydrophthalique) [HUY1992].

2.2 Propriétés visco-élastiques.

Il a été observé lors de l'analyse de l'atmosphère des enceintes par FTIR, p.118, que celle-ci se charge d'humidité au cours du vieillissement. Ceci a été attribué à l'oxydation poussée que subissent les volatils émis lors de la dégradation [BUC2000] [TSO1993]. Il est connu que l'eau peut engendrer des phénomènes de plastification et une chute de la température de transition vitreuse. La valeur du module élastique dans le domaine caoutchoutique étant peu sensible à cette plastification, il est possible d'observer une augmentation de cette valeur liée à une densification du réseau polymère et une diminution de la température de transition vitreuse, liée à la plastification [IVA2000].

Il est, en effet, à rappeler que la valeur du module d'Young dans le domaine caoutchoutique ($T > T_g$) est directement liée à la densité du réseau polymère [VER2002]. L'Équation 18, dérivant directement de la relation de Flory, décrit cette relation. Dans le cas des mesures de DMA réalisées $E' \# E''$, les essais étant réalisés dans une gamme de contrainte impliquant un comportement élastique du matériau.

Équation 18

$$E_{T > T_g} = 3 \cdot R \cdot T \cdot \frac{\rho}{M_c}$$

Avec

- $E_{T > T_g}$ Module d'Young sur le plateau caoutchoutique [Pa]
- R Constante des gaz parfaits ($= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T Température [K]
- M_c Masse molaire moyenne du segment entre deux nœuds consécutifs du réseau [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Le teneur en eau des échantillons après vieillissement n'a cependant pas été contrôlée, car il aurait alors fallu les sécher avant de les analyser. Les analyses étant considérées comme

destructives, réaliser un séchage après analyse n'aurait pas été cohérent. Cependant, les échantillons sont stockés dans un film étanche (parafilm) après le prélèvement et analysés rapidement.

2.3 Propriétés diélectriques.

Grâce au séchage et à la réticulation préalable, la diminution des pertes diélectriques parfois observées dans un premier temps sur des barres non complètement réticulées [FAR2006] n'a pas lieu ici. L'augmentation des pertes diélectriques observée est attendue comme conséquence du vieillissement. Aux basses fréquences, cette augmentation résulte de l'introduction de porteurs de charges, issus de l'oxydation.

Les réactions d'oxydation provoquent la formation de liaisons polaires, et donc de dipôles supplémentaires, dans la chaîne polymère. L'apparition de ces dipôles, susceptibles de s'orienter dans le champ électrique, provoque une augmentation des pertes diélectriques dans le domaine de la polarisation d'orientation. La diminution des pertes diélectriques qui intervient de façon significative après 1000h environ sur les matériaux classe H et de type HC tape est plus surprenante et n'a pas reçu d'explication satisfaisante. Est-il possible que la réticulation provoquée par l'oxydation conduise à une diminution de la concentration des dipôles qui contribuent aux pertes diélectriques ?

2.4 Analyse comparative des résultats

Plusieurs paramètres ont été suivis au cours de l'étude. Il est donc intéressant de rechercher des corrélations entre les évolutions des différentes grandeurs caractéristiques. Afin de pouvoir comparer les évolutions des différentes grandeurs entre elles, les valeurs relatives par rapport à la valeur initiale sont calculées.

Les valeurs considérées, pour chacun des matériaux, sont :

- l'évolution de la masse de résine,
- l'évolution de la température de transition vitreuse
- la valeur de la permittivité diélectrique imaginaire (ϵ'') à une fréquence de 115 kHz.

Chacune de ces grandeurs est ainsi exprimée en pourcentage par rapport à la grandeur initialement mesurée sur le matériau neuf.

2.4.1 Matériau de Classe F

La Figure 91 met en évidence les évolutions des grandeurs caractéristiques du matériau de Classe F.

Tout d'abord, il convient de considérer l'évolution de la température de transition vitreuse de la résine, T_g . L'incertitude sur cette mesure est d'environ $\pm 2^\circ\text{C}$. Les températures de transition vitreuse mesurées sont de l'ordre de 115°C . Les évolutions observées peuvent donc être considérées comme minimales. En particulier le comportement du point à 1300 h n'est pas aberrant au regard des incertitudes.

L'évolution de la T_g verrait une très légère augmentation dans les cinq cents premières heures de vieillissement, puis une légère diminution.

Il est également observé que les pertes à haute fréquence augmentent comme la masse diminue ce qui pourrait s'expliquer par l'apparition de liaisons polaires issues de l'oxydation dans la matrice.

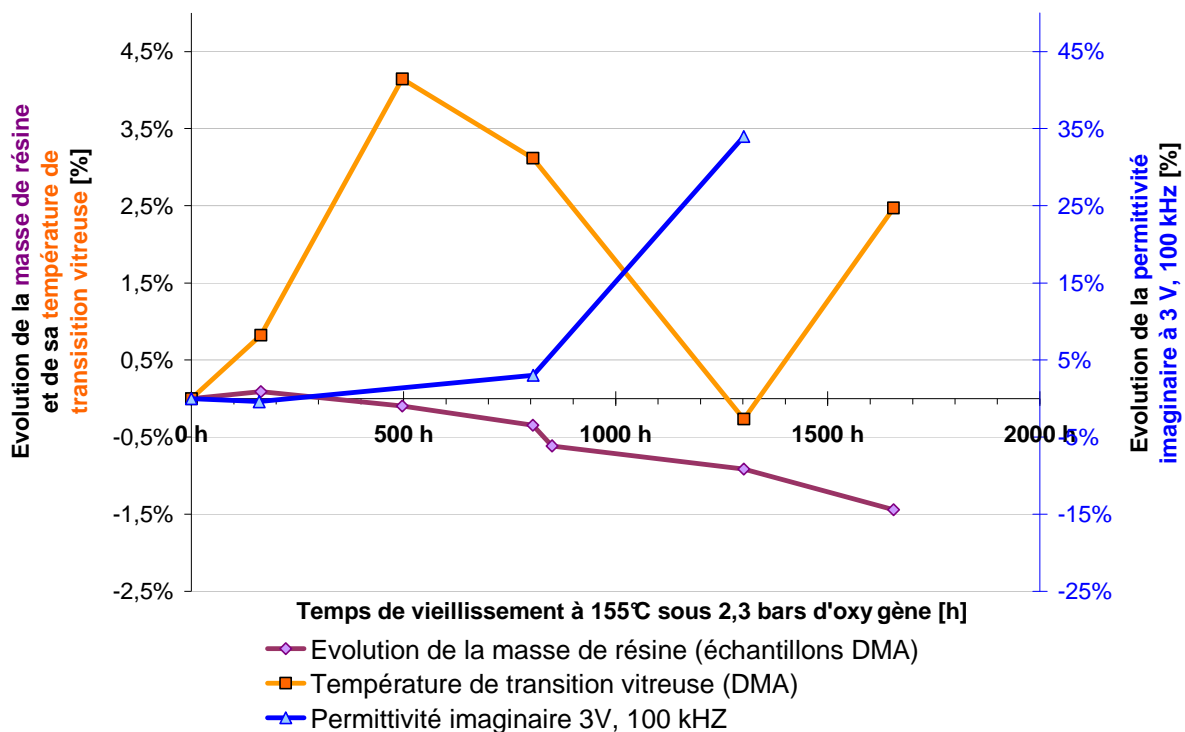


Figure 91 : Représentation des évolutions relatives de la masse, de la température de transition vitreuse et de la permittivité imaginaire à 3 V, 100 Hz du matériau de Classe F, soumis à un vieillissement à 155°C sous 2,3 bars d'oxygène.

2.4.2 Matériau HC-Tape

La Figure 92 représente les évolutions des grandeurs caractéristiques du matériau HC-Tape au cours de son vieillissement sous pression d'oxygène.

La chute de la valeur de T_g est suivie par une diminution des pertes diélectriques à haute fréquence. Cette chute de T_g est attribuée à la formation d'eau dans l'enceinte par des réactions d'oxydation poussées. Il s'agirait donc d'un phénomène parasite lié au système d'enceintes closes.

Il est à noter que les augmentations de la Tg et des pertes diélectriques se poursuivent après que le matériau ait commencé à perdre de sa masse. Cependant, la diminution des pertes et la stabilisation de la valeur de Tg semblent se produire lorsque la vitesse de perte de masse tend à diminuer.

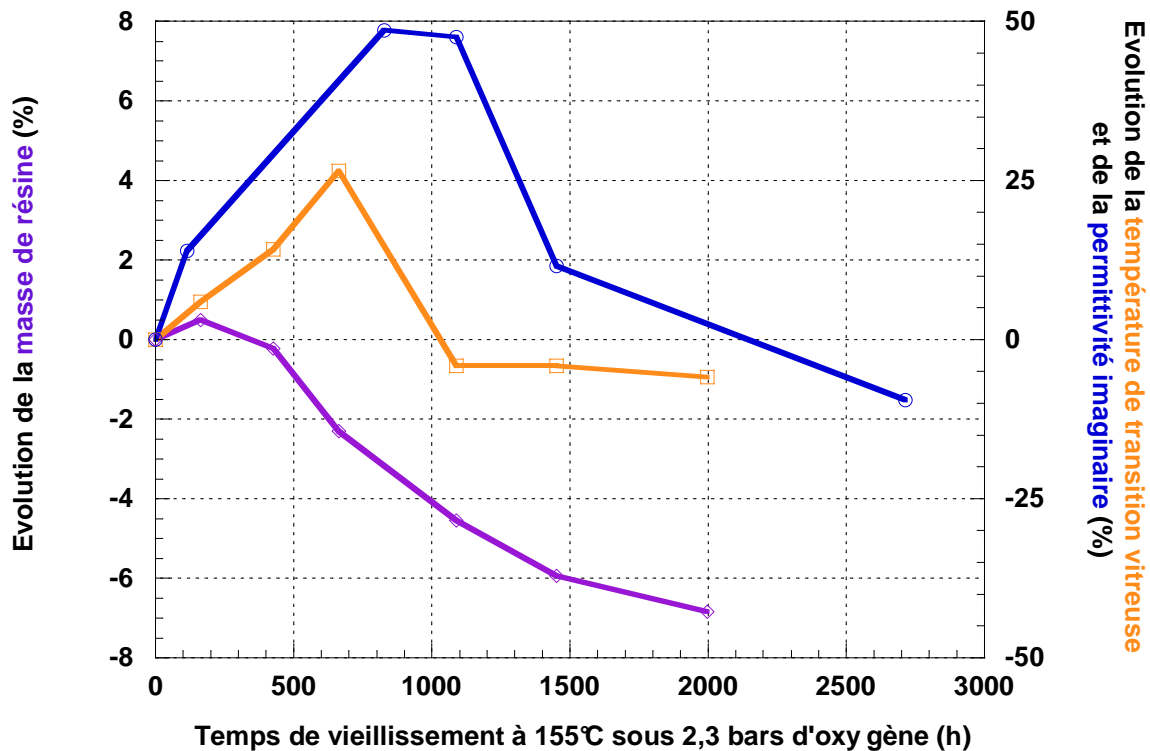


Figure 92 : Représentation des évolutions relatives de la masse, de la température de transition vitreuse et de la permittivité imaginaire à 3 V, 100 Hz du matériau HC-Tape, soumis à un vieillissement à 155°C sous 2,3 bars d'oxygène.

2.4.3 Matériau de Classe H

La Figure 93 représente l'évolution des grandeurs caractéristiques du matériau de Classe H au cours de son vieillissement sous pression d'oxygène.

Le vieillissement du matériau de Classe H semble pouvoir se décomposer en deux temps. Tout d'abord, la température de transition vitreuse du matériau diminue comme les pertes diélectriques à haute fréquence augmentent. Dans un second temps, après 1000h à 180°C sous 2,3 bars d'O₂, les deux tendances s'inversent et la Tg augmente légèrement pour tendre à se stabiliser à des valeurs inférieures à sa valeur initiale (-8%) et les pertes diélectriques tendent à diminuer.

