



HAL
open science

Étude expérimentale et numérique sur l'utilisation d'un stimulus thermique pour la mesure de charges d'espace dans des liquides diélectriques. Application à la Double Couche Électrique

Xavier Sidambarompoulé

► To cite this version:

Xavier Sidambarompoulé. Étude expérimentale et numérique sur l'utilisation d'un stimulus thermique pour la mesure de charges d'espace dans des liquides diélectriques. Application à la Double Couche Électrique. Autre. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONT5120 . tel-03229645

HAL Id: tel-03229645

<https://theses.hal.science/tel-03229645>

Submitted on 19 May 2021

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.

**THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER**

En Électronique

École doctorale : Information, Structures, Systèmes

Unité de recherche UMR 5214, Institut d'Électronique et des Systèmes

**Étude expérimentale et numérique sur l'utilisation d'un
stimulus thermique pour la mesure de charges d'espace
dans des liquides diélectriques.
Application à la Double Couche Électrique**

**Présentée par Xavier SIDAMBAROMPOULÉ
Le 18 Septembre 2020**

**Sous la direction de Petru NOTINGHER,
Thierry PAILLAT**

Devant le jury composé de

Olivier LESAIN, Directeur de Recherche CNRS, G2Elab Grenoble

Laurent BERQUEZ, Professeur, Université de Toulouse

Stéphane HOLÉ, Professeur, Sorbonne Université

Nelly BONIFACI, Chargée de Recherche CNRS, G2Elab Grenoble

Paul LEBLANC, Maître de Conférences, Université de Poitiers

Petru NOTINGHER, Professeur, Université de Montpellier

Thierry PAILLAT, Professeur, Université de Poitiers

Jean-Charles LAURENTIE, Maître de Conférences, Université de Montpellier

Gérard TOUCHARD, Professeur émérite, Université de Poitiers

Alain TOUREILLE, Professeur émérite, Université de Montpellier

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Co-encadrant

Invité

Invité



**UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER**

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je remercie d'abord ceux qui m'ont encadré à Montpellier, Petru NOTINGHER et Jean-Charles LAURENTIE. Merci de m'avoir permis de m'épanouir dans ce travail, avec toute l'autonomie dont j'ai eu besoin pour apprendre de mes erreurs de manière à m'améliorer. Merci à Thierry PAILLAT, qui est celui qui m'a proposé ce sujet en premier lieu et qui m'a suivi du mieux possible depuis Poitiers.

Laurent BERQUEZ et Stéphane HOLÉ m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse, ils ont pris le temps d'étudier mon manuscrit. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie.

Je tiens à remercier Nelly BONIFACI, Olivier LESAIN, Paul LEBLANC, ainsi que Gérard TOUCHARD et Alain TOUREILLE pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé, et plus particulièrement l'équipe GEM de l'IES.

Également un très grand merci à ma famille.

Table des matières

Remerciements	iii
Liste des abréviations	xi
Liste des symboles	xiii
Introduction	1
1 Charges électriques et liquides isolants	5
1.1 Introduction	5
1.2 Conducteurs, isolants et diélectriques	5
1.3 Propriétés isolantes et propriétés diélectriques	9
1.4 Liquides isolants	10
1.5 Charges électriques dans les liquides isolants	12
1.5.1 Dissociation en volume d'espèces neutres liée aux impuretés	13
1.5.2 Excitation thermique	14
1.5.3 Rayonnement fortement énergétique	14
1.5.4 Génération de charges aux interfaces par injection/extraction d'électrons	15
1.5.5 Génération d'ions aux interfaces	16
1.6 La Double Couche Électrique	17
1.6.1 Historique	17
1.6.2 Modèle de Stern	18
1.6.3 Grandeurs caractéristiques	18
1.6.3.1 Épaisseur de couche diffuse	18
1.6.3.2 Densité volumique de charge à la paroi	20
1.6.3.3 Temps de formation de la double couche	20
1.6.4 Mécanismes de génération de charges	20
1.6.4.1 Phénomène d'adsorption	21
1.6.4.2 Phénomène de corrosion	21
1.6.4.3 Combinaison des phénomènes d'adsorption et de corrosion	21
1.6.5 Distribution des charges d'espace dans la DCE	22
1.7 DCE et phénomène associé : électrisation par écoulement	23
1.8 Applications et risques liés à la charge électrique dans les liquides	25
1.8.1 Applications	25
1.8.2 Risques	26
1.9 Mesures des charges et des propriétés électriques des liquides diélectriques	27
1.9.1 Mesure de la conductivité électrique	27
1.9.1.1 Cas des champs faibles	27
1.9.1.2 Cas des champs forts	30

1.9.2	Spectroscopie diélectrique	31
1.9.2.1	Principe	31
1.9.2.2	Cas des électrolytes	32
1.9.2.3	Cas des matériaux diélectriques	32
1.9.3	Voltammétrie cyclique	35
1.9.4	Mesure du courant d'écoulement	36
1.9.4.1	Principe	36
1.9.4.2	Description des dispositifs expérimentaux ouverts : la mesure ECT	39
1.9.5	Mesure du potentiel zêta	41
1.9.6	Effet Kerr	42
1.9.6.1	Principe	42
1.9.6.2	Détermination du champ électrique	43
1.10	Synthèse et discussion	44
1.11	Méthodes de mesures des charges électriques dites "à stimuli"	45
1.11.1	Principe général	45
1.11.2	Techniques à excitation mécanique	46
1.11.2.1	Méthode de l'onde de pression (PWP - Pressure Wave Propagation)	46
1.11.2.2	Méthode de l'impulsion électroacoustique (PEA)	46
1.11.3	Techniques à excitation thermique	47
1.11.3.1	Méthodes utilisant des ondes thermiques modulées ((F)LIMM, ATWM)	48
1.11.3.2	Méthode de l'impulsion thermique (TPM - Thermal Pulse Method)	49
1.11.3.3	Méthode de l'Onde Thermique (MOT)	49
1.11.4	Synthèse et discussion concernant l'application à des liquides	49
1.12	Aspects théoriques et expérimentaux concernant la Méthode de l'Onde Thermique (MOT)	52
1.12.1	Principe détaillé et équations de base en géométrie plane	52
1.12.2	Détermination des répartitions du champ électrique et de la densité de charges d'espace	56
1.12.3	Géométrie radiale	57
1.12.4	Aspects liés à l'application et à la validité des expressions analytiques des réponses en courant	62
1.12.5	Conclusion	63
1.13	Objectif du travail	63
1.14	Conclusions	63
2	Étude des propriétés électriques des liquides employés	67
2.1	Introduction	67
2.2	Liquides étudiés	67
2.3	Propriétés thermiques et mécaniques	68
2.4	Propriétés électriques	69
2.4.1	Mises en œuvre expérimentales	69
2.4.1.1	Spectroscopie diélectrique	69
2.4.1.2	Mesures ECT	72
2.4.2	Résultats expérimentaux	75

2.4.2.1	Cyclohexane liquide	75
2.4.2.2	Cyclohexane solidifié	82
2.4.2.3	Huile minérale	84
2.4.2.4	Huiles minérales additivées	88
2.4.2.5	Huile silicone	93
2.5	Conclusions	95
3	Étude numérique sur l'application d'un stimulus thermique de type échelon de température à un liquide diélectrique	99
3.1	Introduction	99
3.2	Problématiques liées à l'application du principe de l'onde thermique à des liquides	100
3.3	Modèle de calcul	101
3.3.1	Domaine de calcul	101
3.3.2	Équations résolues	103
3.3.3	Conditions aux limites et maillage	105
3.3.3.1	Fluide caloporteur (Sous-domaine 1)	105
3.3.3.2	Parois en inox (Sous-domaines 2 et 4)	106
3.3.3.3	Échantillon de liquide diélectrique (Sous-domaine 3)	107
3.3.3.4	Chambre extérieure remplie d'air (Sous-domaine 5)	108
3.4	Réponse d'un liquide isolant comportant une DCE à l'application d'un échelon de température en l'absence de convection thermique	109
3.4.1	Hypothèses et grandeurs considérées	109
3.4.2	Méthodes de calcul du signal électrique d'onde thermique et tests de validation	111
3.4.3	Analyse et validation paramétrique	113
3.4.3.1	Influence de l'échelon de température ΔT	113
3.4.3.2	Influence de la longueur de Debye δ_0	115
3.4.3.3	Influence de la densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd}	116
3.4.3.4	Influence du coefficient de variation relative de la permittivité avec la température α_ϵ	117
3.4.3.5	Influence de la distribution des charges	118
3.4.3.6	Influence de la position de la zone chargée	120
3.4.3.7	Conclusions	121
3.5	Étude des effets de la convection thermique	122
3.5.1	Étude par simulation de la convection thermique sans transport de charge de la couche diffuse de la DCE	123
3.5.1.1	Modèles de calcul	123
3.5.1.2	Cas d'un fluide peu visqueux (type cyclohexane $\mu_{dyn} = 0,976$ mPa.s)	124
3.5.1.3	Cas d'un fluide visqueux (type huile minérale $\mu_{dyn} = 17$ mPa.s)	126
3.5.2	Prise en compte du transport thermo-convectif des charges de la couche diffuse de la DCE	128
3.5.2.1	Modèle de calcul	128
3.5.2.2	Cas du fluide peu visqueux	128
3.5.2.3	Cas du fluide visqueux	130
3.5.3	Conclusions	132

3.6	Étude des effets de différents paramètres physiques sur les signaux transitoires après l'application d'une onde thermique, avec prise en compte de la thermoconvection	132
3.6.1	Influence du stimulus thermique ΔT	132
3.6.2	Influence de la longueur de Debye δ_0	138
3.6.3	Influence de la densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd}	140
3.6.4	Influence du coefficient de variation relative de la permittivité avec la température α_ϵ	141
3.6.5	Influence de la distribution des charges	142
3.6.6	Conclusions	143
3.7	Simulations utilisant les paramètres mesurés expérimentalement pour les liquides étudiés	144
3.7.1	Cyclohexane	144
3.7.2	Huiles minérales	145
4	Application de la méthode de l'onde thermique à des liquides diélectriques : étude expérimentale	149
4.1	Introduction	149
4.2	Conception, mise en place et validation d'un montage expérimental pour des mesures MOT sur des liquides diélectriques	149
4.2.1	Description du montage	149
4.2.2	Cellule de mesure	151
4.2.3	Système hydraulique	153
4.2.4	Système pneumatique	155
4.2.5	Instrumentation, métrologie et acquisition des signaux	156
4.2.6	Système et interface de commande	158
4.2.7	Validation du système	159
4.2.7.1	Reproductibilité des stimuli thermiques appliqués aux échantillons	159
4.2.7.2	Caractérisation électrique de la cellule	162
4.2.7.3	Protocole de mesure et test de l'ensemble du système	163
4.2.8	Post-traitement des données de mesure	164
4.2.9	Conclusion	165
4.3	Résultats expérimentaux	166
4.3.1	Cyclohexane	166
4.3.1.1	Cyclohexane à l'état pur	166
4.3.1.2	Cyclohexane "impur"	170
4.3.2	Huile minérale	172
4.3.2.1	Huile pure	172
4.3.2.2	Huile additivée	175
4.3.3	Huile silicone	177
4.3.4	Amplitude des réponses à l'onde thermique : analyse et discussion	178
4.4	Améliorations de la mise en œuvre expérimentale : étude et perspectives	182
4.5	Conclusion	184
	Conclusions et perspectives	187

Liste des abréviations

DCE : Double Couche Électrique
MOT : Méthode de l'Onde Thermique
SNR : Rapport Signal sur Bruit