Ce phénomène n'est pas observable sur la cinétique des évolutions de masse : la masse de l'échantillon décroît de manière quasi linéaire au cours du vieillissement.

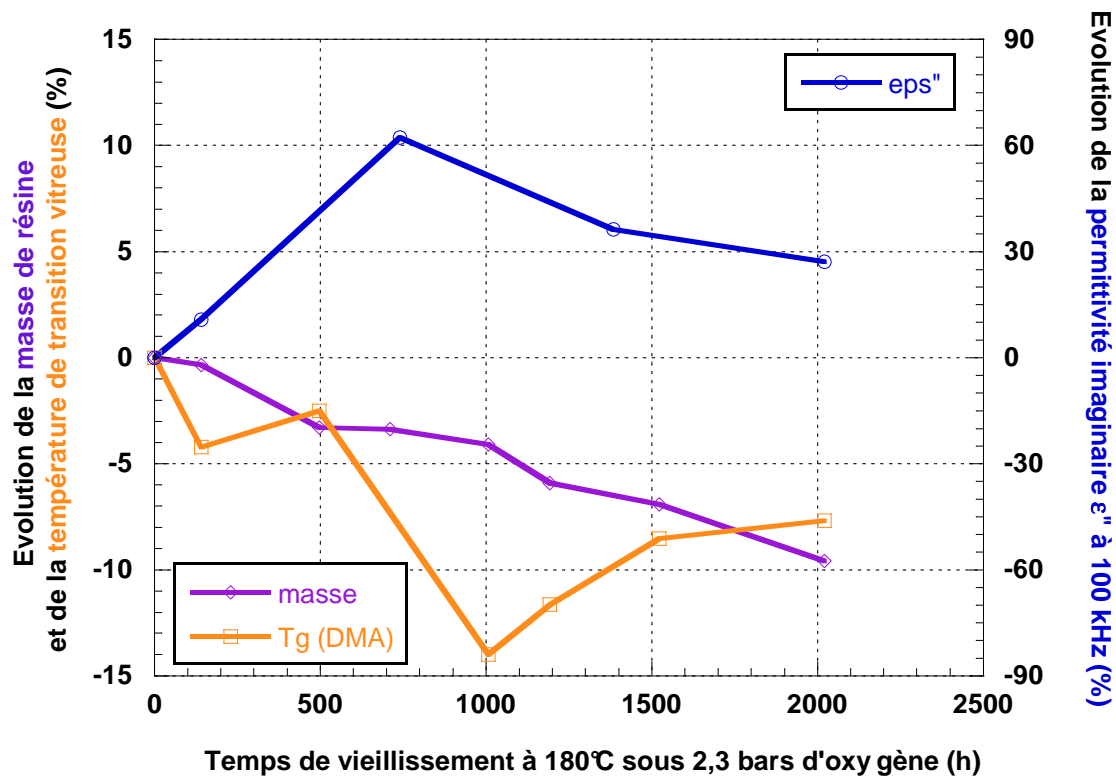


Figure 93 : Représentation des évolutions relatives de la masse, de la température de transition vitreuse et de la permittivité imaginaire à 3 V, 100 Hz du matériau de Classe H, soumis à un vieillissement à 180°C sous 2,3 bars d'oxygène.

3. Analyse quantitative du vieillissement

3.1 Vitesse de perte de masse

La Figure 94 représente schématiquement le mode de diffusion de l'oxygène au sein du composite. Il illustre l'effet barrière à la diffusion d'oxygène que jouent les paillettes de mica qui bloqueraient la diffusion par les faces latérales des échantillons.

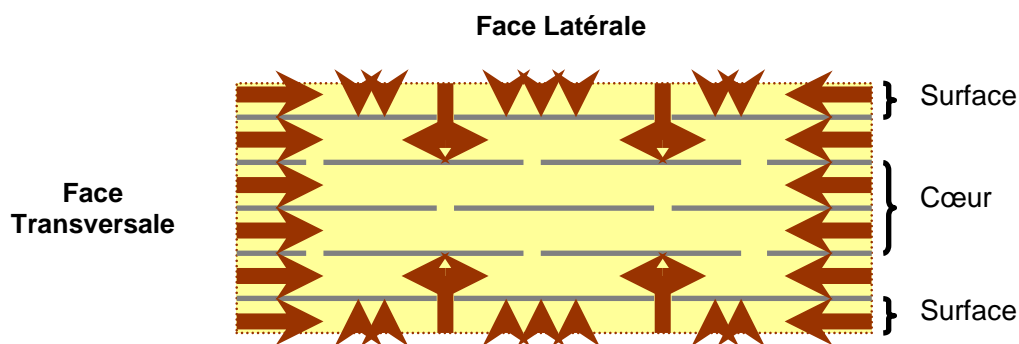


Figure 94 : Représentation schématique de la diffusion de l'oxygène entre les plans de mica.

Il est donc possible de décrire l'oxydation de l'échantillon selon le schéma suivant :

Echantillon sans plan de défaut

- Diffusion de l'oxygène sur toutes les faces de l'échantillon
- L'oxygène diffusant par les faces latérales est considérablement ralenti par le mica
- L'oxygène diffuse par les faces transversales entre les plans de mica

Echantillon avec un plan de défaut

- Diffusion de l'oxygène sur toutes les faces de l'échantillon, y compris les faces du plan de défaut (ce qui représenterait à peu près deux surfaces latérales supplémentaires)
- L'oxygène diffusant par les faces latérales et les faces du plan de défaut est considérablement ralenti par le mica
- L'oxygène diffuse par les faces latérales entre les plans de mica

Zones où l'oxygène ne diffuse pas

- Les zones non atteintes par la diffusion de l'oxygène restent soumises à l'effet de la température qui peut provoquer des ruptures de chaînes et donner lieu à des réarrangements structurels.

3.1.1 Vitesses de perte de masse latérale et transversale – calculs sur le matériau Classe H

En considérant l'effet barrière que joue le mica, il serait possible de penser que seules les faces transversales, c'est-à-dire les plans de découpes, perpendiculaires aux plans de mica, seraient le siège de phénomènes d'oxydation.

Ceci pourrait alors expliquer les différences observées dans les pertes de masse des échantillons destinées à l'analyse par DMA et ceux destinés aux mesure électriques (cf. Chapitres Résultats expérimentaux, § 3.2, p.87).

Le matériau de Classe H possède un comportement plus simple que les deux autres matériaux. En effet, il n'est pas observé de prise de masse lors du vieillissement et la perte de masse observée est quasi linéaire dans le temps. Afin, d'investiguer les rôles des différents bords des échantillons, c'est le profil de vieillissement de ce matériau qui sera choisi.

En faisant l'hypothèse d'un effet négligeable des faces latérales, les évolutions de masse de résine du matériau de Classe H, en grammes, sont ramenées à la seule surface transversale des échantillons (Figure 95).

Les deux courbes ne se superposent pas. Il semble donc que la perte de masse ne soit pas uniquement liée à la surface transversale, mais que la part latérale, bien que plus faible, ne soit pas négligeable.

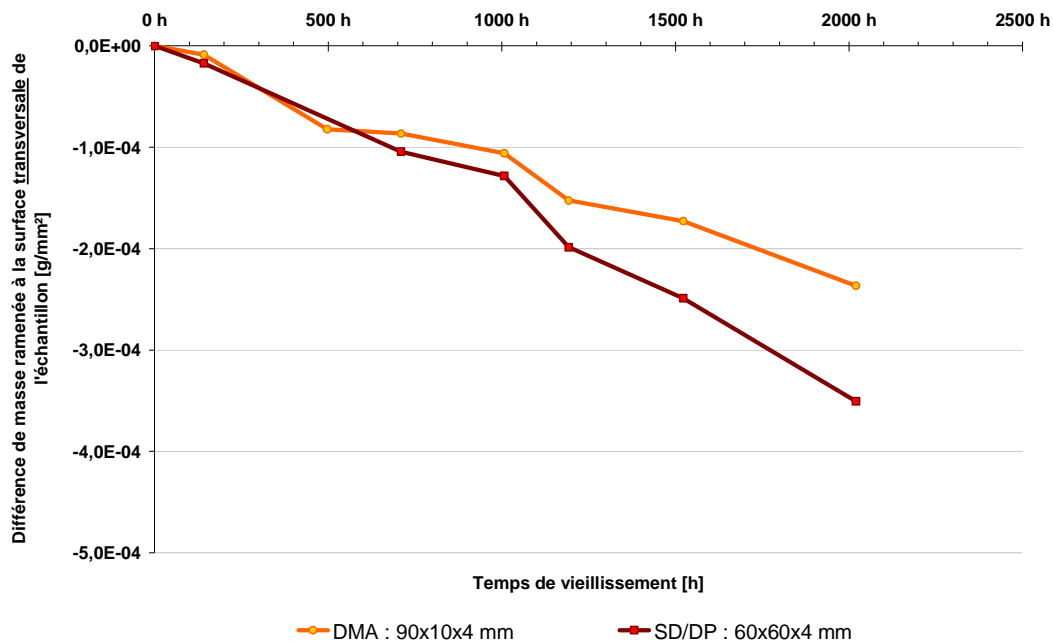


Figure 95 : Evolutions de la masse de résine dans le matériau de Classe H (en grammes), ramenées aux surfaces transversales des échantillons

Les pertes de masses, toujours exprimées en grammes, sont donc ramenées à la surface totale des échantillons. Ceci permet de déterminer une vitesse de perte de masse surfacique moyenne, en se basant sur un comportement linéaire de perte de masse (Figure 96).

Ceci permet d'établir, pour le matériau de Classe H, les pertes de masses surfaciques des échantillons de spectroscopie diélectrique/mesures de décharges partielles (SD/DP) et des échantillons de DMA (Tableau 13).

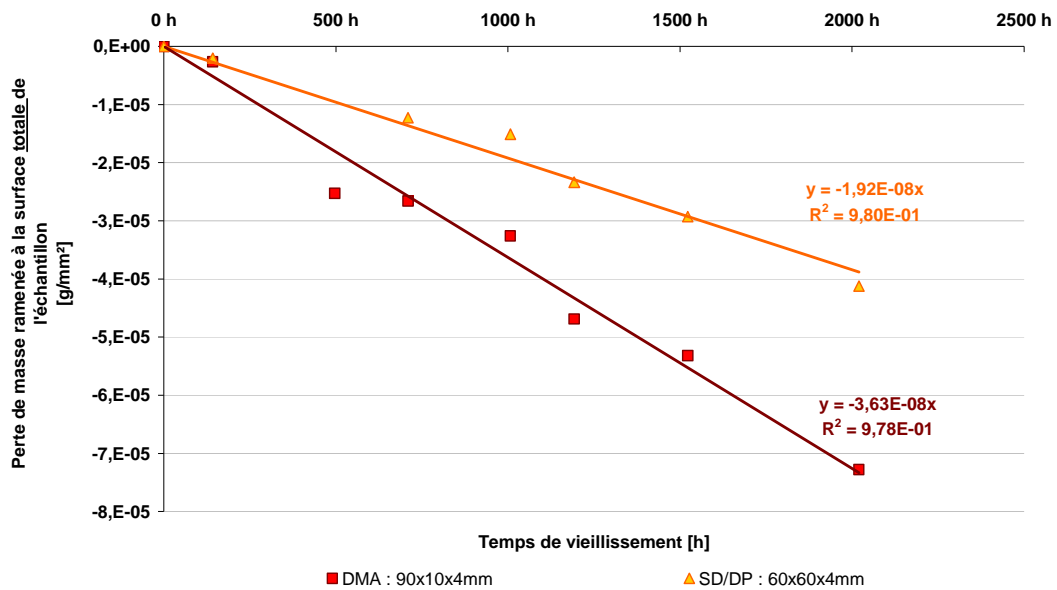


Figure 96 : Perte de masse des échantillons pour analyse DMA et analyse électriques (en grammes) ramenée à la surface totale des échantillons de Classe H. Détermination de la vitesse surfacique moyenne de perte de masse.

Tableau 13 : Classe H - perte de masse rapportée à la surface totale. Détermination d'une vitesse surfacique de perte de masse.

Type d'échantillons	Surface totale	Surface latérale	Surface transversale	Vitesse surfacique de perte de masse (par rapport à la surface totale)
DMA	2600 mm ²	1800 mm ²	800 mm ²	- 36 mg.m ⁻² .h ⁻¹
SD/DP	8160 mm ²	7200 mm ²	960 mm ²	- 19 mg.m ⁻² .h ⁻¹

Connaissant les vitesses de perte de masse surfaciques pour deux types d'échantillons de géométries différentes, il est possible d'écrire le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} V_{DMA} = S_{Lat - DMA} \times V_{Surf-Lat} + S_{Trans - DMA} \times V_{Surf.Trans} \\ V_{SD/DP} = S_{Lat - SD/DP} \times V_{Surf-Lat} + S_{Trans - SD/DP} \times V_{Surf.Trans} \end{cases}$$

Avec :

→ V_{DMA} : Vitesse de perte de masse des échantillons de DMA (en mg/h)

→ $V_{SD/DP}$: Vitesse de perte de masse des échantillons de DMA (en mg/h)

- $S_{\text{Lat-X}}$: Surface latérale de l'échantillon de type X (en m^2)
- $S_{\text{Trans-X}}$: Surface transversale de l'échantillon de type X (en m^2)
- $V_{\text{Surf.Lat}}$: Vitesse surfacique de perte de masse par les bords latéraux (en $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
- $V_{\text{Surf.Trans}}$: Vitesse surfacique de perte de masse par les bords transversaux (en $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

La résolution de ce système d'équations conduit alors aux valeurs de vitesses de pertes de masses par les bords latéraux et transversaux exprimés dans le Tableau 14 :

Tableau 14 : Vitesses surfaciques de perte de masse par les bords latéraux et transversaux des échantillons de matériaux de Classe H, soumis à un vieillissement à 180°C sous 2,3 bars d'O₂

Vitesse surfacique de perte de masse par les bords latéraux	-8,7 $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
Vitesse surfacique de perte de masse par les bords transversaux	-99 $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$

Il est important de noter que dans un alternateur, la diffusion de l'oxygène est globalement unidirectionnelle. Seule une des deux faces latérale est concernée.

3.1.2 Vitesses de perte de masse – cas des matériaux Classe F et HC-Tape

À la différence du matériau de Classe H, dont le comportement en masse évolue linéairement avec le vieillissement, les matériaux de Classe F et HC-Tape ont un comportement plus complexe. De toutes évidences, plusieurs phénomènes ont lieu au cours de leur vieillissement.

3-1-2-1 Matériau de Classe F

Dans le cas du matériau de Classe F, une première étape de prise de masse est observée (Figure 97). Elle correspond vraisemblablement à la fixation d'oxygène par les réactions d'oxydation. Ces phénomènes finissent par devenir négligeables devant les phénomènes de perte de masse liés aux ruptures de chaînes et au départ de produits volatils. Cette compétition entre les phénomènes de prise et perte de masse a déjà été évoqué par Tsotsis et al. dans le cadre de vieillissement sous température et surpression d'air. Dans le cadre de leur étude, les pertes de masses ne devenaient prédominantes qu'après 1000h de vieillissement, et une élévation de la masse était observée pour la plus haute surpression d'air appliquée lors de l'étude (0,345MPa) [TSO2001].

Le comportement de perte de masse est, comme pour le matériau de Classe H, sensiblement linéaire. Il est ainsi possible de déterminer une vitesse de perte de masse pour les échantillons

de DMA du matériau de Classe F. Il n'y a pas assez de points disponibles pour faire de même à partir des pertes de masse des échantillons pour analyse diélectriques.

Cependant, si l'on considère que le ratio qui existe entre les vitesses de perte de masse transversales et latérales est avant tout lié à des contraintes géométriques (accessibilité entre les plans de mica), ce ratio devrait être sensiblement le même pour le matériau de Classe F, que pour le matériau de Classe H.

Il est alors possible de calculer les vitesses latérales et transversales de perte de masse sur le matériau de Classe F en considérant :

$$V_{DMA} = S_{Lat-DMA} \times V_{Surf-Lat} + S_{Trans-DMA} \times V_{Surf-Trans}$$

$$\rightarrow V_{Surf-Lat} / V_{Surf-Trans} = 0,09 \text{ (d'après Classe H)}$$

$$\rightarrow S_{Lat-DMA} = 2000 \text{ mm}^2$$

$$\rightarrow S_{Trans-DMA} = 990 \text{ mm}^2$$

$$\rightarrow V_{DMA} = 2990 \text{ mm}^2 \times -9,87 \text{ mg/m}^2/\text{h} = -2,95 \cdot 10^{-2} \text{ mg/h}$$

Il est alors possible de calculer, pour le matériau de Classe F, les vitesses de perte de masse latérales et transversales (Tableau 15).

Tableau 15 : Vitesses surfaciques de perte de masse par les bords latéraux et transversaux des échantillons de matériaux de Classe F, soumis à un vieillissement à 180°C sous 2,3 bars d'O₂

Vitesse surfacique de perte de masse par les bords latéraux	-2,2 mg/m ² /h
Vitesse surfacique de perte de masse par les bords transversaux	-25 mg/m ² /h

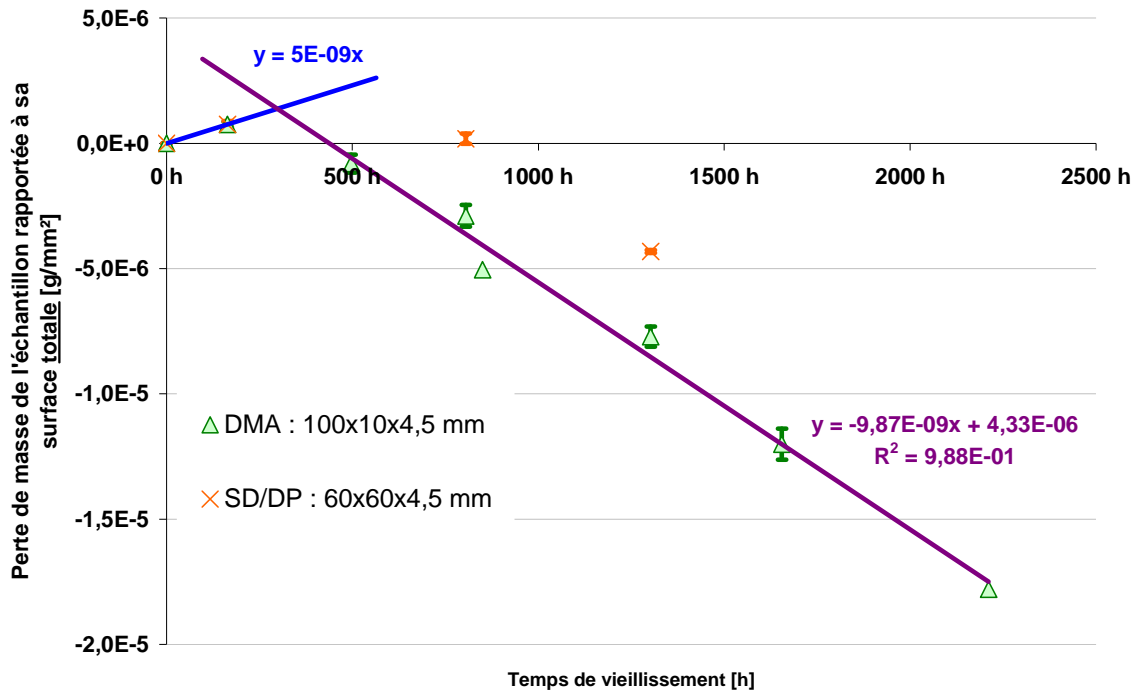


Figure 97 : Matériau de Classe F : prise et perte de masse rapportées à la surface totale des échantillons de DMA et de spectroscopie diélectrique / mesure de décharges partielles (SD/DP)

3-1-2-2 Matériau HC-Tape

Le profil de perte de masse du matériau HC-Tape pourrait se décomposer en trois étapes (Figure 98) :

- Etape n°1 : prise de masse par fixation de l'oxygène (réactions d'oxydation, formations de peroxydes)
- Etape n°2 : perte de masse (vitesse rapide) : oxydation des plans de défauts et des plans accessibles par l'oxygène
- Etape n°3 : perte de masse liée à la seule diffusion de l'oxygène, le régime linéaire est atteint

En postulant que le domaine linéaire de perte de masse est bien atteint après 1500h, la vitesse de perte de masse serait de l'ordre de $-14 \text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Cependant, cette valeur peut être surévaluée par le fait qu'il n'est pas certain que le domaine linéaire ait été atteint.

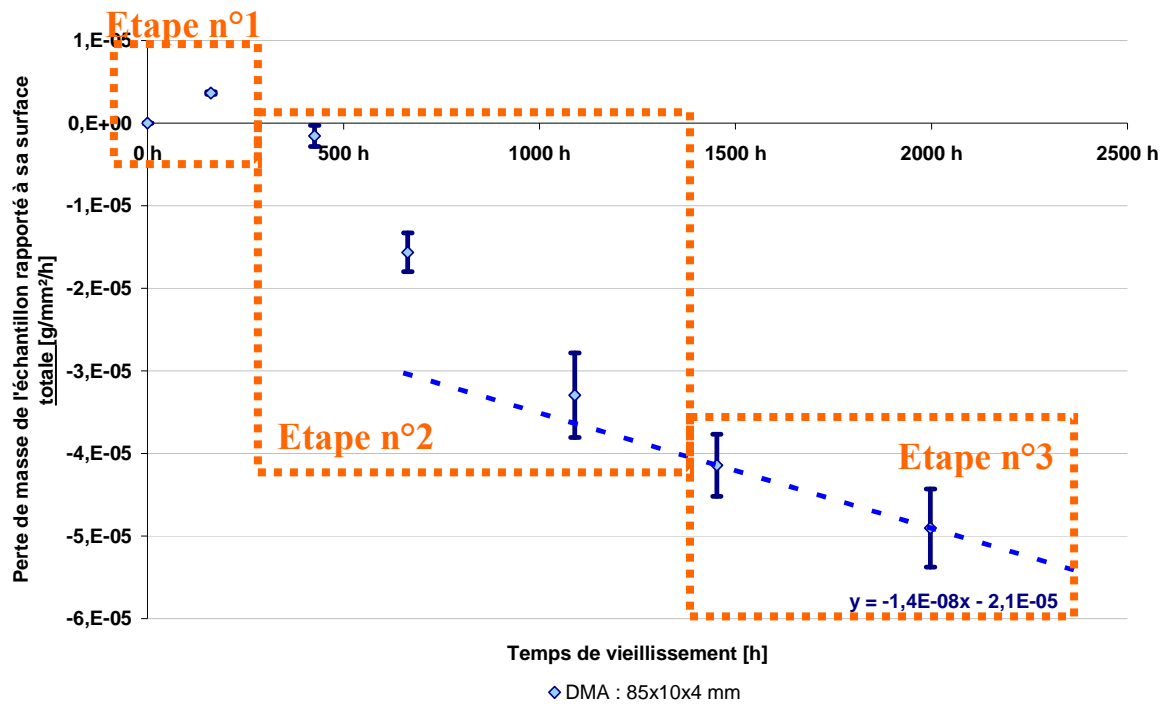


Figure 98 : HC-Tape : profil de perte de masse surfacique lors d'un vieillissement à 155°C sous 2,3 bars d'O₂ (échantillons de DMA)

3.1.3 Vitesses de perte de masse des échantillons de DMA, sous air à pression atmosphérique

L'évolution de la masse de résine sous air des échantillons ne met pas en évidence de comportement linéaire. Son comportement se rapprocherait plus du modèle décrit par Le Huy [HUY1990], modèle en deux étapes intégrant un phénomène rapide mais auto ralenti du premier ordre avant de passer sur un phénomène plus lent mais linéaire décrit par l'Équation 1 :

Équation 1

$$y(t) = y_0(1 - \exp(-t/\tau)) + Bt$$

La partie du phénomène dont le comportement est linéaire est d'abord recherchée et sa vitesse est calculée. La Figure 99 présente les domaines où la perte de masse suit une loi linéaire pour chacun des matériaux. Ceci permet d'accéder aux constantes y_0 et B pour chacun des trois matériaux. À partir de ces valeurs, il est alors possible de calculer la valeur de τ , dans le cas où le comportement des trois matériaux suivrait le modèle décrit par l'Équation 1.