Liste des symboles

- B_K : Constante de Kerr
 C : Capacité électrique
 C_0 : Capacité électrique de la cellule vide
 C_p : Capacité thermique massique à pression constante
 d : Distance inter-électrodes ou épaisseur d'échantillon
 \vec{D}_{elec} : Vecteur déplacement électrique
 D : Diffusivité thermique
 D_0 : Coefficient de diffusion moyen des espèces dans le liquide
 D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i dans le liquide
 D_P et D_N : Coefficients de diffusions moyens des ions positifs et négatifs
 e_0 : Charge électrique élémentaire
 e_i : Charge électrique de l'espèce i
 \vec{e}_m : Champ électrique microscopique
 E : Champ électrique
 \vec{E}_l : Champ électrique local
 E_a : Énergie d'activation
 f : Fréquence
 f_{seuil} : Fréquence seuil
 $G(\varepsilon)$: Coefficient de variation de la permittivité du matériau avec la pression
 I : Courant électrique
 $I(t)$: Signal temporel du courant électrique
 I_{eff} : Courant efficace
 I_C : Courant capacitif
 I_{cond} : Courant de conduction
 I_{noyau} : Noyau du courant MOT
 I_{SS} : Courant d'écoulement
 I_0 et I_2 : Fonctions de Bessel modifiées à l'ordre 0 et 2
 I_L : Intensité lumineuse
 $j = \sqrt{-1}$
 \vec{j}_l : Vecteur densité de courant local
 \vec{J} : Vecteur densité de courant macroscopique
 \vec{J}_C : Vecteur densité de courant de conduction
 \vec{J}_{diff} : Vecteur densité de courant de diffusion
 \vec{J}_D : Vecteur densité de courant de déplacement
 J_w : Densité de courant de charge à la paroi
 $k \simeq 1,380\,648\,52 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$: Constante de Boltzmann
 $K_{\pm a}$ et $K_{\pm d}$: Taux d'adsorption et de désorption
 K_f : Coefficient de réaction physicochimique
 K_r et K_d : Coefficients de recombinaison et de dissociation

- L : Longueur
 \dot{m} : Débit massique
 m : Masse
 $N \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: Nombre d'Avogadro
 n_{\pm} : Concentration ionique près de l'interface
 n_{\pm}^S : Concentration ionique surfacique
 n_e : Concentration des électrons
 n_i : Concentration de l'espèce i
 n_i^0 : Concentration de l'espèce i loin de l'interface
 n_t : Concentration des trous
 p : Pression
 $p_{\text{dip}_i}^{\vec{}}$: Moment dipolaire de l'espèce i
 \vec{P} : Polarisation totale
 \vec{P}_i : Polarisation générée dans le matériau par des dipôles de type i
 Q : Charge électrique
 q_{ch} : Flux de chaleur
 q_i : Charge électrique de l'espèce i
 \dot{q}_V : Source de chaleur volumique
 \vec{r}_i : Vecteur caractérisant la distance entre les centres de gravité des charges positives et négatives
 R : Rayon
 $R_{\text{élec}}$: Résistance électrique
 R_{ion} : Rayon moyen des ions
 Ra : Nombre de Rayleigh
 Re : Nombre de Reynolds
 S : Surface ou section
 t : Temps
 t_t : Temps de transit
 $\tan \delta(\omega)$: Facteur de pertes
 T : Température absolue
 T_u : Période du signal de tension
 $u(t)$: Signal temporel de la tension électrique
 U_{eff} : Tension électrique efficace ou amplitude de la tension électrique
 U : Tension électrique
 U_{Pot} : Potentiel électrique
 U_0 : Potentiel électrique de Helmholtz
 U_{0H} : Potentiel électrique au plan d'approche maximum
 \vec{v} : Vecteur vitesse
 \vec{v}_i : Vitesse de déplacement de porteurs de charge i
 V_m : Vitesse moyenne
 $V_{\text{migration}}$: Vitesse des particules
 V_{mol} : Volume molaire
 V_{ol} : Volume
 W : Inverse de la diffusivité thermique
 z_i : Valence de l'espèce i
 Z : Impédance électrique
 $\alpha(x, t)$: Coefficient de variation de la capacité du matériau avec la température
 α_x : Coefficient de dilatation longitudinale du matériau avec la température

- α_ε : Coefficient de variation de la permittivité du matériau avec la température
 α_i : Polarisabilité des dipôles de type i
 β : Coefficient de dilatation volumique
 Γ_\pm : Densité de flux ionique à l'interface
 δ_0 : Épaisseur de couche diffuse
 $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$: Permittivité absolue du vide
 ε : Permittivité globale
 ε_i : Permittivité diélectrique de l'espèce i
 ε_r : Permittivité diélectrique relative globale du matériau
 ε_{ri} : Permittivité diélectrique relative associée au type du dipôle i
 ζ : Potentiel zêta
 η : Nombre de sites non occupés par un ion
 λ : Conductivité thermique
 λ_C : Facteur de compression
 μ_{dyn} : Viscosité dynamique
 μ_i : Mobilité de l'espèce i
 μ_{ion_i} : Mobilité des ions de l'espèce i
 μ_n : Mobilité des électrons
 μ_t : Mobilité des trous
 μ_{part} : Mobilité des particules
 ρ : Densité volumique de charge d'espace
 ρ_w : Densité volumique de charge d'espace au niveau du plan extérieur de Helmholtz
 ρ_{wd} : Densité volumique de charge d'espace au niveau du plan extérieur de Helmholtz à l'équilibre
 ρ_m : Masse volumique
 σ : Conductivité électrique
 σ_i : Conductivité électrique associée aux porteurs de charge i
 σ_{elec} : Conductivité électronique
 σ_{ion} : Conductivité ionique
 σ_{DC} : Conductivité électrique statique
 τ : Constante de temps diélectrique du matériau
 τ_c : Temps de contact entre le liquide et la conduite
 τ_r : Temps de formation de la double couche
 τ_{ch} : Temps de réaction chimique
 ϕ : Déphasage entre la tension et le courant
 χ_i : Susceptibilité diélectrique de l'espèce i
 ω : Pulsation
 ∇ : Opérateur différentiel
 Les grandeurs X^* , X' et X'' sont respectivement la forme complexe, la partie réelle et la partie imaginaire de la grandeur X .
 Les grandeurs X^+ sont les grandeurs adimensionnées des grandeurs X .

Introduction

L'électrostatique est une branche de la physique étudiée depuis l'antiquité. Au VI^{ème} siècle avant notre ère, Thalès de Milet avait mis en évidence que le frottement de l'ambre avec du tissu permettait l'attraction de petits objets (poussières, plumes...). Les matériaux dits isolants du point de vue électrique ont la propriété d'accumuler les charges électriques. Cette propriété présente autant d'intérêts applicatifs que de risques industriels et économiques : c'est la raison pour laquelle ces matériaux sont étudiés.

Depuis le XIX^{ème} siècle, avec l'arrivée de la révolution industrielle en Europe, un phénomène d'électrisation a été observé pour des écoulements de liquides diélectriques dans des conduites. Ce cas particulier d'électrisation a été nommé électrisation par écoulement. Les observations sont notamment faites dans l'industrie pétrolière, suite à des remplissages de carburants dans des conduites à potentiel flottant entraînant des explosions [1]. Ces risques ont conduit à de nombreuses études pour comprendre et maîtriser le phénomène, qui ont permis de mettre en évidence la double couche électrique : il s'agit d'une accumulation de charges à l'interface entre un solide et un liquide et qui conduit à polariser cette zone de part et d'autre de l'interface. Les charges contenues dans le liquide vont se distribuer dans le volume, tandis que celles dans le solide vont rester localisées au niveau de l'interface.

Sur un plan plus large, les charges électriques dans les liquides sont sources de nombreuses applications industrielles, par exemple dans les domaines du micro-pompage (microfluidique), des laboratoires sur puce ("lab-on-chip") et des super-condensateurs. Tout ceci nécessite une quantification aussi précise que possible de ces charges ainsi que des effets qu'elles provoquent.

De ce fait, plusieurs techniques de mesure ont été développées et mises au point pour étudier et quantifier les charges électriques dans les liquides isolants. Certaines, telles que la mesure de la conductivité [2] ou la spectroscopie diélectrique [3], permettent une caractérisation macroscopique du milieu diélectrique, tandis que d'autres, comme la voltammétrie cyclique [4], les courants d'écoulement [5, 6] ou le potentiel zêta [7], fournissent des informations plus localisées au niveau des interfaces solide/liquide. Cependant, ces techniques sont des techniques globales, sans résolution spatiale, où les réponses mesurées sur l'ensemble de l'éprouvette permettent de déduire des informations sur les charges et les processus associés de manière indirecte, au travers de modèles. La seule technique résolutive employable aujourd'hui dans les liquides est basée sur l'effet Kerr [8], mais sa sensibilité est limitée aussi bien par la faible valeur de la constante de Kerr d'un grand nombre de liquides isolants, que par la sensibilité des caméras nécessaires aux expériences, et elle ne peut être appliquée qu'à des liquides transparents. Pour illustrer ces propos, il est à noter que le modèle de la distribution théorique de la double couche électrique, proposé par Stern il y a près d'un siècle (1924) [9] et complètement accepté par la communauté scientifique depuis, n'a encore jamais été confirmé expérimentalement, notamment en raison du manque de résolution et de sensibilité des méthodes existantes.

Un besoin de nouvelles techniques de mesure non-destructives, directes et non-intrusives existe donc toujours, d'une part pour augmenter les connaissances fondamentales sur les

phénomènes menant à l'apparition des charges électriques dans les liquides, et d'autre part pour améliorer les applications actuelles, en développer de nouvelles et réduire les risques industriels.

Depuis le milieu des années 1970, plusieurs techniques non-destructives ont été développées pour mesurer de façon directe les charges électriques dans les isolants solides [10]. Ces techniques, dites "à stimuli" car basées sur de faibles perturbations de l'équilibre électrostatique de l'échantillon à étudier, ont été utilisées avec succès sur des matériaux et des structures isolantes solides, d'épaisseurs comprises entre quelques dizaines de microns et quelques dizaines de millimètres. Parmi ces techniques, les méthodes utilisant des stimuli thermiques ont montré les meilleures sensibilités et les meilleures performances pour la détermination des charges électriques près des interfaces, avec des possibilités de détecter des densités de charges aussi basses qu'un millicoulomb par mètre cube et des résolutions pouvant descendre à quelques microns. L'application de ces techniques aux liquides est donc une voie de recherche à explorer afin de répondre aux questionnements scientifiques et applicatifs que nous avons évoqués.

Dans ce contexte, le Groupe Énergie et Matériaux de l'Institut d'Électronique et des Systèmes à Montpellier a mis au point une méthode non-destructive, basée sur l'application d'un échelon de température de faible amplitude sur l'isolant à étudier. Cette méthode dite de "l'onde thermique" a été utilisée depuis de nombreuses années dans des configurations planes et cylindriques à moyennes et fortes épaisseurs d'isolants solides.

Ce travail a pour objectif d'étudier, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental, l'application du principe de l'onde thermique à la mesure de charges électriques dans les liquides isolants. La double couche électrique, qui s'établit au niveau de l'interface entre tout liquide et une paroi avec laquelle il est mis en contact, a été utilisée en tant que support d'étude.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un partenariat établi au travers du Labex Interactifs entre l'Institut PPRIME de Poitiers, spécialiste des isolants liquides, et l'Institut d'Électronique et des Systèmes de Montpellier, spécialiste des mesures de charges d'espace dans les solides, permettant de s'appuyer sur des connaissances et des compétences complémentaires.