Les grandeurs y_0 , B et τ calculées pour chaque matériau sont présentées dans le Tableau 16. Les évolutions de masses modélisées à partir de l'Équation 1 et de ces grandeurs sont représentées graphiquement et comparées aux points expérimentaux (Figure 100). Ces valeurs

sont évaluées pour des échantillons pour analyse DMA, c'est-à-dire des barreaux de 85-100 x 10 x 4-4,5 mm, selon les matériaux.

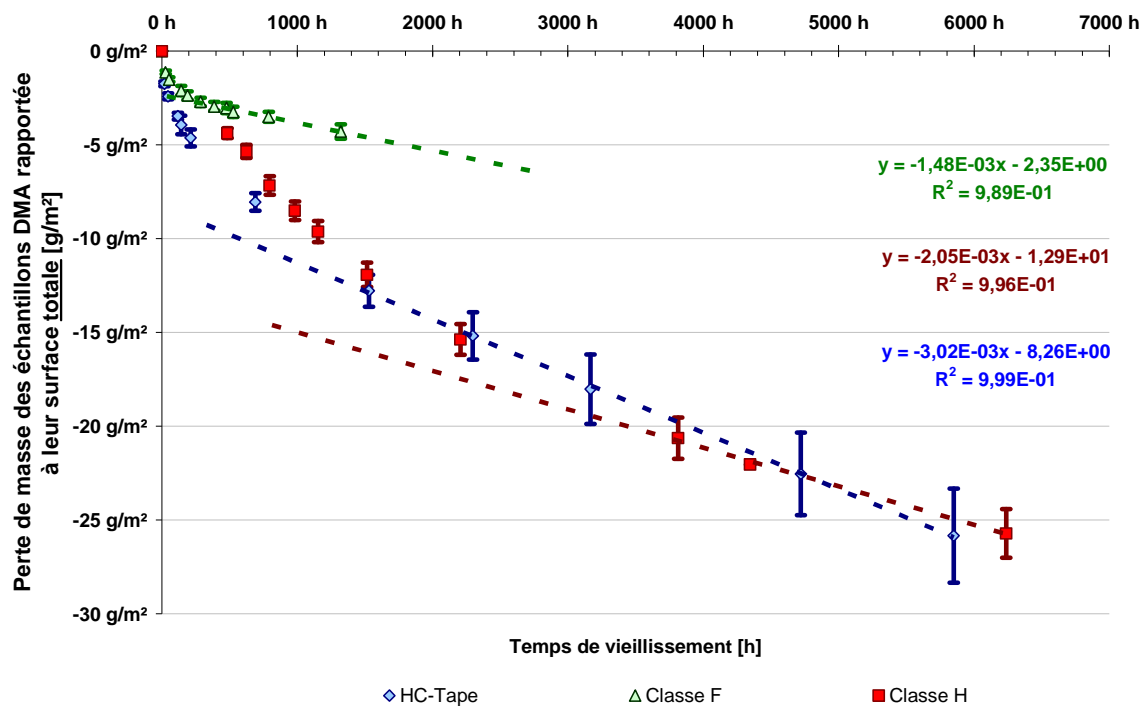


Figure 99 : Perte de masse des échantillons de DMA, ramenée à leur surface totale, au cours d'un vieillissement sous air à pression atmosphérique et à température de classe du matériau.

Tableau 16 : Vieillissement sous air, à pression atmosphérique et température de classe. Échantillons pour analyses DMA. Recherche de modélisation du comportement

	Loi du type : $y(t) = y_0.[1 - e^{(-t/\tau)}] + B.t$ [HUY1990]		
	y_0	τ	B
Classe F	$-2,4 \text{ g.m}^{-2}$	82 h	$-1,5.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
HC-Tape	$-8,3 \text{ g.m}^{-2}$	475 h	$-3,0.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
Classe H	-13 g.m^{-2}	1305 h	$-2,1.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$

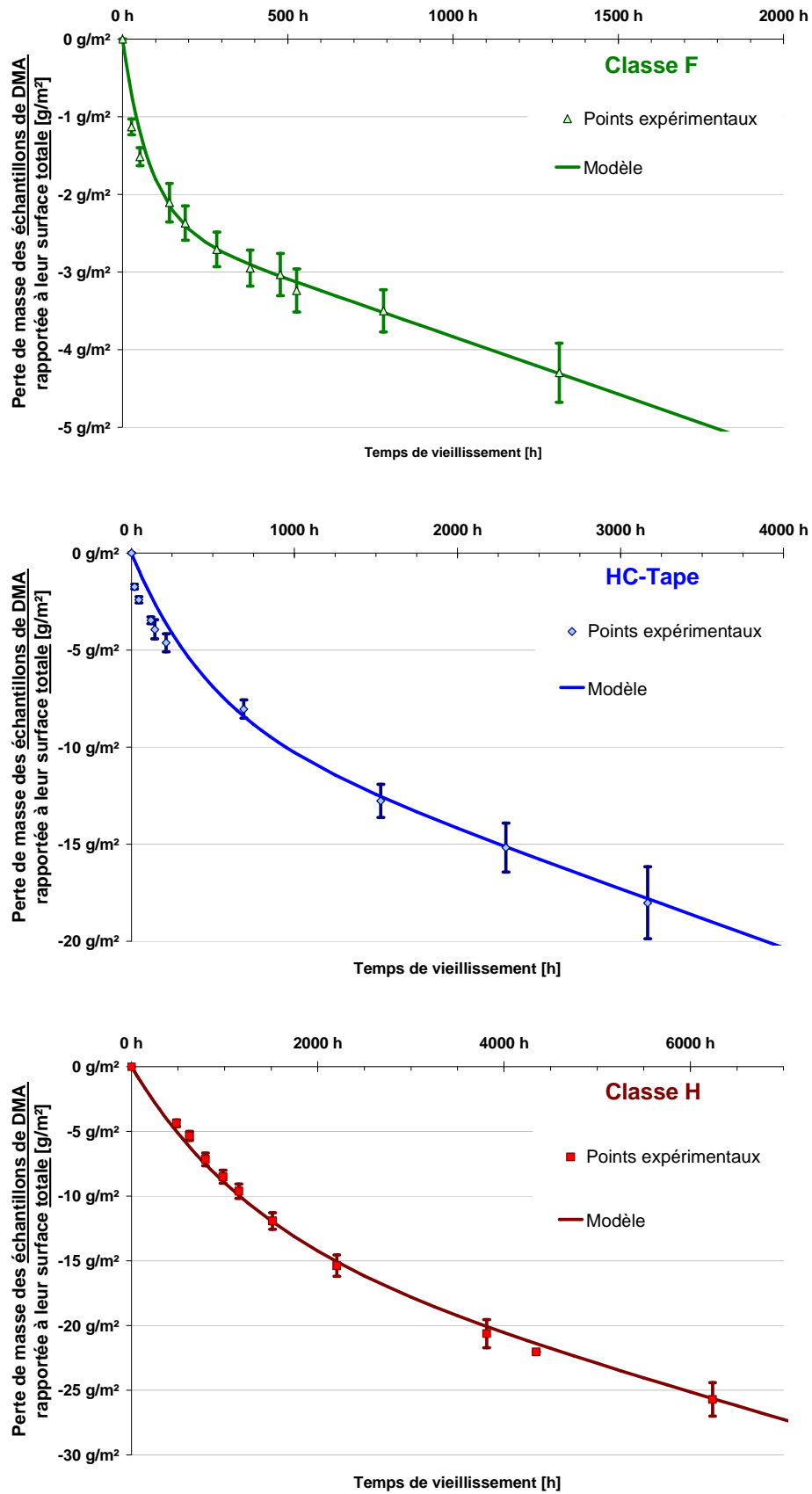


Figure 100 : Perte de masse de résine rapportée à la surface totale des échantillon. Comparaison entre les points expérimentaux et les points modélisés à partir de la loi $y(t) = y_0 \cdot [1 - e^{-(t/\tau)}] + B \cdot t$ pour un vieillissement sous air, à P_{atm} et à température de classe, sur des échantillons de DMA

La Figure 100 met en évidence un bon recouvrement du modèle et de l'expérience pour les matériaux de Classe F et de Classe H. Un écart est observé pour le matériau HC-Tape. Ceci peut s'expliquer par la présence sur ce matériau d'un plan mal imprégné, donnant lieu à des phénomènes particuliers, comme cela a également été observé lors du vieillissement sous pression d'oxygène (§ 3-1-2-2 p.147).

Ces courbes ne peuvent cependant pas être utilisées pour déterminer la durée de vie du matériau en service, elles correspondent à la perte de masse d'échantillons pour analyse DMA. Les pertes de masses sont fortement influencées par les faces transversales des échantillons, faces qui n'existent pas sur le matériau en service.

3.1.4 Influence de la température

Lors de l'étude du matériau HC-Tape, il a été réalisé un vieillissement à trois températures différentes sous 2,3 bars d'O₂ : 130°C, 155°C et 180°C.

Il est donc possible de regarder si le vieillissement en température suit une loi d'Arrhenius du type (forme dérivant de la loi d'Arrhenius exprimée dans [CIU1991]) :

Équation 19

$$m = m_0 \exp \left[- At \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \right]$$

Deux points caractéristiques du vieillissement sont considérés (Figure 101 et Tableau 17) :

- Le moment où la masse de résine augmente de +0,25% (phénomènes de prise de masse)
- Le moment où la masse de résine revient à sa valeur initiale

Il n'est pas possible de considérer de valeurs de pertes de masse, le vieillissement à 130°C n'ayant pas donné lieu à des pertes de masses suffisantes.

Les profils considérés sont ceux correspondant aux échantillons destinés à l'analyse par spectroscopie diélectrique, car leur vieillissement ayant été prolongé, il a été observé un phénomène de perte de masse à 130°C et un retour à la valeur initiale.

Le

Tableau 17 reprend les valeurs mesurées sur la Figure 101. Ces valeurs permettent d'établir la représentation graphique de la Figure 102. Sur cette figure est représenté le temps nécessaire pour atteindre le point considéré (masse initiale +0,25%, retour à la masse initiale), sur une échelle logarithmique, en fonction de l'inverse de la température.