Le premier chapitre de ce mémoire présentera une revue bibliographique, en abordant les différents phénomènes de création de charges dans les liquides isolants, et en s'attardant particulièrement sur la double couche électrique et sur le phénomène d'électrisation par écoulement. Ensuite, les différentes techniques et méthodes qui ont été développées pour quantifier les charges et mesurer les propriétés électriques de ces milieux seront présentées. Pour finir, les méthodes dites "à stimuli", dont l'utilisation dans des milieux liquides fait l'objet de cette thèse, seront abordées en détail.

Dans le deuxième chapitre, à l'aide de la spectroscopie diélectrique et de la méthode d'électrisation par écoulement, nous caractériserons un panel de liquides isolants dont les différentes propriétés électriques et mécaniques permettront de dresser des profils théoriques de charges dans les couches diffuses de ces liquides.

Dans le troisième chapitre, des études numériques seront menées à l'aide du logiciel de simulation multi-physiques Comsol. Les analyses porteront sur l'influence des différents paramètres de la double couche électrique sur les signaux issus de l'application d'un stimulus thermique sur des liquides isolants génériques. La présence de convection thermique, mode de transfert de la chaleur inexistant au sein des solides, sera étudiée, ainsi que ses effets sur les signaux d'onde thermique. Des signaux théoriques provenant de la couche diffuse des liquides caractérisés dans le chapitre 2 seront ensuite simulés et exposés.

Le quatrième chapitre du mémoire sera dédié à des résultats expérimentaux obtenus en

appliquant des stimuli thermiques de type échelon de température aux liquides étudiés. Nous présenterons d'abord un banc expérimental conçu et réalisé dans ce but pendant ce travail, et les divers tests effectués pour assurer sa qualification. Les liquides du panel, caractérisés au Chapitre 2 et ayant fait l'objet de simulations au Chapitre 3, seront ensuite étudiés avec l'installation développée. Les résultats obtenus à l'onde thermique sur ces liquides seront par la suite exposés et analysés, en particulier en lien avec l'étude numérique.

Enfin, les principaux aboutissements et les différentes perspectives ouvertes par ce travail seront résumés à la fin du mémoire.

Chapitre 1

Charges électriques et liquides isolants

1.1 Introduction

La présence de charges électriques dans les liquides est à l'origine de nombreuses propriétés et de phénomènes physiques pouvant mener, d'une part, à des défaillances ou à des risques, et d'autre part à des applications industrielles variées. Ainsi, dans le cas des liquides diélectriques, ces charges sont synonymes de renforcement de champ électrique ou d'électrisation, avec des effets non-souhaités sur la tenue diélectrique, alors que les phénomènes électrohydro-dynamiques peuvent être mis à profit pour des applications au travers d'actionneurs électriques sans pièces mobiles. La détermination des densités de charges, de la répartition de ces charges et des champs électriques qu'elles induisent au sein des liquides diélectriques est un élément clé dans la compréhension des mécanismes et des effets associés, et nécessite la mise au point de dispositifs performants, résolutifs et sensibles, basés notamment sur des effets électrostatiques et électrocinétiques.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la genèse et au transport des porteurs de charges électriques dans les liquides isolants, aux propriétés électriques qui en découlent et à leur quantification. Après avoir présenté les différents mécanismes physiques qui régissent la génération et le déplacement des porteurs, nous aborderons en détail le phénomène de double couche électrique, qui a servi de support d'étude à notre travail de recherche sur la mise au point de techniques nouvelles pour la mesure des charges électriques dans les liquides. Nous passerons ensuite en revue les différentes méthodes existantes pour déterminer les propriétés électriques des liquides, en particulier celles permettant de mesurer les charges, en faisant le bilan des apports de ces méthodes et des défis à relever. Nous présenterons enfin les méthodes non-destructives pour la quantification des charges d'espace dans les isolants solides, dites "à stimuli", en analysant leur applicabilité aux liquides diélectriques, ce qui nous permettra de détailler l'objet de notre travail de thèse.

1.2 Conducteurs, isolants et diélectriques

Les propriétés électriques d'un matériau sont déterminées par la manière dont les charges électriques sont générées, se répartissent et se déplacent au sein de sa structure.

La notion de conduction électrique caractérise un mouvement dirigé de charges à l'intérieur d'un matériau. Selon sa composition et la manière dont les atomes et molécules sont distribués, ce déplacement dans la direction d'un champ électrique dans lequel est placé le milieu en question peut se faire de manière plus ou moins rapide, et le nombre de porteurs déplaçables à grande échelle peut être plus ou moins important.

Un mouvement net de porteurs de charge dans la direction du champ électrique dans lequel se trouve le milieu d'étude constitue un courant électrique, dont l'intensité I se définit comme la quantité de charge dQ qui traverse une section donnée dans un intervalle de temps dt :

$$dI = \frac{dQ}{dt} \quad (1.1)$$

Si l'on souhaite décrire ce déplacement de charges au niveau local, une densité de courant \vec{j}_l peut être définie telle que $dI = \vec{j}_l \cdot d\vec{S}$, où $d\vec{S}$ est l'élément de surface orienté à travers lequel la charge est véhiculée par le champ. Pour un type de porteurs i , la densité de courant est donc proportionnelle à la vitesse de déplacement des porteurs \vec{v}_i dans la direction du champ et à leurs concentrations n_i , ainsi qu'à leurs charge e_i :

$$\vec{j}_{l_i} = n_i e_i \vec{v}_i \quad (1.2)$$

Les forces électriques étant dépendantes du champ \vec{E} , la vitesse acquise par les porteurs l'est aussi et on peut définir une mobilité des porteurs $\mu_i = \frac{\vec{v}_i}{\vec{E}}$, d'où :

$$\vec{j}_{l_i} = n_i e_i \mu_i \vec{E} = \sigma_i \vec{E} \quad (1.3)$$

où σ_i représente la conductivité électrique associée aux porteurs de charge considérés. Dans le cas où plusieurs types de porteurs interviennent, une conductivité peut être associée à chacun d'entre eux, la conductivité totale du matériau σ représentant la somme de toutes les conductivités : $\sigma = \sum_i \sigma_i$. Macroscopiquement, on écrit alors :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.4)$$

La validité de cette équation (loi d'Ohm) au niveau du matériau globalisé implique bien évidemment que ce dernier soit homogène, isotrope et qu'il n'existe pas d'autres champs électriques ou magnétiques agissant sur le matériau.

Les isolants peuvent être définis comme des corps ayant une conductivité électrique suffisamment faible pour pouvoir séparer des pièces portées à des potentiels différents [11]. Cette définition est bien évidemment subjective car la "séparation" peut être plus ou moins bonne selon la conductivité de l'isolant. En effet, l'isolant parfait ne devrait pas contenir d'autres charges que les noyaux atomiques et les électrons des couches internes de valence, qui devraient rester attachés à leurs structures respectives. Si d'autres charges devaient exister dans le matériau, elles devraient rester immobiles lorsqu'un champ électrique est appliqué. En réalité, sauf cas très particulier [12], il n'existe pas d'isolant parfait ; tous les isolants sont légèrement conducteurs. La raison en est que la présence dans le matériau d'une petite densité de porteurs dont la mobilité, bien que très faible, n'est pas nulle. La distinction entre isolants et conducteurs est donc habituellement faite sur des considérations pratiques : les substances dont la conductivité est inférieure à 10^{-3} S.m^{-1} sont considérés comme des isolants, alors que celles dont la conductivité est supérieure à 10^5 S.m^{-1} sont des conducteurs. Les matériaux ayant des conductivités comprises entre 10^{-3} S.m^{-1} et 10^5 S.m^{-1} sont identifiés comme des semi-conducteurs. Une classification plus rigoureuse peut être faite à l'aide de la théorie des bandes d'énergie de la matière : les conducteurs sont les substances pour lesquelles le niveau de Fermi passe par une bande permise, les semi-conducteurs celles pour lesquelles la bande interdite a une largeur inférieure à 1 eV, et les isolants les matières caractérisées par une bande interdite de largeur supérieure à 5 eV. Cette classification est cependant moins facile à utiliser dans la vie de tous les jours ; les courants et les tensions se mesurent facilement, raison pour laquelle la distinction à travers des valeurs de σ est quasi-exclusivement employée en pratique.

La conduction électrique peut être assurée par différents types de porteurs, comme les électrons ou bien les ions. Il existe des conducteurs électriques dans tous les types de matériaux : les métaux, les plasmas, les électrolytes ou encore les dérivés du carbone comme le graphite. Selon l'état de la matière, les porteurs de charges peuvent être différents. Dans les solides, la conduction se fait principalement par des déplacements d'électrons, tandis que dans les liquides et dans les plasmas il s'agit plutôt de transferts d'ions. Dans ces deux derniers états, les électrons sont très rapidement captés par des molécules pour créer des espèces ioniques.

Parmi les matériaux isolants usuels, nous pouvons citer les polymères, les céramiques, les liquides dérivés du pétrole (huiles minérales, hydrocarbures), mais aussi des gaz comme l'air, l'azote, ou bien l'hexafluorure de soufre.

La notion de diélectrique est liée à la capacité d'un matériau à contenir ou à véhiculer un champ électrique. Pour que ce champ soit le plus élevé possible sans dissipation d'énergie, il faut aussi que le matériau soit isolant du point de vue électrique. Généralement, les mots "isolant" et "diélectrique" sont alors considérés comme synonymes, mais la notion de diélectrique, réservé aux corps polarisables, est tout à fait différente de celle d'isolant.

En effet, la propriété essentielle d'un diélectrique est de se polariser, à savoir de permettre en son sein des mouvements localisés de charges électriques. À la différence du phénomène de conduction, où les charges se déplacent sur des grandes distances sous l'effet du champ appliqué (porteurs libres), le phénomène de polarisation se caractérise par un déplacement très limité des porteurs, qui restent attachés à leur structure atomique ou moléculaire (charges liées).

La polarisation se manifeste donc par un déplacement localisé de charges électriques afin de compenser en partie l'action des charges présentes sur les frontières. Elle est conditionnée par la présence ou par l'apparition, sous l'effet du champ appliqué, de dipôles électriques, à savoir d'associations de deux entités portant des charges de même valeur et de signes opposés. Un dipôle i est caractérisé par son moment dipolaire p_{dip_i} :

$$p_{\text{dip}_i} = q_i \vec{r}_i \quad (1.5)$$

où q_i est la charge du dipôle et \vec{r}_i le vecteur qui caractérise la distance entre les centres de gravité des charges positives et négatives, orienté du moins vers le plus.

La polarisation \vec{P}_i générée dans le matériau par des dipôles de type i orientés ou induits par le champ électrique \vec{E} vaut alors :

$$\vec{P}_i = \frac{dp_{\text{dip}_i}}{dV_{ol}} = n_i \alpha_i \vec{E}_l \quad (1.6)$$

avec V_{ol} le volume du matériau, n_i la concentration des dipôles, α_i la polarisabilité des dipôles de type i et \vec{E}_l le champ local. Ce champ \vec{E}_l , également appelé champ électrique actif, qui agit sur chaque atome, ion ou molécule, ne coïncide pas avec le champ macroscopique \vec{E} . \vec{E}_l représente la moyenne macroscopique du champ microscopique \vec{e}_m effectuée dans un volume infiniment petit physiquement, mais en l'absence de la particule sur laquelle est considérée l'action du champ (le champ macroscopique \vec{E} tient compte de la présence de cette particule).

La polarisation est donc directement liée à la valeur du champ électrique \vec{E} appliqué au diélectrique et à la capacité du matériau à créer ou à orienter des dipôles dans le sens du champ. Cette propriété peut être quantifiée à travers la permittivité diélectrique ε_i ou la susceptibilité diélectrique χ_i :

$$\vec{P}_i = \varepsilon_0 \chi_i \vec{E} = (\varepsilon_i - \varepsilon_0) \vec{E} \quad (1.7)$$

avec $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹ la permittivité absolue du vide. Dans le cas où le milieu n'est pas polarisé (ou non polarisable, comme le vide), $\varepsilon_i = \varepsilon_0$ et $\vec{P}_i = 0$. Dans le cas d'un milieu polarisé, $\varepsilon_i > \varepsilon_0$ et :

$$\vec{P}_i = (\varepsilon_i - \varepsilon_0)\vec{E} = \varepsilon_0(\varepsilon_{ri} - 1)\vec{E} > 0 \quad (1.8)$$

où ε est la permittivité globale, $\varepsilon_{ri} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}$ s'appelle la permittivité diélectrique relative ou constante diélectrique du milieu, associée au type du dipôle concerné i . Si plusieurs types de dipôles sont orientés ou induits par le champ, la polarisation totale sera la somme de toutes les polarisations individuelles, $\vec{P} = \sum \vec{P}_i$, et donc :

$$\vec{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0)\vec{E} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E} \quad (1.9)$$

où $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ s'appelle la permittivité relative globale du matériau, qui prend en compte tous les déplacements localisés de charges à l'intérieur du corps.

Une illustration très claire des effets des mécanismes de polarisation au niveau macroscopique peut encore être faite à travers le vecteur déplacement électrique $\vec{D}_{\text{élec}}$:

$$\vec{D}_{\text{élec}} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$$

qui correspond à la densité surfacique de charge déplacée sur les frontières du matériau lorsqu'il se polarise. En effet, dans le cas d'un matériau non polarisable ou non polarisé, on obtient $\vec{D}_{\text{élec}} = \varepsilon_0\vec{E}$ (contribution du vide), alors que lorsque la polarisation s'installe, cette quantité est majorée de \vec{P} , liée à la concentration de dipôles induits ou orientés.

La permittivité ε (ou la constante diélectrique ε_r) caractérise donc la capacité d'un diélectrique à se polariser : plus cette grandeur est importante, plus le matériau est polarisable (dans le cas d'un condensateur, plus il attire de charges sur les armatures).

Selon leurs structures moléculaires, les matériaux diélectriques peuvent être classés en deux catégories :

- les diélectriques non polaires ou apolaires, dont les barycentres des charges positives et négatives des molécules se superposent en l'absence de champ électrique externe, et dont les molécules ou atomes n'ont donc pas de moment dipolaire permanent. Les molécules de ce type de diélectrique ont un centre de symétrie (exemples : les gaz, le polyéthylène, certains liquides isolants...). Les moments dipolaires n'apparaissent que si le matériau est soumis à un champ électrique externe : les barycentres des charges positives et négatives se déplacent alors dans des sens opposés, les atomes ou les molécules se déforment et il apparaît un moment dipolaire induit par le champ. On parle alors de polarisation de déformation.
- les diélectriques polaires, dont les molécules possèdent un moment dipolaire permanent (exemples : l'eau, le PVC, le PMMA, la plupart des liquides...). Ces molécules ne possèdent pas de centres de symétrie. En l'absence de champ externe, ces dipôles sont orientés de façon aléatoire, avec une polarisation macroscopique nulle. Lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau, ils s'orientent majoritairement dans la direction du champ, ce qui donne naissance à une polarisation non nulle. On parle alors de polarisation d'orientation.

Ces matériaux polaires et non-polaires vont se polariser, sous l'action d'un champ externe, par des mécanismes différents et à des gammes de fréquences différentes :

- polarisation électronique lorsque les nuages d'électrons gravitant autour des noyaux des atomes sont déformés ;
- polarisation atomique ou ionique lorsque les molécules sont étirées ;

- polarisation dipolaire pour les matériaux polaires ;
- polarisation interfaciale ou par charges d'espace lorsque les porteurs libres sont bloqués aux interfaces.

Chacun de ces mécanismes de polarisation est caractérisé par une polarisabilité.

Bien entendu, tous les déplacements de charges, que ce soit à courte ou grande échelle, nécessitent des transferts d'énergie aux espèces concernées. Dans les matériaux conducteurs, on parle de pertes par conduction, alors que dans les isolants on parle de pertes diélectriques (ces dernières englobant les pertes dues à la polarisation et celles dues à la conduction dans le milieu diélectrique).

En somme, bien que les mécanismes de conduction et de polarisation soient bien distincts, la structure des matériaux isolants fait que l'ensemble des mécanismes intervient lorsqu'on applique un champ électrique, ce qui revient à dire que tous les isolants ont à la fois des propriétés isolantes et diélectriques, qui sont étroitement imbriquées.

1.3 Propriétés isolantes et propriétés diélectriques

La conductivité constitue la propriété essentielle d'un isolant. Dans des applications d'isolation de pièces portées à des potentiels différents, elle doit évidemment être la plus faible possible, ce qui implique une concentration de charges libres la plus faible possible dans l'isolant, donc des charges fortement liées ou immobiles. Selon la nature des porteurs susceptibles de se déplacer à grande échelle sous l'action d'un champ externe, on peut définir :

- une conductivité intrinsèque, où les porteurs de charge proviennent uniquement de la structure chimique du matériau ;
- une conductivité extrinsèque, où les porteurs de charge sont générés par les impuretés présentes dans le matériau, qui peuvent provenir de défauts de fabrication, d'une pollution ou d'un acte volontaire de dopage ;
- une conductivité contrôlée par l'injection, où des porteurs de charge sont injectés ou créés à l'interface matériau/électrodes.

Tel que nous l'avons précisé à la section précédente, la conductivité totale du matériau représente la somme de l'ensemble de ces conductivités :

$$\sigma = e_0(\mu_n n_e + \mu_t n_t) + \sum_i e_i \mu_{ion_i} n_i = \sigma_{elec} + \sigma_{ion} \quad (1.10)$$

où σ_{elec} et σ_{ion} sont les conductivités électronique et ionique, e_0 la charge élémentaire, avec n_e , n_t et n_i respectivement les concentrations des électrons, des trous et des ions et μ_n , μ_t et μ_{ion_i} les mobilités des électrons, des trous et des différentes espèces d'ions.

Du point de vue macroscopique, la conductivité s'illustre par l'apparition d'un courant permanent et invariant dans le temps lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau (courant de conduction), et qui peut être mesuré afin de déterminer la valeur de σ .

En revanche, le caractère diélectrique du matériau, donc la polarisation et sa grandeur associée ε , s'illustrent par l'apparition d'un courant transitoire dans le circuit extérieur (courant de déplacement), qui devient nul lorsque cessent les mouvements des dipôles qui s'orientent sous l'effet du champ :

$$\vec{J}_D = \frac{\partial \vec{D}_{elec}}{\partial t} = \frac{\partial(\varepsilon \vec{E})}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{E} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (1.11)$$

Ainsi, lorsque le matériau est polarisé, seul subsiste le courant de conduction. Dans le cas le plus simple, la durée du régime transitoire (correspondant, en fait, à la "charge" du

condensateur représenté par le diélectrique) peut se définir à travers la constante de temps du matériau $\tau = \frac{\epsilon}{\sigma}$. Le courant de déplacement devient alors négligeable pour $t > 3$ à 5τ . Dans la réalité, les phénomènes sont plus complexes, car plusieurs types de polarisations coexistent dans un matériau. De plus, des déplacements plus ou moins ponctuels de charges non-liées ont également lieu, ce qui fait que la durée réelle des transitoires dans les très bons isolants est souvent très difficile à appréhender et peut être extrêmement longue (heures, jours, semaines), voire infinie.

En régime sinusoïdal ou alternatif, le mouvement alternant des dipôles qui essaient de suivre les variations du champ donne naissance à un courant de déplacement sinusoïdal ou alternatif, dont la valeur efficace est bien souvent supérieure au courant de conduction car il est proportionnel à la fréquence. De cette manière, il est possible de déterminer la permittivité du matériau pour une fréquence donnée. Lorsque la fréquence diminue, la pondération du courant de conduction dans le courant total augmente, de telle sorte que pour des fréquences faibles il est possible d'isoler la composante de conduction et de déterminer la conductivité du matériau.

D'autre part, les mouvements des dipôles permanents ou induits par le champ harmonique nécessitent de l'énergie. La puissance ainsi absorbée par le matériau (pertes par hystérésis diélectrique) peut être modélisée en définissant une permittivité relative complexe ϵ_r^* , où la partie imaginaire ϵ_r'' correspond aux pertes de puissance active dans le matériau (à savoir, pertes par conduction et par hystérésis diélectrique) et la partie réelle ϵ_r' à la puissance réactive véhiculée par le matériau :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - j\epsilon_r''(\omega) \quad (1.12)$$

avec $\omega = 2\pi f$ la pulsation du champ harmonique, f sa fréquence et $j = \sqrt{-1}$.

Le rapport $\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$, qui correspond à la tangente de l'angle $\delta = \frac{\pi}{2} - \phi$ (avec ϕ le déphasage entre la tension et le courant correspondants au matériau), est appelé facteur de pertes et constitue une propriété importante du diélectrique car il permet de déterminer son échauffement et/ou de caractériser (notamment dans le cas des électrolytes) la diffusion des espèces :

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (1.13)$$

Enfin, au-delà d'une certaine valeur du champ qui lui est appliqué, tout isolant perd temporairement ou définitivement ses propriétés isolantes. Il s'agit du phénomène de claquage ou de rupture diélectrique, la valeur limite de la contrainte étant nommée champ de claquage ou rigidité diélectrique. Dans le cas d'un matériau solide, la perte des propriétés isolantes et diélectriques est irréversible, alors que les liquides et les gaz sont dits autorégénérants ou autocicatrisants, à savoir qu'ils récupèrent leurs propriétés après l'arrêt de la contrainte ayant provoqué le claquage, dans la mesure où les produits du claquage restent en suffisamment faible quantité pour ne pas modifier les propriétés diélectriques du fluide.

En résumé, c'est à la fois à cause de leurs conductivités faibles d'une part, et de leurs qualités de diélectriques d'autre part que ces matériaux contiennent des charges électriques. Elles sont à l'origine des propriétés isolantes (conductivité et rigidité diélectrique) et diélectriques (permittivité et facteur de pertes) des milieux auxquels nous nous intéressons et font ainsi l'objet de notre étude.

1.4 Liquides isolants

Comme tous les diélectriques, les liquides peuvent être polaires ou non, à savoir :

- les liquides polaires (ε_r pouvant être très élevée, au-delà de 100) incluent :
 - les liquides auto-dissociés (auto-ionisés), qui possèdent des molécules se dissociant spontanément en ions qui se recombinaient partiellement très rapidement, leur conférant une conductivité intrinsèque de quelques 10^{-8} S.m⁻¹ à 10^{-5} S.m⁻¹ (exemples : eau : $\varepsilon_r = 80$, $\sigma = 10^{-5}$ S.m⁻¹ ; éthanol : $\varepsilon_r = 23$, $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-9}$ S.m⁻¹) ;
 - les liquides non-auto-dissociés, qui possèdent peu de charges libres et dont la conductivité peut alors être extrêmement faible (de 10^{-10} S.m⁻¹ à 10^{-18} S.m⁻¹). On peut citer le chlorobenzène ($\varepsilon_r = 5,6$), certaines huiles non inflammables pour transformateur ($\varepsilon_r = 4$), le nitrobenzène ($\varepsilon_r = 35$), le carbonate de propylène ($\varepsilon_r = 65$).
- les liquides non polaires ($\varepsilon_r < 2,5$), tels que les gaz liquéfiés, l'hexane, le cyclohexane, le benzène, les huiles minérales et synthétiques.