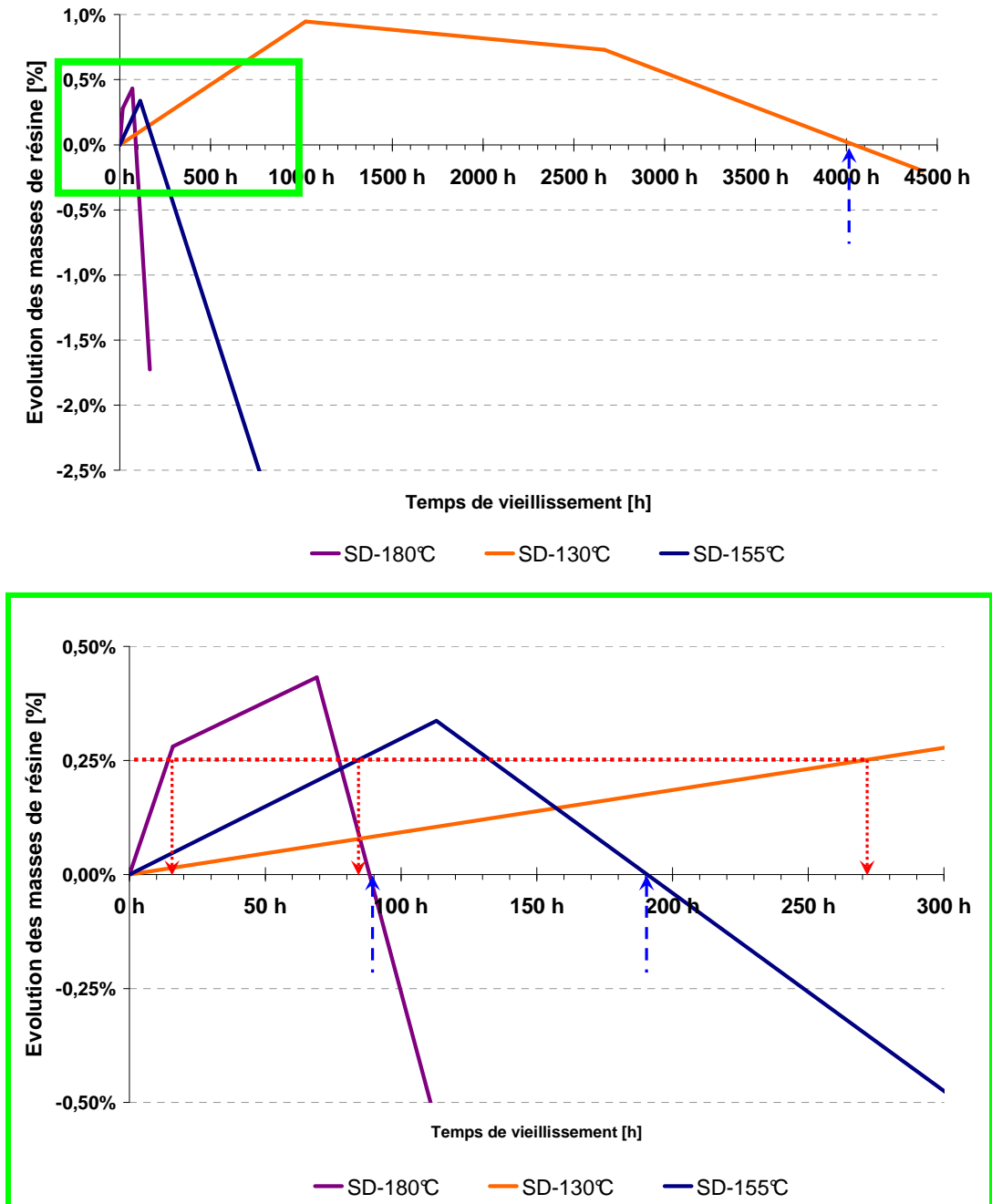


Figure 101 : Matériau HC-Tape - Evolution de la masse de résine, échantillons de spectroscopie diélectrique – détermination de points particuliers

En effet, la loi d'Arrhenius peut s'écrire sous la forme :

Équation 20

$$\ln(t) = K + \frac{E_a}{RT}$$

avec : K = constante

R = Constante des gaz parfaits

T : la température de vieillissement

t : le temps nécessaire pour atteindre la propriété étudiée à la température T de vieillissement

La Figure 102 montre ainsi que si le phénomène de prise de masse semble suivre une loi d'Arrhenius, il n'en va pas de même pour le phénomène de retour à la masse initiale pour lequel le comportement semble s'éloigner fortement de la loi.

Il peut bien sûr s'agir d'un effet des approximations qui ont dû être effectuées pour obtenir les valeurs des points du

Tableau 17. Mais il se peut également que les phénomènes superposés de prise et de perte de masse qui entrent en jeu lors du retour de l'échantillon vers sa masse initiale ne suivent pas ce type de loi.

Tableau 17 : points particuliers d'évolution de masse de résine relevés lors du vieillissement à différentes températures des échantillons pour spectroscopie diélectrique du matériau HC-Tape

Température de vieillissement	Prise de masse de résine : +0,5%	Retour à la masse initiale de résine
180°C	15 h	90 h
155°C	85 h	190 h
130°C	270 h	4000 h

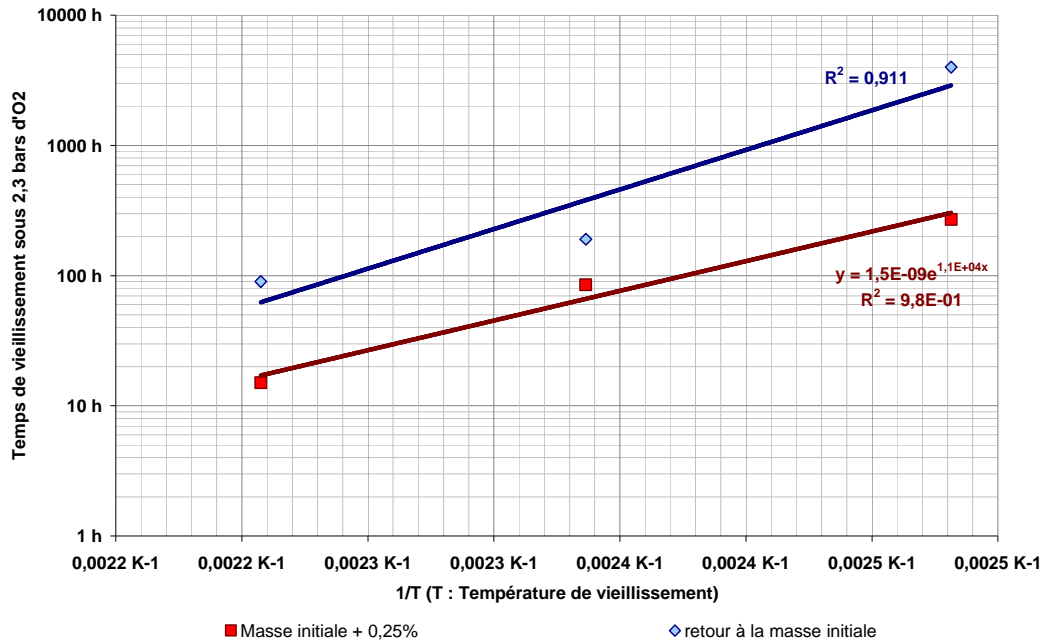


Figure 102 : HC-Tape, étude de la prise de masse au travers d'une loi d'Arrhenius

3.1.5 Influence de la pression

Le premier effet notable du vieillissement sous pression d'oxygène est de donner lieu à une cinétique de perte de masse quasi-linéaire. Seul le matériau HC-Tape présente une perte de masse en deux étapes, mais la première étape semble liée à son défaut d'imprégnation.

Il est également à noter que les matériaux de Classe F et HC-Tape observent une prise de masse en début de vieillissement, ce qui ne s'observe pas sur le matériau de Classe H. Cette absence de prise de masse pour ce matériau pourrait provenir de sa différence de formulation (le matériau de classe H contient 10% de vinylester au lieu d'un polyester pour le matériau de Classe F).

Pour des échantillons de formes comparables (échantillon de DMA), il devient ainsi possible de comparer les vitesses de perte de masse dans le domaine linéaire entre le vieillissement sous pression 2,3 bars d'oxygène et le vieillissement sous air à pression atmosphérique (Tableau 18).

Tableau 18 : Comparaison des vitesses de variation de masse des échantillons au format DMA, dans le domaine linéaire, entre un vieillissement sous air à pression atmosphérique et un vieillissement sous 2,3 bars de pression d'oxygène.

	Vieillissement sous air à pression atmosphérique	Vieillissement sous oxygène à 2,3 bars	Facteur accélératif d'un vieillissement sous oxygène sur des échantillons format DMA
Classe F	-1,5 mg.m ⁻² .h ⁻¹	-9,9 mg.m ⁻² .h ⁻¹	6,6
HC-Tape	-3,0 mg.m ⁻² .h ⁻¹	-14 mg.m ⁻² .h ⁻¹ (*)	4,7
Classe H	-2,1 mg.m ⁻² .h ⁻¹	- 36 mg.m ⁻² .h ⁻¹	17

(*) ces valeurs supposent que le domaine linéaire de perte de masse a été atteint pour les échantillons HC-Tape vieillis sous pression d'oxygène.

Le facteur accélératif calculé n'est donné qu'à titre indicatif. La pression d'oxygène disponible influe sur la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le matériau et donc sur la part entre les réactions d'oxydation et les réactions anaérobies. Seuls des vieillissements à un nombre significatif de pressions différentes pourraient permettre de déterminer un facteur accélératif de ce mode de vieillissement. En effet, le comportement des matériaux n'est pas linéaire avec la pression.

Ciutacu et al. ont ainsi mis en évidence que la dégradation de l'EPR (Ethylene – Propylene Rubber) sous pression d'oxygène suivait une loi fonction de la pression et de la température de vieillissement [CIU1990] :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp \left[- AP^n t \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \right] \quad \text{Équation 21}$$

avec ε : grandeur suivie (allongement à rupture), ε_0 la valeur initiale

A, n des grandeurs caractéristiques du matériau

E_a : l'énergie d'activation de la réaction

P, T : la Pression et la Température de vieillissement

t : le temps de vieillissement

Il est cependant à noter que les facteurs accélératifs des matériaux de Classe F et HC-Tape sont du même ordre de grandeur, quand celui du matériau de Classe H est sensiblement supérieur, ce qui semble indiquer un comportement différent de ce matériau à la pression

d'oxygène. Les bords de découpe de ce matériau présentent en effet une disparition importante de résine entre les plans de mica, comparativement aux deux autres matériaux.

Il est enfin à rappeler que ces calculs ne concernent que la perte de masse d'échantillons de DMA, rapportées à leurs surfaces totales. Le Tableau 18 compare des valeurs calculées à partir des pertes de masses totales, pour des échantillons de dimensions comparables.

Lors de son utilisation en service, le matériau perd de sa masse par la seule surface latérale qu'il a au contact de l'air, les vitesses exprimées ici ne peuvent donc pas servir à une extrapolation de durée de vie.

3.2 Détermination de la durée de vie du matériau en service

Il a été établi, dans les précédents paragraphes, différents modèles pour décrire le comportement de la masse du matériau, pour diverses géométries d'échantillons. L'un des objectifs de cette étude est d'utiliser les différents résultats d'essais pour tenter de prévoir le comportement de chaque matériau en service.

L'isolant, dans son utilisation normale, se présente sous la forme d'une barre ne présentant qu'une surface latérale. Les surfaces transversales existant sur les échantillons étudiés provenaient de la découpe de ces échantillons et une seconde face latérale provenait de l'arrachement de la barre conductrice.

Lors de son utilisation en service, l'isolant est également recouvert d'un ruban semi-conducteur, enlevé pour réaliser les essais. L'extrapolation qui va suivre n'en tiendra donc pas compte.

La norme CEI 60216-2 (2005) propose un critère de fin de vie de l'isolation correspondant à une diminution de masse de la résine de 5% par rapport à sa masse initiale. Cette perte de masse intervient sur un matériau ne disposant que d'une seule surface d'échange avec l'air ambiant. Il s'agit d'une surface de type latérale, les surfaces transversales ayant été créées artificiellement par la découpe des échantillons.

Les valeurs de pertes de masses sont donc ramenées à une seule surface latérale, afin de modéliser au mieux le comportement en service.

La masse de résine perdue par une seule face latérale, par rapport à la perte totale de résine est calculée à partir de la Vitesse de perte de masse latérale déterminée pour le matériau de Classe H, vieilli sous pression d'oxygène.

Les deux surfaces latérales de l'échantillon de DMA représentent 1800mm^2 , la vitesse de perte de masse latérale est de $-8,7 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, la vitesse de perte de masse totale observée pour l'échantillon de DMA est de $-9,4 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

À partir de ces valeurs, il est établi que la perte de masse par les surfaces latérales représente 16% des pertes de masse totale d'un échantillon de DMA.

Ce ratio, calculé à partir des valeurs mesurées sur le matériau de Classe H, est transposé au matériau de Classe F, vieilli sous oxygène. Il est également postulé que ce ratio s'applique dans le cas d'un vieillissement sous air à pression atmosphérique.

À partir des masses volumiques des différents matériaux et des vitesses de perte de masse latérales calculées précédemment (Tableau 19), il est calculé le temps que mettraient des échantillons ne présentant qu'une seule face latérale pour perdre 5% de leur masse de résine.

Le comportement du matériau HC-Tape étant difficilement modélisable, il n'est pas réalisé d'extrapolation sur ce dernier.

Les valeurs de durées de vie ainsi calculées sont très élevées (Tableau 20). Cependant elles ne tiennent pas compte d'éventuels effets de délaminations par vibration des barres qui peuvent accélérer la diffusion de l'air et donc la perte de masse. Il n'est pas non plus tenu compte de l'effet du revêtement anti-corona qui participe à protéger l'isolation contre la diffusion de l'oxygène.

Les durées de vie du matériau classe F nettement supérieures à celles du matériau classe H mettent en évidence que la température de classe du matériau « classe F » est obtenue avec une marge bien supérieure à celle du matériau « classe H ».

Tableau 19 : Données permettant d'extrapoler le comportement de la masse de résine des trois matériaux étudiés au cours d'un vieillissement à température de classe sous oxygène à 2,3 bars

	Taux de résine	Masse volumique moyenne du matériau neuf	Vitesse de perte de masse latérale – vieillissement sous 2,3 bars d'O₂, à température de classe (domaine linéaire)
Classe F	31 %	1,82 mg/mm ³	-2,2 mg.m ⁻² .h ⁻¹ (*)
HC-Tape	26 %	1,71 mg/mm ³	Comportement non modélisé
Classe H	27 %	2,07 mg/mm ³	-8,7 mg.m ⁻² .h ⁻¹

(*) le phénomène de prise de masse est considéré comme négligeable au vu des valeurs de temps considérés.

Tableau 20 : Extrapolation de la durée de vie d'une barre d'isolant (pertes par surface latérale uniquement), lors d'un vieillissement sous pression d'oxygène et sous air. Calcul du facteur accélératif lié à la pression d'oxygène.

	Fin de vie extrapolée Vieillissement à température de classe, sous 2,3 bars d'O₂	Fin de vie extrapolée Vieillissement à température de classe, sous air à P_{atmosphérique}	Facteur accélératif lié à un vieillissement sous pression de 2,3 bars d'oxygène
Classe F	57 000 h	360 000 h	6,3
HC-Tape	Comportement non modélisé		
Classe H	13 000 h	220 000 h	17

4. Bilan sur les méthodes employées

4.1 Préparation des échantillons

Comme détaillé au chapitre 3, § 3.1.1., le sens de découpe des échantillons a une importance. Les échantillons découpés dans le sens perpendiculaire à l'enrubannage présentent une plus grande dispersion sur leurs mesures de module élastique en DMA que les échantillons découpés dans le sens parallèle.

De plus les dimensions des échantillons jouent un rôle fondamental dans l'évolution de leur masse au cours du vieillissement. Les pertes de masse ayant lieu principalement sur les bords

découpés, plus les surfaces (latérales) des échantillons sont importantes, plus les pertes de masse sont proportionnellement faibles. Les différences de pertes de masse sur les échantillons pour mesures de DMA et mesures de DP illustrent cette influence des dimensions.

Un pré-conditionnement des échantillons est nécessaire afin de stabiliser la réticulation des matériaux avant de mener les essais de vieillissement.

4.2 Méthode de vieillissement

4.2.1 Mode de vieillissement

L'étude du comportement en température d'un isolant est longue. Le test normalisé complet prévoit de répéter un cycle d'une semaine comportant de nombreux essais. C'est pourquoi il a été décidé d'explorer la possibilité d'un vieillissement artificiel sous pression d'oxygène, afin de réduire le temps d'une telle étude en accélérant les réactions de thermo-oxydation.

L'étude a ainsi montré qu'un vieillissement sous une pression d'oxygène de 2,3 bars permettait d'accélérer le vieillissement d'un facteur 6 à 14 selon les matériaux. Ce facteur a été évalué au travers des évolutions de la masse de résine au cours du vieillissement.

Un essai normalisé de détermination de classe thermique dure au moins 5000h et nécessite de 3 à 5 étuves occupées à plein temps. L'objectif de cette étude était de réaliser un vieillissement très accéléré pour permettre une comparaison de différents matériaux en moins de 1000h.

4.2.2 Banc de vieillissement

Un banc de vieillissement a été développé, permettant de réaliser des vieillissements à pression et températures contrôlées. Il a été mis en évidence que dans le cas d'un vieillissement en enceintes fermées, un renouvellement régulier de l'oxygène est à prévoir. En effet, il a été observé, au cours du premier essai de vieillissement sur le matériau de Classe H un ralentissement du vieillissement attribué à la consommation d'oxygène par les échantillons.

Au-delà de la consommation de l'oxygène, un second inconvénient du vieillissement sous pression d'oxygène en enceintes fermées est la formation d'eau dans l'enceinte, qui est susceptible de conduire à des phénomènes parasites, non représentatifs d'un vieillissement thermo-oxydatif « naturel ».

4.3 Caractérisation du vieillissement

4.3.1 Bilan sur les évolutions de masse

L'évolution de la masse des échantillons est une mesure simple à réaliser. Elle s'avère suffisamment sensible pour permettre d'observer des évolutions nettes du matériau. L'analyse n'étant pas destructive, il est possible de suivre l'évolution d'un même échantillon, mais aussi de disposer d'un grand nombre d'échantillons tout au long de l'essai, ce qui permet d'accroître la sensibilité de la mesure.

Il a été montré que la géométrie et les dimensions des échantillons jouaient un rôle prépondérant dans l'évolution de la masse d'un matériau. La vitesse de perte de masse par unité de surface est environ 10 fois plus élevée sur les bords de découpe que sur les faces latérales (cf. § 3.1, 141). Pour les échantillons considérés, il n'est possible ni de négliger les effets des faces latérales, ni ceux des effets des bords transversaux (bords de découpe).

Dans le cas d'une isolation de barre l'alternateur en service, les échanges ne pourront se faire que par la surface d'échange avec l'air, elle-même protégée par le revêtement anti-corona. Ceci signifie donc que l'essai réalisé est beaucoup plus contraignant qu'un vieillissement in-situ. À revêtement semi-conducteur identique, il permet cependant de juger du comportement des différentes matrices polymères et des structures de composite face à un vieillissement thermo-oxydatif.

Il en ressort également que l'effet accélératif lié aux bords transversaux permet de juger rapidement du comportement d'une résine.

4.3.2 Bilan sur les mesures de DMA

Les mesures de DMA permettent d'accéder à des grandeurs physiques telles que la température de transition vitreuse de la résine et le module en flexion du matériau.

Les évolutions observées sont complexes, car liées à une superposition de phénomènes. Il est néanmoins possible de mettre en évidence des phénomènes de réticulation et de plastification de la résine au cours du vieillissement.

Cette superposition de phénomènes n'a pas permis de construire de loi prédictive du comportement.

La dispersion sur les mesures de module est importante, mais pourrait certainement être réduite en améliorant la découpe des échantillons pour obtenir des formes plus proches de celles d'un parallélépipède parfait.

4.3.3 Bilan sur les mesures de Spectroscopie Diélectrique

Les mesures de spectroscopie diélectriques ont été fortement limitées par les problèmes de reproductibilité sur les mesures. À basses fréquences ($< 100\text{Hz}$), la dispersion sur les mesures des pertes diélectriques dépasse les 10%. Ceci ne permet donc pas de visualiser les phénomènes de polarisations interfaciales, qu'il aurait sans doute été intéressant de considérer au vu de la nature composite du matériau. Cette dispersion trouve certainement son origine dans le film d'air susceptible de se former entre l'échantillon et les électrodes de la cellule de mesure.

Néanmoins, les analyses à hautes fréquences sont exploitables et permettent de visualiser les modifications qui interviennent dans le domaine de la polarisation d'orientation. Cependant, plusieurs phénomènes semblent se superposer et il est difficile de décrire le comportement des matériaux au travers d'une quelconque loi.

4.3.4 Bilan sur les mesures de Décharges Partielles

La mesure de décharges partielles dans les échantillons a permis de mettre en évidence la formation de cavités au sein de ces derniers. Il a été observé un relativement bon recouvrement entre des épaisseurs de fissures mesurées aux bords des échantillons et des calculs dimensionnels au travers de la tension d'apparition des décharges et de la loi de Paschen.

Cependant, les fissures mesurées se situent aux bords des échantillons, et il n'est pas possible de déterminer jusqu'à quelle profondeur elles pénètrent.

La présence de décharges partielles est liée à des défauts ponctuels, et il aurait été intéressant de pouvoir suivre un même échantillon au cours de son vieillissement. Ceci était rendu impossible par l'utilisation d'une huile comme milieu diélectrique dans l'enceinte de mesure, les échantillons ne pouvant pas être nettoyés avant d'être remis à vieillir. Le suivi de la tension d'apparition des décharges partielles au cours du vieillissement, qui n'est envisageable que si l'on peut suivre les mêmes échantillons que l'on remet à vieillir après les essais, n'a donc pas non plus été possible.

4.3.5 Bilan sur les mesures de spectrométrie infrarouge

Bien que souvent utilisée pour comprendre et décrire les phénomènes d'oxydation des résines [HUY1990], la spectroscopie infrarouge n'a pas pu être exploitée au cours de cette étude à cause de la présence des renforts verre + mica, et de la présence de nitrure de bore dans le cas du matériau HC-Tape.

Des méthodes impliquant des dissolutions de polymère dans un solvant comme le dichlorométhane auraient pu être envisagées. Cependant, ces méthodes auraient posé le problème de l'inhomogénéité de l'oxydation dans le volume des échantillons et la nécessité de mettre en place des protocoles d'essais complexes pour réaliser une étude quantitative.

Néanmoins la spectrométrie infrarouge a permis d'identifier qualitativement les composantes de l'atmosphère des enceintes après vieillissement. Il a en particulier été mis en évidence une présence d'eau et de CO₂.

5. Bilan comparatif des matériaux

5.1 Classe F

Le matériau de Classe F a été étudié à titre de référence vis-à-vis des deux autres matériaux considérés. Ce matériau présente une très bonne tenue au vieillissement : sa température de transition vitreuse évolue peu au cours du vieillissement et il n'accuse que de faibles pertes de masses. D'après les extrapolations sur les pertes de masse, ce critère de fin de vie ne serait pas critique sur toute la vie de l'appareil dans le cas d'un vieillissement purement thermo-oxydatif, du moins avec la contrainte thermique seule.

Il est cependant à noter que sur les échantillons fournis, un plan fragile était observé. Ce plan, même si beaucoup moins étendu que pour le matériau HC-Tape, s'oxydait rapidement. Ce plan a très bien pu être induit par la découpe et l'arrachage de l'isolation de sa barre conductrice. Cependant, si tel est le cas, il est possible que ce matériau présente une moins bonne tenue aux chocs mécaniques que le matériau de Classe H dont les plaques d'échantillons ne présentait pas de défauts visibles.

Ce plan de défaut n'a visiblement eu que peu d'incidence sur l'évolution de la masse du matériau.

5.2 HC-Tape

La poudre de Nitrure de Bore pose un problème technique lors de l'imprégnation. Cette charge ne présente pas les affinités nécessaires avec la résine pour permettre la formation d'interfaces stables : si la résine n'adhère pas à la charge cela posera des problèmes de fragilité du matériau aux interfaces et participera à la propagation des fissures. Ces phénomènes seraient à comparer aux problèmes que posait l'introduction de charges de silices dans les époxydes sans les rendre compatibles par silanisation [KAE1977].

Les échantillons présentaient ainsi tous un plan de défaut d'imprégnation. Ce plan se dégradait rapidement lors du vieillissement et donnait lieu à une superposition de phénomènes qui rendent l'interprétation et la modélisation de ces comportements très complexes.