Tous les liquides sont capables de plus ou moins dissoudre et dissocier des substances étrangères, la dissociation étant d'autant plus forte que la permittivité est élevée (l'eau de mer, qui contient du NaCl pratiquement dissocié en totalité, a une conductivité de quelques S.cm⁻¹, ce qui en fait un conducteur). La conductivité des liquides non polarisés n'est, en revanche, que très rarement inférieure à 10^{-9} S.m⁻¹. C'est bien évidemment pour cette raison que ces liquides sont employés en écrasante majorité dans l'industrie électrique. Ils doivent également posséder des chaleurs massiques suffisantes (car ils sont souvent utilisés également comme fluide caloporteurs), une faible viscosité dynamique, une bonne stabilité chimique, des faibles pertes diélectriques et une température d'inflammabilité la plus élevée possible.

La plupart des liquides isolants utilisés aujourd'hui sont des huiles minérales, des esters et des huiles synthétiques, ainsi qu'un certain nombre d'hydrocarbures.

Du point de vue chimique, les huiles minérales sont des mélanges d'hydrocarbures naphéniques (>60%, ceux-ci étant très stables et ayant une température de solidification basse), aromatiques (<30%, car contenant un grand nombre d'atomes de carbone qui peuvent être libérés sous l'effet des arcs électriques, en réduisant les propriétés de l'huile) et paraffiniques (<30%, car ils ont un point de solidification élevé et déterminent une augmentation de la viscosité de l'huile). Les propriétés d'une huile particulière dépendent donc tant de sa composition chimique que des conditions de son exploitation. Quel que soit le processus de production mis en œuvre, ces liquides contiennent toujours à l'état de trace des ppb (parties par milliard) ou ppm (parties par million) d'impuretés, qui vont considérablement impacter leurs propriétés électriques. Ils sont principalement utilisés dans les transformateurs, les câbles et les condensateurs.

Les esters organiques ou phosphorés s'utilisent essentiellement dans les câbles et les condensateurs. Les huiles d'origine végétale, pour des raisons notamment d'écoconception, intègrent de plus en plus les applications du génie électrique. Les esters organiques possèdent des faibles viscosités pour leur température de fonctionnement, des faibles variations de la viscosité avec la température, une bonne tenue à l'oxydation, une faible toxicité et une biodégradabilité acceptable. Certains sont caractérisés par des constantes diélectriques élevées (la permittivité relative de l'éthylène glycol vaut 40), d'autres par des faibles pertes en haute fréquence, ce qui les rend intéressants pour la fabrication de condensateurs. Les esters phosphorés ont des propriétés diélectriques moyennes, mais possèdent une bonne résistance au feu et à l'oxydation et leur stabilité hydrolytique est meilleure que celle des esters organiques.

Dans la famille des hydrocarbures synthétiques, on rencontre notamment les polybutènes, les poly-alpha-oléfinés, les composés alky-aromatiques, les hydrocarbures aliphatiques halogénés et les huiles silicones. Les polybutènes sont les hydrocarbures les plus simples du

point de vue chimique et ont des caractéristiques diélectriques et isolantes supérieures aux huiles minérales pour des permittivités équivalentes, mais souffrent d'une sensibilité plus importante à l'absorption de gaz et à l'oxydation, ce qui nécessite de les additiver avec des inhibiteurs d'oxydation. Ils sont utilisés notamment dans l'isolation des câbles HVDC.

Les poly-alpha-oléphines, obtenus par polymérisation du polyéthylène, ont des propriétés similaires aux polybutènes, mais des points éclair plus élevés, ce qui les rend intéressants pour l'usage comme isolants pour les transformateurs. Les composés alky-aromatiques ont d'excellentes propriétés d'absorption des gaz et des fortes viscosités. Leurs propriétés électriques sont comparables aux huiles minérales, mais ils sont plus sensibles à l'oxydation et doivent être traités dans ce sens. D'autre part, ils sont également plus susceptibles à la contamination que les huiles minérales.

Les hydrocarbures aliphatiques halogénés ont des densités importantes et des faibles tensions de surface, viscosités et points d'ébullition. Ils résistent bien au feu et ont tendance à s'auto-éteindre s'ils sont allumés. Ils sont stables jusqu'à 250°C, et, leurs propriétés électriques étant similaires aux huiles minérales, ils sont employés dans des applications où le risque d'incendie est élevé.

Enfin, les huiles silicones (les polydiméthylsiloxanes) ont des propriétés électriques similaires à l'huile minérale, sont hydrophiles et ont un point d'inflammation très haut (350°C à 475°C). Leurs pertes diélectriques sont faibles à haute température (>150°C). Ils sont également résistants à l'oxydation et aux radiations. Leur utilisation s'étend donc aux transformateurs spéciaux et aux équipements utilisés dans les centrales nucléaires.

Les liquides les plus utilisés pour des investigations fondamentales, notamment sur la conduction, sont des liquides non-polaires ayant une formulation chimique simple (hexane, cyclohexane, benzène). Pour des raisons qui tiennent des considérations à la fois fondamentales et pratiques et qui seront détaillées dans le Chapitre 2, nous nous sommes intéressés dans ce travail à trois types de liquides : le cyclohexane, une huile minérale et une huile silicone.

1.5 Charges électriques dans les liquides isolants

Tel que nous l'avons évoqué, les liquides auxquels nous nous intéressons dans ce travail sont à la fois des diélectriques et des isolants, ce qui fait que très peu de porteurs libres y sont présents. Il s'agit principalement de liquides non polaires, qui à l'état pur ont une conductivité électrique intrinsèque extrêmement faible, car gouvernée seulement par l'excitation thermique de paires électron-trou ou tout simplement par la présence d'impuretés. Néanmoins, aucun isolant n'est parfait, et dans la plupart des cas (notamment lors des applications pratiques), des porteurs de charges apparaissent dans les liquides isolants, à travers des mécanismes tels que la dissociation d'espèces neutres, l'injection de porteurs aux électrodes, l'ionisation des molécules du liquide par des particules fortement énergétiques (rayons X, électrons, photons) et des interactions électrochimiques entre des interfaces solides et liquides.

Il est à noter que les processus de conduction dans les liquides sont, aux champs usuels, très majoritairement ioniques. Néanmoins, pour des champs forts, les électrons injectés par effet de champ jouent un rôle déterminant lors du pré-claquage et du claquage des liquides isolants [13, 14].

1.5.1 Dissociation en volume d'espèces neutres liée aux impuretés

Il existe toujours des impuretés dans un liquide (ions électrolytiques, additifs), en quantité plus ou moins importante. Certaines de ces molécules étrangères au liquide peuvent produire des ions par dissociation. Pour la dissociation d'une molécule $A_L B_L$ en deux ions monovalents A_L^+ et B_L^- , l'équation est du type :



avec K_r et K_d respectivement les coefficients de recombinaison et de dissociation. C'est un processus caractéristique des liquides, la réaction pouvant intervenir sans apport d'énergie extérieure. L'apport d'énergie par échauffement ou par rayonnement peut modifier la réaction de dissociation [15]. Ici, nous nous concentrerons sur la dissociation "naturelle" des espèces dans le liquide.

Ces ions dissous dans le liquide sont caractérisés par leurs mobilités ioniques μ_{ion_i} . La mobilité d'un ion i porteur d'une charge élémentaire e_0 de valence z_i est liée à la viscosité dynamique μ_{dyn} du liquide et au rayon moyen des ions R_{ion} par la relation :

$$\mu_{ion} = \frac{e_0 z_i}{6\pi \mu_{dyn} R_{ion}} \quad (1.15)$$

obtenue en égalant la force de Coulomb à celle de Stokes. Tel que le montre la relation ci-dessus, et puisque la viscosité dynamique décroît généralement lorsque la température augmente, la mobilité des ions augmente avec la température [16].

La conductivité électrique du liquide est directement liée aux mobilités de tous les ions présents dans le liquide, à savoir :

$$\sigma = \sum_{i=1}^y z_i e_0 \mu_{ion_i} n_i \quad (1.16)$$

avec y le nombre d'espèces chimiques dans le liquide, z_i la valence de l'espèce i , μ_{ion_i} et n_i respectivement la mobilité et la concentration ionique de chaque espèce.

Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} , le déplacement des porteurs crée une densité de courant de conduction \vec{J}_C :

$$\vec{J}_C = \sigma \vec{E} = \sum_{i=1}^y e_i \mu_{ion_i} n_i \vec{E} \quad (1.17)$$

avec $e_i = z_i e_0$ la charge portée par l'ion de type i . À champ faible, μ_{ion_i} et n_i ne dépendent pas du champ (comportement ohmique). Le matériau peut donc être modélisé macroscopiquement par une résistance et une capacité en parallèle.

Il est également à noter que des associations entre des ions de signes opposés peuvent se former, en réduisant le nombre d'ions libres présents dans le liquide.

La conductivité électrique peut ainsi être envisagée comme une propriété du liquide caractérisant sa pureté [17] : un liquide avec une faible conductivité électrique peut être considéré comme contenant peu de substances étrangères.

Lorsque le champ électrique appliqué à l'échantillon augmente, le comportement du liquide s'écarte du régime ohmique en raison de phénomènes d'injection, de transport de charges et de dissociation fortement influencés par le champ appliqué et/ou par les contraintes extérieures.

À partir de quelques centaines de $V \cdot mm^{-1}$, le régime de conduction "ohmique" (caractérisé par une évolution linéaire de la densité de courant avec l'augmentation du champ électrique,

zone I sur la Figure 1.1) n'est plus représentatif du comportement du liquide. L'élargissement progressif de couches de charge de signes opposées aux électrodes (hétérocharges), zone de la dissociation, jusqu'à l'occupation totale du volume du diélectrique, mène à un entraînement quasi-instantané de tous les ions créés, et une valeur de saturation du courant est atteinte (zone II sur la Figure 1.1).

Lorsque le champ dans le liquide dépasse quelque $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, le courant qui le traverse augmente de façon exponentielle (zone III sur la Figure 1.1). Cette hausse ne peut pas être due uniquement à l'augmentation de la dissociation d'espèces sous l'effet du champ électrique ; il a été montré qu'elle est liée à une injection de porteurs de charge au niveau des électrodes [18], que nous commenterons plus loin.

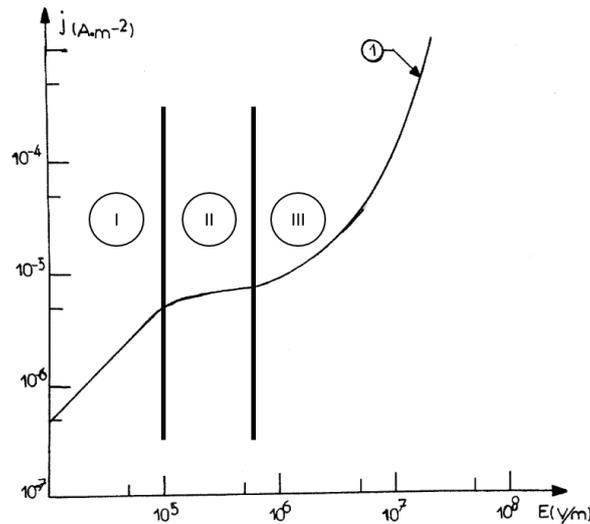


Figure 1.1: Évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique continu dans un liquide, avec le régime ohmique I, le régime de saturation II et le régime d'injection III [19]

1.5.2 Excitation thermique

Dans le cas des liquides isolants purs, la génération de porteurs de charges par excitation thermique peut être négligée. Cependant, dans les liquides qui contiennent des impuretés induisant des dissociations ioniques, l'apport d'énergie par élévation de la température est un catalyseur de réaction chimique qui va augmenter la production de porteurs de charges [15].