Le matériau HC-Tape accuse ainsi une perte plus rapide de ses propriétés par rapport au matériau de Classe F. La masse de résine décroît rapidement lors du vieillissement à 155°C sous 2,3 bars d'O₂, atteignant environ -4% de la masse initiale après 1000h, contre -1% environ pour le matériau de Classe F. La perte de masse de résine pouvant être choisie comme critère de fin de vie dans le cadre de la norme [CEI 60216-2], il semble que le matériau HC-Tape dispose d'une durée de vie moins avancée que le matériau de Classe F dont il dérive.

Un autre effet notable de ce matériau est l'évolution importante de sa température de transition vitreuse au cours du vieillissement sous pression d'oxygène. Celle-ci augmente de près de 30°C dans le premier temps du vieillissement puis chute pour se stabiliser quelques degrés en dessous de la valeur initiale.

5.3 Classe H

Le matériau de Classe H présente un comportement d'évolution de sa masse proche de celui du matériau HC-Tape. Une différence importante est cependant à signaler : le matériau de Classe H ne présente pas les défauts d'imprégnation visibles sur le HC-Tape, ainsi, la diffusion de l'oxygène dans le matériau se fait relativement uniformément. Dans le cas où le matériau présentait des fissures, il a été observé une oxydation complète du plan de fissuration. Cependant, ces fissures ont vraisemblablement été engendrées lors de la découpe de l'échantillon.

La perte de masse importante du matériau par rapport au matériau de Classe F, suggérerait un moins bon comportement en température. Lorsque les bords du matériau sont observés après

vieillissement, il apparaît en effet que la résine du matériau de Classe H se dégrade de manière uniforme et montre une absence de résine entre les plans de mica.

En effet la zone de forte oxydation caractérisée par une couleur noire se prolonge sur 1 à 3 mm dans le matériau Classe H et de 0,5 mm sur le matériau de classe F, pour des temps de vieillissement comparables. Les longueurs importantes d'oxydation seraient donc dues aux fissures qui recouvrent les bords du matériau classe H.

Tableau 21 : Bilan de comparaison des deux matériaux classe H et type HC-tape vieillis à 180°C et 155°C respectivement en comparaison avec le matériau classe F de référence vieilli à 155°C. « + »: meilleures propriétés ; « +/- » : propriétés équivalentes ; « - » : propriétés moins bonnes.

Critères	Matériau classe H en comparaison du matériau classe F	Matériau type HC-Tape en comparaison du matériau classe F
Evolution de la masse	--	--
Fissurations dus au vieillissement	-	+/- (en dehors du plan de défaut)
Résistance à l'oxydation	-	Faussée par défauts d'imprégnation
Évolution de la température de transition vitreuse	-	--

Conclusion

Bilan

Au cours de cette étude il a été développé un banc de vieillissement permettant de réaliser des vieillissements artificiels sous pression d'oxygène et à température contrôlée.

Ce banc a été utilisé pour évaluer deux nouveaux types d'isolations destinées à de grands générateurs de puissance. Ces nouveaux matériaux, un matériau de classe thermique H et un matériau à haute conductivité thermique (HC-Tape), ont été comparés au matériau de classe thermique F actuellement utilisé.

Le vieillissement accéléré sous 2,3 bars d'oxygène a été comparé au vieillissement sous air à pression atmosphérique.

Un vieillissement sous cycle de température, avec une période de variation entre température ambiante et température de classe de 6h et un palier de 1h30 à la température de classe, n'a pas conduit à des effets supplémentaires par rapport à un vieillissement isotherme de même durée à la température de classe. Les vieillissements ont donc été menés à températures constantes.

Des études comparatives aux températures de classe supérieure et inférieure ont montré que la température de classe thermique était la plus adaptée pour étudier l'évolution des propriétés des matériaux au cours d'un vieillissement thermo-oxydatif de l'ordre de quelques milliers d'heures sous pression d'oxygène.

Plusieurs méthodes d'analyses ont été employées pour comparer les différents matériaux :

- L'évolution de leur masse
- Les évolutions de leurs propriétés mécaniques au travers de l'Analyse Mécanique Dynamique (DMA)
- Les évolutions de leurs propriétés électriques au travers de mesures de Spectrométrie Diélectrique et de mesures de Décharges Partielles

La mesure des évolutions des masses s'est révélée la plus sensible et la plus reproductible des méthodes de suivi du vieillissement.

L'analyse mécanique dynamique a permis de mettre en évidence la formation d'eau comme produit de dégradation dans les enceintes sous pression d'oxygène, ce qui a ensuite été confirmé par analyse infrarouge des gaz issus des enceintes. Elle a surtout permis de contrôler la préparation des échantillons, (séchage et post-réticulation), ce qui a rendu le suivi de masse plus efficient.

Les mesures par spectroscopie diélectrique à basse fréquence n'ont pas été exploitées car trop dispersées, sans doute en raison de la présence d'un film d'air entre les électrodes de mesures et la surface du matériau. Les pertes diélectriques à 100 kHz présentent une évolution non monotone au cours du vieillissement. La spectroscopie diélectrique ne s'est donc pas révélée être une technique adaptée de suivi du vieillissement de ces échantillons.

L'analyse des mesures de décharges partielles met en évidence la présence de cavités multiples. Les épaisseurs des délaminations principales ont été mesurées après découpe des échantillons. Les Tensions d'Apparition de Décharges Partielles mesurées sont en assez bon accord avec les tensions de Paschen correspondant aux épaisseurs mesurées.

La perte de masse sous pression d'oxygène du matériau de classe H est linéaire. L'utilisation d'échantillons de plusieurs géométries a permis de calculer les vitesses de perte de masse sur les bords de découpe transversaux des échantillons et sur ses faces latérales. La vitesse de perte de masse sur les faces latérales perpendiculaires aux plans de mica est 10 fois plus faible que parallèlement aux plans.

La vitesse de perte de masse a permis d'établir par extrapolation la durée de vie du matériau pour ce vieillissement sous pression d'oxygène et à sa température de classe, dans des conditions proches des conditions de service, en considérant comme critère de fin de vie une perte de la masse de résine de 5%.

L'utilisation du ratio de vitesse déterminé avec le matériau de classe H a permis de déduire également les vitesses de perte de masse latérales et d'en extrapoler les durées de vie pour le matériau de classe F sous pression d'oxygène.

Les évolutions des masses lors du vieillissement sous pression atmosphérique obéissent à des cinétiques d'ordre 1 et d'ordre 0. La modélisation permet par extrapolation d'évaluer la durée de vie du matériau en service pour un vieillissement sous air à température de classe.

Ces évaluations reposent cependant sur le postulat que les effets liés aux bords de découpe sont comparables à ceux calculés lors du vieillissement sous pression d'oxygène.

Pour le mode de vieillissement sous pression d'oxygène, il ressort que la comparaison des trois matériaux est possible dès un temps de vieillissement relativement court (1000 h), conforme aux objectifs initiaux.

Il a ainsi été observé que le matériau HC-Tape pouvait présenter des défauts d'imprégnation, liés à la charge de Nitrure de Bore qu'il contient. Ceci conduit à l'apparition de plans de défaut, qui offrent un chemin privilégié à l'oxydation.

Le matériau de Classe H présente une tenue à la thermo-oxydation pas aussi forte que le matériau de Classe F de référence, chaque matériau étant à sa température de classe.

Perspectives

Plusieurs points seraient cependant à étudier dans le but de compléter ce travail :

- Étudier l'effet de la pression d'oxygène dans les enceintes – déterminer la pression critique au-delà de laquelle le vieillissement n'est plus accéléré
- De par sa capacité à évacuer la chaleur, la température de fonctionnement du matériau HC-Tape est en réalité inférieure à celle que peut atteindre le matériau de Classe F dans les mêmes conditions. Il serait donc nécessaire de réévaluer la température de vieillissement que doit subir ce matériau pour affiner la prédiction de durée de vie.
- Déterminer précisément le facteur accélératif lié à la forme des échantillons. Faire vieillir des échantillons de différentes dimensions permettrait ainsi de quantifier exactement les effets des bords de découpe. Il serait alors possible d'utiliser des échantillons présentant de grandes surfaces latérales pour accélérer les phénomènes de vieillissement, y compris sous air à pression atmosphérique.

- Étudier l'effet du revêtement semi-conducteur. Ce dernier a été enlevé des échantillons, mais constitue une barrière à la diffusion d'oxygène à prendre en compte dans les estimations de durée de vie.
- Développer une méthode de mesure de décharges partielles non destructive, afin de permettre de réaliser le suivi d'un même échantillon au cours de son vieillissement et d'évaluer la contribution des décharges au vieillissement.

Références Bibliographiques

- [AJO2002] : M.N. Ajour, L.A. Dissado, J.C. Fothergill, P.N. Norman, “Dielectric spectroscopy of Epoxy/Glass composite materials”, *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, (2002), pp.438-441,
- [API1988] : A. Apicella, L. Egiziano, L. Nicolais and V. Tucci, “Environmental degradation of the electrical and thermal properties of organic insulating materials”, *Journal of materials science*, (1988), **vol.23**, p. 729-735
- [ARE2005] : R. Arenal de la Concha, « Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : études de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques », *Thèse de l'Université d'Orsay – Paris Sud XI* (2005)
- [BOC2002] : A. Bock, R. Joho, T. Baumann and C.E. Stephan, “Trends in insulation systems for generator HV-windings”, *Session de la CIGRE*, (2002), **doc. n°11-102**
- [BOC2004] : C. Bockeinheimer, D. Fata, W. Possart, “New aspects of aging in epoxy networks I-Thermal aging”, *Journal of applied polymer science*, (2004), **vol. 91**, p.361-368
- [BOU2007] : V. Boucher, P. Rain, G. Teissèdre and P. Schlupp “Mechanical and Dielectric Properties of Glass-Mica-Epoxy Composites along Accelerated Thermo-Oxidative Aging” *IEEE- International Conference on Solid Dielectrics*, (2007), p. 162-165
- [BOW1998] : K. J. Bowles, L. McCorkle and L. Ingrahm, “Comparison of Graphite Fabric Reinforced PMR–15 and Avimid N Composites After Long Term Isothermal Aging at Various Temperatures”, NASA/TM—1998-107529.
- [BOW1998b] : K. J. Bowles, “Thermal and Mechanical Durability of Graphite-Fiber-Reinforced PMR–15 Composites”, NASA Technical Memorandum 113116/REV1
- [BOW2001] : K. J. Bowles, D. S. Papadopoulos, L. Ingrahm, L. McCorkle and O. V. Klan, “Longtime Durability of PMR–15 Matrix Polymer at 204, 260, 288, and 316 °C”, NASA/TM—2001-210602.
- [BOW2003] : K. J. Bowles, L. Tsuji, J. Kamvouris and G. D. Roberts, “Long-Term Isothermal Aging Effects on Weight Loss, Compression Properties, and Dimensions of T650–35 Fabric-Reinforced PMR–15 Composites—Data”, NASA/TM—2003-211870, Available electronically at <http://gltrs.grc.nasa.gov>
- [BRU2008] : R. Brüttsch, K. Fröhlich, T. Weiers, R. Vogelsang, High Voltage Failure Mechanisms, *IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, Vancouver, BC, Canada, (June 8-11, 2008)