1.5.3 Rayonnement fortement énergétique

L'ionisation est l'une des interactions fondamentales du rayonnement avec la matière. La collision de particules élémentaires fortement énergétiques ou de photons avec les électrons de la matière va éjecter ces derniers, conduisant ainsi à création de particules chargées positivement (des ions ou des trous). Ce phénomène intervient également dans les liquides. La distance moyenne de séparation entre un porteur positif et un porteur négatif est de l'ordre du nanomètre dans les liquides, ce qui conduit généralement les paires originales à se recombiner. Cependant, certains porteurs sont éjectés suffisamment loin l'un de l'autre pour échapper à l'attraction mutuelle et ainsi migrer dans le volume du liquide. En l'absence

de champ électrique et après l'arrêt de la radiation, les ions formés vont naturellement se recombiner [15].

1.5.4 Génération de charges aux interfaces par injection/extraction d'électrons

Outre la création en volume d'électrons libres par irradiation, photo-ionisation ou suite à des décharges contrôlées, des électrons peuvent être introduits ou extraits du liquide par effet de champ [15, 20, 21].

Les phénomènes d'injection et d'extraction d'électrons d'un métal vers un isolant (couramment appelés "émission de champ" et "ionisation de champ") peuvent être expliqués grâce à la théorie des bandes d'énergie de la matière. Cette théorie postule que l'énergie des électrons dans un atome est quantifiée. Il existe donc des bandes qui rassemblent des valeurs d'énergies que les électrons peuvent avoir (bandes permises) et des bandes qui contiennent des niveaux énergétiques que les électrons ne peuvent pas posséder (bandes interdites). Il est alors nécessaire que l'énergie d'un électron soit comprise dans les limites définies par une bande permise pour qu'il puisse se déplacer librement dans le matériau. Il faut également que des niveaux d'énergie non occupés par d'autres électrons soient disponibles dans cette bande, sinon il ne peut accepter l'énergie fournie de l'extérieur. Deux bandes d'énergie interviennent pendant le mouvement des charges : la bande de valence, qui est l'avant-dernière bande permise, et la bande de conduction, qui est la dernière bande permise (Figure 1.2). Si les bandes permises d'énergies inférieures à la bande de valence sont complètement occupées, les électrons de ces dernières ne peuvent pas assurer la conduction. Un électron de la bande de valence doit recevoir suffisamment d'énergie pour passer dans la bande de conduction et ensuite assurer la conduction.

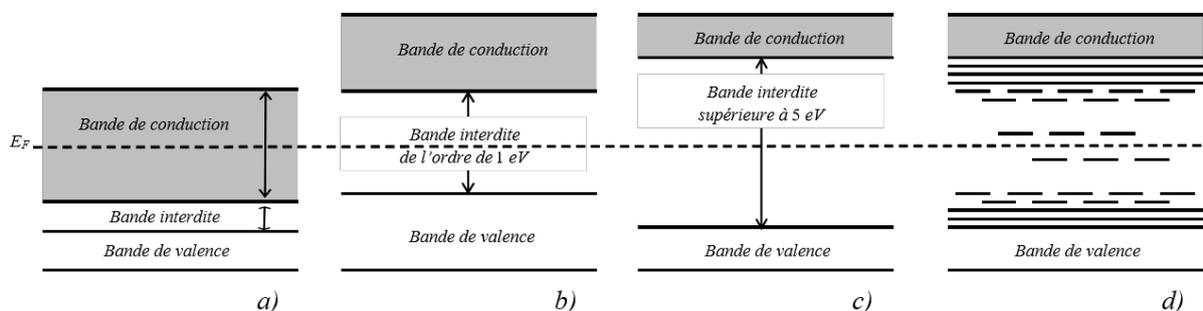


Figure 1.2: Diagramme de bande d'un métal (a), d'un semiconducteur (b), d'un isolant parfait (c) et d'un isolant réel (d) [22]

Les propriétés de conduction d'un matériau sont donc liées à l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction et à la position du niveau de Fermi. Cette propriété correspond à l'énergie la plus élevée qu'un électron peut posséder à 0 K. Dans le cas des conducteurs, le niveau de Fermi se situe dans une bande permise (bande de conduction) : les électrons qui ont une énergie proche du niveau de Fermi peuvent donc générer le phénomène de conduction dès que la température dépasse 0 K. Pour les isolants, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est très faible et l'écart entre la bande de conduction et la bande de valence est très large, supérieur à 5 eV. Il est donc très difficile pour les électrons de la bande de valence d'acquérir l'énergie nécessaire pour passer dans la bande de conduction.

Lorsqu'un matériau conducteur est mis en contact avec un matériau diélectrique, des porteurs de charges libres peuvent passer du conducteur dans l'isolant ou réciproquement, en traversant la barrière de potentiel existante à l'interface. Le principe est illustré dans la Figure 1.3.

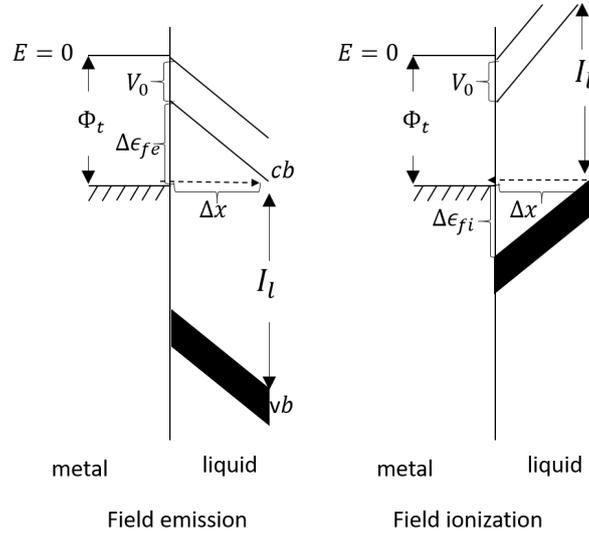


Figure 1.3: Schéma de l'injection de charge entre un métal et un isolant avec la barrière de potentiel à franchir. Ici, I_l est l'énergie d'ionisation du liquide, V_0 l'énergie du bas de la bande de conduction du liquide, Φ_t le travail de sortie du métal, $E = 0$ le niveau du vide, cb la bande de conduction du liquide et vb la bande de valence du liquide.

L'inclinaison au niveau des bandes est le résultat du champ électrique à l'interface.

Le passage des électrons du métal vers le liquide ("émission de champ") ou du liquide vers le métal ("ionisation de champ") dépend des conditions énergétiques à l'interface métal/liquide lorsqu'un fort champ électrique est appliqué (Figure 1.3). Dans le cas de l'émission de champ, la barrière énergétique à franchir vaut $\Delta\epsilon_{fe} = |\Phi_t - V_0|$, alors que pour l'ionisation de champ elle vaut $\Delta\epsilon_{fi} = |I_l + V_0 - \Phi_t|$. L'effet de champ étant un processus quantique, la densité de courant issue de ces transferts de charge est régie par le produit $\Delta\epsilon \cdot \Delta x$.

Compte tenu des valeurs très élevées des bandes interdites des liquides isolants et par conséquence des barrières énergétiques à l'interface, ces phénomènes ne peuvent être observés que lors d'application de champs très importants ($>500 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$), donc lors de phénomènes de pré-claquage, ou dans des liquides très purs [23]. La conduction dans les liquides isolants se fait donc principalement par les ions dissociés et/ou produits aux interfaces suite à des échanges d'électrons entre le liquide et le métal. On s'intéressera ainsi en particulier aux mécanismes de création d'ions nouveaux près des électrodes métalliques.

1.5.5 Génération d'ions aux interfaces

Les échanges d'électrons étant très faibles entre les liquides isolants purs et les métaux en raison des barrières de potentiel très élevées, le transfert d'électrons entre les deux milieux est favorisé par la présence d'ions électrolytiques provenant du liquide, qui se fixent sur l'électrode et qui abaissent ainsi la barrière de potentiel entre les deux milieux [18]. Les travaux de Gosse et Felici [24, 25] ont ainsi montré que l'injection de porteurs est identique aux phénomènes d'oxydo-réduction réalisés dans le liquide considéré comme solvant. La

présence d'une couche de charges à l'interface est donc responsable de la production de réactions de réduction ou d'oxydation ; l'oxydo-réduction de substances neutres constitue de nouveaux porteurs, tandis que celle des ions correspond à leur élimination (collection). Il s'agit en réalité d'une double couche électrique (DCE), consistant en la présence de charges de signes opposés dans le liquide et dans le métal, qui gouverne la majorité des échanges d'électrons entre le métal et le liquide, et, à travers la génération d'ions, la conductivité du liquide. Nous allons détailler les différents aspects qui la caractérisent dans la section suivante.

1.6 La Double Couche Électrique

1.6.1 Historique

Tel qu'évoqué ci-avant, deux couches de charges de signes opposés apparaissent à l'interface entre un solide et un liquide, quel que soit le couple solide/liquide. Ce phénomène est nommé Double Couche Électrique (DCE) (Figure 1.4).

Helmholtz a été le premier à proposer un modèle de DCE, suite à ses études sur l'immersion d'électrodes chargées dans un électrolyte qu'il a réalisées au XIX^{ème} siècle [26]. Il s'agit d'une représentation par un condensateur plan, où les charges de signes opposées sont réparties de façon homogène. Au début du XX^{ème} siècle, Gouy puis Chapman ont réfuté le modèle d'Helmholtz [27, 28] et sa répartition homogène des charges. Selon ces auteurs, les forces électrostatiques et l'agitation thermique conduisent à une diffusion de ces charges et donc à une densité de charge distribuée plus en profondeur vers le cœur du liquide. En 1924, Stern [9], en s'appuyant sur les travaux de Helmholtz, Gouy et Chapman, a proposé un modèle, sans doute plus réaliste, composé de deux couches au sein du liquide (Figure 1.4). Ce modèle est aujourd'hui le plus utilisé.