- [BRU2008-2] R. Brütsch, M. Tari, K. Fröhlich, T. Weiers, R. Vogelsang, Insulation Failure Mechanisms of Power Generators, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, (July/August 2008), **Vol. 24**, No.4,
- [BUC2000] : X. Buch, M. E. R. Shanahan, Influence of the Gaseous Environment on the thermal degradation of a structural epoxy adhesive, *Journal of applied polymer science*, (2000), **vol. 76**, p.987-992
- [CAP2006] : A. Caprara, A. Cavallini, G.C. Montanari, W. Chen and G. Gao, “Partial discharge source recognition in VPI machines”, *2006 INSUCON conference*, (2006), p.236-240
- [CIU1990] : S. Ciutacu, P. Budrugaec, G. Mares, I. Boconcios, « Accelerated Thermal Ageing of Ethylene-Proplene Rubber in Pressurized Oxygen », *Polymer Degradation and Stability*, (1990), **29**, p. 321-329
- [CIU1991] : S. Ciutacu, P. Budrugaec and I. Niculae, “Accelerated thermal aging of glass-reinforced epoxy resin under oxygen pressure”, *Polymer Degradation And Stability*, (1991), **vol. 31**, p.365-372
- [COL2001] : X. Colin, C. Marais, J. Verdu, A new Method for Predicting the Thermal Oxidation of Thermoset Matrices. Application to an Amine Crosslinked Epoxy, *Polymer Testing*, **20**, (2001), pp. 795-803
- [DAK1974] : T.W. Dakin, G. Luxa, G. Oppermann, J. Vigreux, G. Wind and H. Winkelkemper, “Breakdown of gases in uniform fields. Paschen curves for nitrogen, air and sulfur hexafluoride”, *Electra*, (1974), **n°32**, p. 61-82
- [DEC2003] : J. Decelle, N. Huet, V. Bellenger, “Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks”, *Polymer Degradation and Stability*, (2003), **vol.81**, p.239-248
- [DIS2002] : L. Dissado, Understanding electrical trees in solids: from experiment to theory, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, (2002), **vol.9, n°4**, p.483-497
- [EHR2004-6] : G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, “Thermal Analysis of Plastics - Theory and Practice, chap. 6 : Dynamic Mechanical Analysis”, *édité par Hanser Fachbuch, München, Wien, ISBN : 3-446-22673-7*, (2004), p. 236-252
- [FAR2006] : M. Farahani, H. Borsi and E. Gockenbach, Dielectric response studies on insulating system of high voltage rotating machines, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, (2006), **vol.13, n°1**, p.383-393

- [FRU1992] : B. Fruth and L. Niemeyer, the importance of statistical characteristics of partial discharge data, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, (1992), **vol.27, No. 1**, p. 60-69
- [GOK2010] : E. Gokenbach, M. Farahani, H. Borsi, Investigation of Diagnostic Tools for Insulation Systems of High Voltage Rotating Machines, *2010 International Conference on Solid Dielectrics – Postdam Germany*, (July 4-9, 2010)
- [GUI2004] : C. Guillermin, "Vieillessement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction", *Thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble 1*, (2004)
- [GUT1995] : F. Gutfleish and L. Niemeyer, Measurement and simulation of PD in epoxy voids, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, (1995), **vol.2, No. 5**, p. 729-743
- [HAO2002] : Y. Hao, Z. Jia, Z. Zeng, G. Wang, N. Gao, H. Xie, "Study of the aging of stator insulation in large generators based on dynamic mechanical analysis", *2002 IEEE Annual Report – Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, (2002), p. 404-407,
- [HUD2005] : C. Hudon, M. Bélec, "Partial Discharge Signal Interpretation for Generator Diagnostics", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulations*, (April 2005), **vol.12, n°2**, p. 297-319
- [HUY1990] : H.M. Le Huy, « Vieillessement d'un réseau époxy – anhydride », *Thèse de l'École Nationale des Arts et Métiers*, (1990).
- [HUY1992] : H.M. Le Huy, V. Bellenger, J. Verdu, "Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. I- mechanistic aspects", *Polymer Degradation and Stability*, (1992), **35**, p.77-86
- [IVA2000] : K.I. Ivanova, R.A. Pethrick, S. Affrossman, "Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy", *Polymer*, (2000), **vol. 41**, p. 6787-6796
- [INRS-CarAtex-H2] : INRS – Institut National de Recherche et de Sécurité – base de donnée CarAtex, fiche de l'hydrogène :
[http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html)

- [JIA2006] : Z. Jia, Y. Hao, H. Xie, The degradation assessment of Epoxy/mica Insulation under Multi-stresses aging, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, (February 2006), **vol. 13**, n°1, p.415-422
- [KAE1977] : D.H. Kaelble et P.J. Dynes, “*Hydrothermal aging of composite materials*”, *J.Adhesion*, (1977), **vol.8**, p.195-212,
- [KIM1997] : H.D. Kim, T.W. Kim, J.H. Kim, D.Y. Kang, “Thermal aging properties of Mica/Epoxy Stator winding insulations”, *1997 IEEE Annual Report – Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Minneapolis, (October 19-22 1997)
- [KIM2004] : C-S. Kim, T. Kondo, T. Mizutani, “Change in PD pattern with aging, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulations*, (February 2004), **vol.11**, n°1,
- [KRE1989] : F.H. Kreuger, “Partial Discharge Detection in High Voltage Equipment - chapter 1 : Occurrence of Discharges” *édité par Butterworth & Co*, ISBN 0-408-02063-6, (1989)
- [KUM2000] : S. Kumagai, N. Yoshimura, Impacts of thermal aging and water absorption on the surface electrical and chemical properties of cycloaliphatic epoxy resin, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, (June 2000), **vol.7**, n°3, p.424-431
- [LI1994] : Y. Li, J. Unsworth, Effect of Physical Aging on Dielectric, Thermal and Mechanical properties of Cast-epoxy Insulators, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, (February 1994), **vol. 1**, n°1, p. 9-17
- [MON1999] : L. Monney, J. Bole, C. Dubois, A. Chambaudet, Trapping and identification of volatile photo-products of au photo-oxidised epoxy matrix, *Polymer degradation and stability*, (1999), **66**, p. 17-22
- [NIE1995] : L. Niemeyer, A generalized approach to partial discharge modelling, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, (1995), **vol.2**, No. 4, p. 510-528
- [TSO1993] : T.K. Tsotsis, “Thermo-Oxidative Aging of Composite Materials”, *Journal of Composite Materials*, (1993), **vol.29 (3)**, p.410-422
- [TSO1999] : T.K. Tsotsis, S. Keller, J. Bardis, J. Bish “Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites”, *Polymer Degradation and Stability*, (1999), **vol.64**, p. 207-212
- [TSO2001] : T.K. Tsotsis, S. Keller, K. Lee, J. Bardis, J. Bish “Aging of polymeric composite

specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature”, *Composites Science and Technology*, (2001), **vol. 61**, p. 75-86

[TSO2003] : T.K. Tsotsis, “Thermo-Oxidative Aging of Composite Materials”, *Journal of Composite Materials*, (1993), **vol.29 (3)**, p.410-422

[UNS1992] : J. Unsworth, Y. Li, “Thermal degradation of Epoxy/Silica composites monitored by Dynamic Mechanical Thermal Analysis”, *Journal of applied polymer science*, (1992), **vol. 46**, p.1375-1379

[VER2002] : J. Verdu, “Plastiques: vieillissement chimique”, **TI A 3151**, *Editions Techniques de l’Ingénieur, Paris (France)*.

[VOG2006] : R. Vogelsang, T. Farr, K. Fröhlich, “The Effects of Barriers in Electrical Tree Propagation in Composite Insulation Materials”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, (February 2006), **vol.13, No. 1**

[VOG2003] : R. Vogelsang, B. Fruth, K. Fröhlich, “Detection of Electrical Tree Propagation in Generator Bar Insulations by Partial Discharges Measurements”, *7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, ICPADM, Nagoya, Japan*, (June 2003)

[WIL2005-36] : T. Wildi, G. Sybille, « Électrotechnique – 4^{ème} édition ; chap. 36 : Alternateurs Triphasés » *édité par De Boeck S.A.*, **ISBN PUL 2-7637-8185-3**, (2005)

[YAN2002] : Yanpeng Hao et al, “Study on the aging of stator insulation in large generators based on dynamic mechanical analysis”, *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, (2002), pp.404-407

Références de normes

[ARR2000] : Arrêté du 15 mars 2000 relatif à l'exploitation des équipements sous pression (modifié par les arrêtés du 13 octobre 2000 et du 30 mars 2005).

CEI 60034-18-31 (1992) : Machines électriques tournantes – Partie 18 : Évaluation fonctionnelle des systèmes d'isolation – Section 31 : Procédures d'essai pour enroulement préformés – Évaluation thermique et classification des systèmes d'isolation dans les machines jusqu'à et y compris 50MVA et 15kV.

CEI 60085 (2007) : Isolations électriques – Evaluation et désignation thermiques.

CEI 60216-1 (2001) : Matériaux isolants électriques – Propriétés d'endurance thermique – Partie 1 : Méthodes de vieillissement et évaluation des résultats d'essai.

CEI 60216-2 (2005) : Matériaux isolants électriques – Propriétés d'endurance thermique – Partie 2 : Détermination des propriétés d'endurance thermique des matériaux isolants électriques – Choix des critères d'essai.

ISO 6721-5 (1996) : Plastiques. Détermination des propriétés mécaniques dynamiques. Partie 5 : vibration en flexion. Méthode hors résonance.

ISO 11357-2 (1999) : Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle (DSC) - Partie 2 : détermination de la température de transition vitreuse !;

ISO 11357-3 (1999) : Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle (DSC) - Partie 3 : détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation.

Résumé

L'isolation des barres conductrices des grandes machines électriques tournantes, de type alternateur de puissance, est assurée par un matériau composite époxyde/tissu de verre/papier de mica. Ces isolations sont définies en fonction de leur classe thermique qui caractérise la température maximale tolérable sans détérioration majeure à long terme (au moins 20 000 h).

Au cours de cette étude, il a été mis au point un dispositif expérimental permettant de réaliser un vieillissement très accéléré de ces matériaux sous pression d'oxygène et à leur température de classe (155°C et 180°C). Ce vieillissement a été comparé à un vieillissement sous air à pression atmosphérique à la même température.

Deux nouveaux matériaux ont été évalués en comparaison avec un matériau de référence. L'évolution de ces matériaux a été suivie au travers de leurs caractéristiques électriques (spectroscopie diélectrique et mesures de décharges partielles), thermo-mécaniques (Analyse Mécanique Dynamique – DMA) et des évolutions de leurs masses.

L'utilisation de plusieurs dimensions et formes d'échantillon a permis de prendre en compte l'anisotropie des matériaux et de distinguer les cinétiques de dégradation selon les orientations parallèles et perpendiculaires aux plans tissus de verre/mica.

Les évolutions des masses des matériaux sont bien décrites par des cinétiques d'ordre zéro et d'ordre 1. Ces modèles ont permis de proposer des durées de vie pour les trois matériaux évalués dans le contexte d'utilisation industriel et selon les critères normatifs en vigueur, aussi bien sous pression d'oxygène qu'à pression atmosphérique.

Mots-clefs : Epoxyde, alternateurs, composite, thermo-oxydation, vieillissement accéléré, isolant électrique

Summary

Conductor bars of large rotating electrical machines are insulated with a composite material. This material contains an epoxy matrix, reinforced with glass fabric and mica paper. Insulation systems are classified in thermal classes according to the highest temperature they can tolerate without major deterioration in long time usage (at least 20 000 h).

In this study, an experimental device was developed in order to realize very accelerated ageing under increased oxygen pressure, at class temperature (155°C and 180°C). The results of these ageing experiments were compared with results obtained by ageing in air at atmospheric pressure.

Two new materials have been studied and compared with a reference. The progress of ageing was studied by changes of electrical properties (dielectric spectroscopy and partial discharges measurements), thermo-mechanical properties (Dynamic Mechanical Analysis – DMA) and the mass loss.

Samples with different dimensions were studied, allowing to observe the effects of material anisotropy. Different kinetics could be distinguished for degradation within the mica plan and perpendicular to it.

The evolution of mass loss can be well described by kinetics of order zero and 1. Using these models and referring to actual standards, lifetimes were evaluated for the three materials, when used in an industrial context, under oxygen pressure and under air at atmospheric pressure.

Key-words: Epoxy, rotating machines, composite, thermo-oxidation, accelerated ageing, electrical insulation