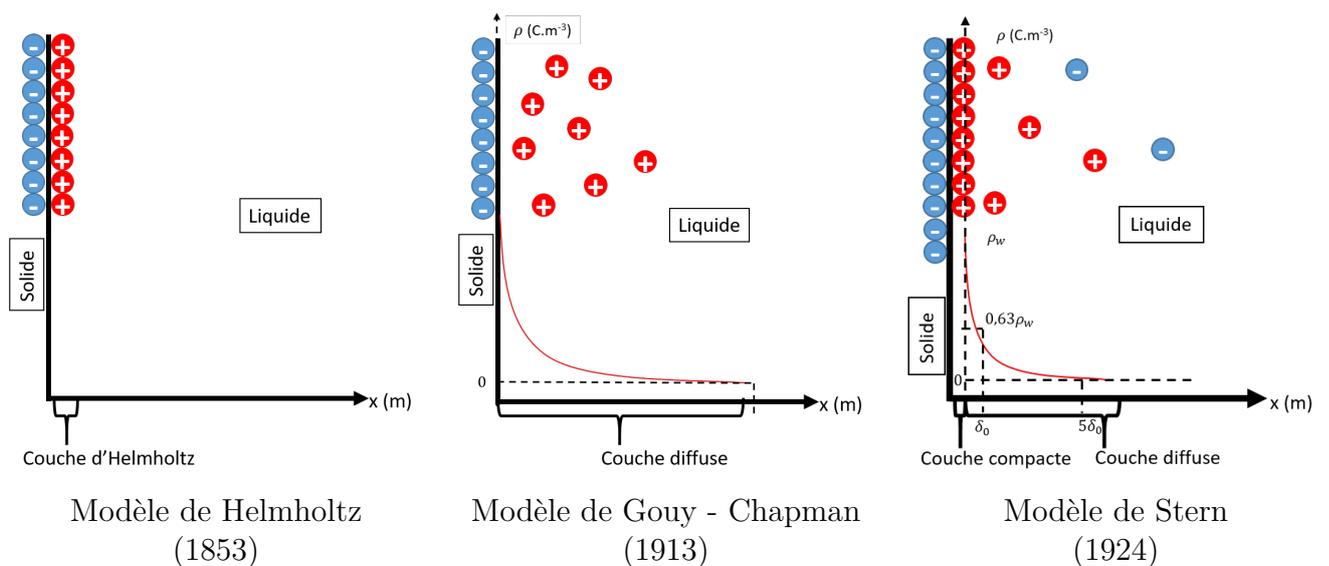


Figure 1.4: Évolution historique des modèles de la Double Couche Électrique

1.6.2 Modèle de Stern

Dans ce modèle, Stern introduit deux sous-couches au sein du liquide, la couche compacte et la couche diffuse (Figure 1.4). La couche compacte est située entre la paroi du solide et le plan d'approche maximum (ou plan extérieur d'Helmholtz), qui est le plan qui passe par le centre de gravité des ions accolés à la paroi du solide. L'épaisseur de cette couche compacte est de l'ordre de quelques nanomètres. Les ions qui la composent sont considérés comme totalement immobiles et ne peuvent être affectés par un champ électrique extérieur ou par la convection du liquide. Le potentiel à l'interface est connu sous le nom de potentiel de Helmholtz U_H , et décroît linéairement de la paroi jusqu'au plan d'approche maximum pour atteindre une valeur de U_{0H} , comme illustré en Figure 1.5.

La couche diffuse est située entre le plan de Helmholtz et le point dans le liquide le plus éloigné de la paroi solide où est détecté un excès de charge. À l'équilibre de la DCE, les forces de diffusion et de migration électrique s'équilibrent et s'annulent. La répartition des charges est régie par une loi de type Boltzmann décroissante entre le plan d'Helmholtz et le centre du liquide. Les ions de la couche diffuse sont libres et susceptibles de se déplacer sous l'influence d'un champ électrique ou d'un déplacement de liquide. La différence de potentiel entre le sein de cette couche et le plan d'approche maximum est appelé potentiel zêta ζ .

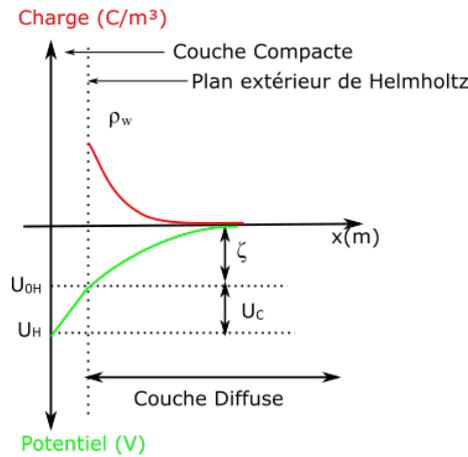


Figure 1.5: Schéma de la distribution de charge et du potentiel électrique U dans la DCE. ρ_w est la densité de charge d'espace au niveau du plan extérieur de Helmholtz, ζ est la différence de potentiel entre la couche diffuse et le plan d'approche maximum, U_c est la différence entre le potentiel à l'interface U_H et le potentiel au plan de Helmholtz U_{0H}

1.6.3 Grandeurs caractéristiques

La couche diffuse est caractérisée, à l'état d'équilibre et au repos, par deux paramètres : son épaisseur caractéristique δ_0 (correspondant à la longueur de Debye) et sa densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd} .

1.6.3.1 Épaisseur de couche diffuse

Cette caractéristique spatiale de la couche diffuse peut être déterminée en résolvant l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 U = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (1.18)$$

avec U le potentiel électrique, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative du liquide et ρ la densité volumique de charge dans le liquide qui peut être liée à la présence de plusieurs espèces chimiques (impuretés). Si n_i désigne la concentration locale d'une l'espèce i et n_i^0 cette même concentration loin de l'interface, alors n_i vaut :

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{e_0 z_i U}{kT}\right) \quad (1.19)$$

avec e_0 la charge élémentaire, z_i la valence de l'espèce i , k la constante de Boltzmann et T la température absolue. La densité volumique de charge apparaît alors comme la somme de toutes les contributions ioniques présentent dans le liquide :

$$\rho = \sum_i n_i e_0 z_i \quad (1.20)$$

L'équation de Poisson (1.18) devient alors :

$$\nabla^2 U = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i n_i^0 e_0 z_i \exp\left(-\frac{e_0 z_i U}{kT}\right) \quad (1.21)$$

En considérant que le terme d'énergie électrique $|e_0 z_i U|$ reste très faible devant le terme d'énergie thermique kT , la relation 1.21 peut se décomposer en série de Taylor du premier ordre comme :

$$\nabla^2 U = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\sum_i n_i^0 e_0 z_i - \sum_i \frac{n_i^0 e_0 z_i U}{kT} \right) \quad (1.22)$$

Le principe d'électroneutralité étant valide loin de l'interface, le terme $\sum_i n_i^0 e_0 z_i$, et l'équation de Poisson devient l'équation différentielle suivante :

$$\nabla^2 U = U \frac{\sum_i n_i^0 e_0^2 z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} = \frac{U}{\delta_0^2} \quad (1.23)$$

en définissant $\delta_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{\sum_i n_i^0 e_0^2 z_i^2}}$ la longueur de Debye. Il en ressort alors que 63% des ions en excès de charges se situent à une distance δ_0 de la paroi, 87% d'entre eux à une distance $2\delta_0$ et que 95% d'entre eux sont à une distance $3\delta_0$. δ_0 peut s'interpréter comme la longueur de diffusion des espèces du liquide sur un temps égal au temps de relaxation du liquide $\tau_r = \frac{\varepsilon}{\sigma}$, ou longueur de Debye.

Touchard définit δ_0 avec les propriétés du liquide [29] :

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r D_0}{\sigma}} \quad (1.24)$$

avec σ est la conductivité électrique du liquide définie par l'équation 1.16 et D_0 le coefficient de diffusion moyen des espèces dans le liquide :

$$D_0 = \frac{kT \mu_{ion}}{e_0} \quad (1.25)$$

Cette longueur est une caractéristique intrinsèque du liquide et est particulièrement sensible à sa conductivité électrique. En effet, pour des liquides tel que les hydrocarbures, la permittivité relative est le plus souvent comprise entre 2 et 3, tandis qu'elle atteint 80 pour des solutions aqueuses. Quel que soit le liquide, le coefficient de diffusion moyen des espèces ioniques D_0 fluctue classiquement sur trois décades, entre $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, alors que la valeur de σ évolue sur une dizaine de décade. Elle peut aller de $\approx 10^{-15} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour les liquides les plus isolants à $\approx 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ et au-delà pour des solutions aqueuses, conduisant à des épaisseurs de couche diffuse de quelques nanomètres pour les électrolytes à plusieurs centaines de micromètres (voire de millimètres) pour les diélectriques [30, 31, 32].

1.6.3.2 Densité volumique de charge à la paroi

Contrairement à la longueur de Debye, la densité volumique de charge ρ est un paramètre dépendant à la fois du solide et du liquide. Elle atteint sa valeur maximum ρ_w à l'interface entre la couche compacte et la couche diffuse. La densité de charge à la paroi est fortement dépendante du temps : elle est nulle à la mise en contact entre le solide et le liquide et croît progressivement pour atteindre sa valeur maximale ρ_{wd} à l'état d'équilibre. Ce paramètre peut être vu comme une signature du couple solide/liquide, totalement indépendant des géométries [29, 33]. Les travaux menés à l'université de Poitiers se sont attachés à quantifier cette valeur de ρ_{wd} . Pour des liquides diélectriques tels que l'heptane ou des huiles minérales particulièrement purifiées, elle est de l'ordre de 10^{-4} C.m⁻³ à 10^{-5} C.m⁻³. Pour des liquides plus conducteurs, tels que de l'eau additivée de sels ou de glycérol, elle peut atteindre les 10^3 C.m⁻³. Une autre approche considère que cette signature est assumée par le potentiel ζ [34, 35]. Ces deux termes sont liés par l'équation de Poisson ; par conséquent, ils ne peuvent pas assurer la fonction de signature indépendamment l'un de l'autre. Cependant, dans le cas des liquides conducteurs, tels que les solutions aqueuses, l'épaisseur δ_0 est négligeable devant la géométrie (diamètre de conduite, espace inter-électrode...) : le potentiel ζ et ρ_{wd} s'avèrent alors proportionnels l'un à l'autre à travers les propriétés du fluide.

La plupart des couples solide/liquide expertisés conduisent à une densité volumique de charges positive dans le liquide et négative dans le solide, à quelques exceptions près, telles que les interfaces heptane/aluminium ou encore carton/huile silicone [36].

1.6.3.3 Temps de formation de la double couche

Comme nous l'avons vu, la double couche électrique est définie par l'épaisseur de la couche diffuse et par la densité volumique de charge à la paroi. Cependant, pour que celles-ci soient à l'état d'équilibre, un temps τ_r (temps de formation de la double couche) est nécessaire. Ce temps peut être interprété de deux manières : soit comme le temps nécessaire à la relaxation de la charge du condensateur, soit comme le temps que met une charge électrique pour diffuser depuis la paroi et atteindre sa position d'équilibre dans la couche diffuse :

$$\tau_r = \frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{\delta_0^2}{D_0} \quad (1.26)$$

Plus le coefficient de diffusion des ions du liquide sera importante, plus la charge électrique aura de distance à parcourir (δ_0 étant fonction du coefficient de diffusion moyen D_0). Une autre constante de temps est à considérer dans la formation de la double couche électrique : le temps de réaction physico-chimique τ_{ch} . Ce paramètre correspond au temps nécessaire à l'apparition des charges à l'interface. Lié aux mécanismes de réactions physico-chimiques d'interface, il dépend de la nature du couple solide/liquide, de la concentration d'impuretés et de la température du milieu.

Le développement de la double couche électrique peut donc être considéré comme régi par deux constantes de temps : τ_r et τ_{ch} . La première contrôle la double couche au niveau de la distribution et de la diffusion des charges et la seconde contrôle la DCE d'un point de vue quantitatif, le temps de formation étant contrôlé par la plus élevée des deux.

1.6.4 Mécanismes de génération de charges

Parmi les mécanismes proposés pour expliquer l'apparition des charges de la DCE, trois mécanismes ressortent : l'adsorption préférentielle, la corrosion et la combinaison des deux.

Dans ces approches, il est supposé que le développement de la DCE résulte de la présence d'impuretés dans le liquide susceptibles de se dissocier (ioniser), en donnant ainsi naissance à deux espèces chargées de signe opposé, tel que décrit par l'équation (1.14). Le mécanisme de génération des charges est lié au couple solide/liquide et aux réactions chimiques susceptibles d'intervenir entre ces deux matériaux.

1.6.4.1 Phénomène d'adsorption

Ce phénomène se traduit par l'attraction préférentielle à l'interface d'un type d'ion qui s'est développé dans le liquide. De cette manière, le solide va présenter un excès de charges d'un signe et le liquide un excès de charges de signe opposé. Ce modèle, proposé par Walmley et Woodford au début des années 1980 [35], considère que la densité de flux ionique à l'interface Γ_{\pm} est fonction de la concentration ionique près de l'interface n_{\pm} , des taux d'adsorption $K_{\pm a}$ /désorption $K_{\pm d}$, de la concentration ionique surfacique n_{\pm}^S et du nombre de sites non occupés par un ion η :

$$\Gamma_{\pm} = K_{\pm a}n_{\pm}\eta - K_{\pm d}n_{\pm}^S \quad (1.27)$$

Ce modèle permet de prendre en compte les trois types de flux ioniques à l'interface, à savoir l'adsorption d'ions, l'injection d'ions et le flux d'espèces neutres.

1.6.4.2 Phénomène de corrosion

Dans les années 1990, Touchard *et al.* [37] proposent une réaction de corrosion comme origine du développement de la DCE dans le cas d'un couple hydrocarbure/métal. Dans cette approche, on suppose qu'en présence du liquide, l'interface métallique C_S s'oxyde (beaucoup plus rarement il y aura une réaction de réduction ; une oxydation mènera à un excès d'ions positifs dans le liquide tandis qu'une réduction provoquera un excès d'ions négatifs) :



où K_r^S et K_d^S sont les constantes cinétiques de la réaction de corrosion. Les ions C_S^+ générés par cette réaction vont diffuser dans le liquide et interagir avec les ions négatifs issus des impuretés du liquide B_L^- , en formant ainsi des espèces neutres :



où K_r^{SL} et K_d^{SL} sont respectivement les constantes de réaction de dissociation et de recombinaison de l'espèce $C_S B_L$. La couche diffuse va donc présenter un excès d'ions positifs, tandis que les électrons libérés pendant l'oxydation vont s'accumuler dans le solide. Dans ce modèle, la réaction d'oxydation du solide est considérée plus rapide que celle de combinaison entre les ions solides et liquides, de manière à ce qu'il y ait toujours un excès de cations solides à l'interface pour ne pas limiter la réaction avec le liquide.

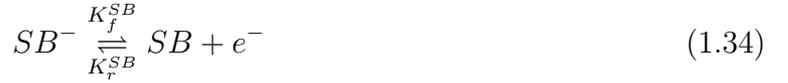
1.6.4.3 Combinaison des phénomènes d'adsorption et de corrosion

Washabaugh et Zahn [38] proposent un troisième modèle basé sur la combinaison des deux modèles précédents. Ici, les impuretés, dissociées ou non, peuvent être adsorbées par les sites libres V^L , V_+^L , et V_-^L à la surface du solide. Le nombre de sites libres est considéré

très grand par rapport au nombre de sites occupés. De nouvelles espèces SA^+ , SB^- et $A_L B_L$ sont formés suite aux réactions entre les ions A_L^+ et B_L^- du liquide :



où K_r^+ , K_f^+ , K_r^- , K_f^- , K_r^0 et K_f^0 sont les coefficients de réactions chimiques associés à chaque réaction d'adsorption/désorption. Lorsque les ions positifs et négatifs ont été adsorbés par l'interface pour créer les espèces SA^+ et SB^- , celles-ci peuvent s'oxyder ou se réduire :



avec K_r^{SA} , K_f^{SA} , K_r^{SB} et K_f^{SB} les constantes cinétiques des réactions d'oxydoréduction. Ces nouvelles espèces neutres peuvent ensuite être désorbées par l'interface de manière à libérer des sites occupés :



où K_r^A , K_f^A , K_r^B et K_f^B sont respectivement les taux d'adsorption et de désorption des sites occupés SA et SB .

1.6.5 Distribution des charges d'espace dans la DCE

Suite à la mise en contact du solide et du liquide, un des mécanismes cités ci-avant va se produire et va progressivement augmenter la quantité de charges dans le liquide et dans le solide. Les charges du liquide vont migrer et se diffuser pour se distribuer dans le volume. La distribution des charges dans le liquide est contrôlée par le système d'équations suivant [29] :

$$\begin{cases} \vec{\nabla}_+ \rho_+ + \sqrt{\rho_+^2 + \gamma^4} \vec{\nabla}_+ U_+ = 0 \\ \nabla_+^2 U_+ = -\rho_+ \end{cases} \quad (1.37)$$

avec

$$\gamma = \sqrt{1 - \left(\frac{D_P - D_N}{D_P + D_N} \right)^2} \quad (1.38)$$

Les grandeurs $\rho_+ = \rho / (\frac{kT}{e_0 D_0} \sigma)$ et $U_+ = U / (\frac{kT}{e_0})$ sont respectivement la densité volumique de charges et le potentiel électrique adimensionnés, $\vec{\nabla}_+$ l'opérateur différentiel adimensionné par la longueur de Debye δ_0 , et D_P et D_N les coefficients de diffusions moyens des ions positifs et négatifs. Dans les faits, γ est proche de 1, ce qui permet de définir trois configurations selon les simplifications mathématiques possibles. Ainsi :

1. Pour les faibles densités de charges, $\rho_+^2 \leq 10^{-4}\gamma^4$, le terme de densité de charge peut donc être négligé devant γ pour obtenir le système suivant :

$$\begin{cases} \vec{\nabla}_+\rho_+ + \gamma^2 \vec{\nabla}_+U_+ = 0 \\ \nabla_+^2 U_+ = -\rho_+ \end{cases} \quad (1.39)$$

Dans le cas de plaques planes parallèles et pour une faible densité de charge, la résolution du système (1.39) donne [39] :

$$\rho(x) = \rho_{wd} \cdot \frac{\cosh\left(\frac{x-\frac{d}{2}}{\delta_0}\right)}{\cosh\left(\frac{\frac{d}{2}}{\delta_0}\right)} \quad (1.40)$$

avec d la distance entre les deux plaques. Cette hypothèse revient à considérer que l'évolution de la conductivité du liquide à l'interface est peu modifiée par la présence des charges de la DCE.

2. Les densités volumiques de charges moyennes correspondent aux situations où aucune simplification ne peut être faite. Il est nécessaire d'utiliser un outil numérique pour résoudre le système d'équations (1.37) car une résolution analytique est impossible.
3. Dans le cas des fortes densités de charges, $\rho_+^2 \geq 10^4\gamma^4$: cette fois-ci, c'est le terme γ qui peut être négligé devant la densité de charge ρ_+ , ce qui permet d'écrire le système de cette manière :

$$\begin{cases} \vec{\nabla}_+\rho_+ + \rho_+ \vec{\nabla}_+U_+ = 0 \\ \nabla_+^2 U_+ = -\rho_+ \end{cases} \quad (1.41)$$

Dans ce cas d'une forte densité volumique de charges dans tout le domaine entre deux plaques planes, la résolution du système (1.41) donne ainsi :

$$\rho(x) = \frac{\rho_0}{\cos^2\left(\sqrt{\frac{\rho_0 x \epsilon_0 z_i D_0}{2kT\delta_0\sigma}}\right)} \quad (1.42)$$

avec ρ_0 la densité volumique de charge au plan médian entre les deux plaques.

1.7 DCE et phénomène associé : électrisation par écoulement

L'électrisation par écoulement est un phénomène qui apparaît lorsqu'un liquide est mis en mouvement dans un contenant solide (ex. une conduite). L'entraînement par le liquide des charges contenues dans la couche diffuse de la DCE brise l'équilibre statique de la DCE et génère alors ce qui est appelé le "courant d'écoulement". Dans le cas d'une conduite, à l'entrée de celle-ci, du liquide "neuf" entre en contact avec la paroi solide de la conduite. Au contact du solide, de nouvelles charges se créent pour reformer la DCE et ce tant que l'écoulement subsiste. Après un certain temps, un nouvel état d'équilibre est atteint : il est qualifié d'équilibre dynamique, durant lequel les réactions chimiques à l'interface vont générer de nouvelles charges pour compenser celles qui sont déplacées par l'écoulement. Le courant lié à cette génération de charge est nommé courant de génération, et est l'exact opposé du courant d'écoulement. La nature du solide (conducteur ou isolant) ainsi que son isolation électrique (relié à la terre ou en potentiel flottant) vont influencer sur la capacité du solide à

accumuler les charges. Si la conduite est constituée d'un solide conducteur relié à la terre, les charges se déplacent vers la terre en créant un courant dit "de conduction". Dans le cas des solides diélectriques ou conducteurs dont le potentiel est laissé flottant, le courant lié aux charges supplémentaires piégées à la surface du solide est appelé "courant d'accumulation". Le courant dit "de fuite" concerne les charges qui sont, malgré tout, évacuées à la terre (une résistance de fuite existe toujours, même si elle est très élevée). La Figure 1.6 illustre un cas d'électrisation par écoulement d'un liquide circulant d'un contenant à un autre et montre la montée en potentiel du contenant récepteur en raison de l'accumulation de charges.

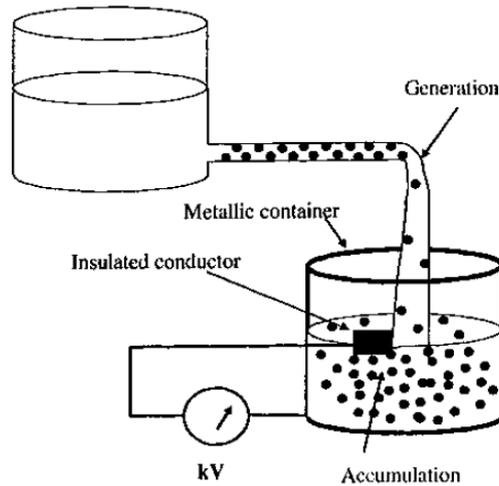


Figure 1.6: Schéma d'un cas d'électrisation par écoulement [40]

En plus de la nature du couple solide/liquide, plusieurs paramètres peuvent influencer sur la génération de charges avec un impact plus ou moins important :

- la nature de l'écoulement du fluide (laminaire ou turbulent) a une forte influence sur le courant d'écoulement [41, 42]. Il a été montré que le courant d'écoulement croît avec le nombre de Reynolds, et donc avec la vitesse [43], avec un changement de comportement à la transition entre régime laminaire et régime turbulent. En cas de régime laminaire, certains auteurs considèrent que seule la quantité de charges est modifiée, alors que la distribution reste inchangée [29, 44]. La seule présence d'une composante longitudinale de la vitesse ne modifie pas la distribution des charges au sein du liquide, alors que pour des écoulements turbulents, la composante radiale de la vitesse aura tendance à harmoniser la densité volumique de charges au cœur du liquide. Des recherches récentes [45, 46] tendent à montrer une influence du frottement pariétal (contrainte de cisaillement lors d'un écoulement entre un fluide et une paroi) sur la dynamique de la formation de la DCE au travers du coefficient de réaction chimique K_f contrôlant la réaction chimique d'interface. Ce coefficient est directement lié au courant de génération et est un paramètre clef dans la détermination de la densité volumique de charge à la paroi.
- les conditions atmosphériques, comme la température ou l'humidité, ont une influence non négligeable sur la double couche électrique. Comme pour toute réaction chimique, la température va agir sur les coefficients de réaction, mais également sur les propriétés électriques (comme la conductivité) et sur les propriétés thermodynamiques (comme

la masse volumique et la viscosité), qui ont une influence sur le nombre de Reynolds. Aucun consensus n'existe cependant sur la manière dont ce phénomène évolue avec la température. Certains auteurs ont observé une augmentation de l'électrisation dans le cas de capillaires en quartz et en verre [47, 48], alors que d'autres ont trouvé le contraire pour une solution de sulfate de baryum et une solution d'eau dans un milieu poreux granitique [49, 50].

L'humidité ambiante peut être amenée à oxyder le liquide ou même à modifier ses propriétés électriques via des réactions de dissociations qui vont favoriser la conduction. La moindre pollution due à l'eau peut rapidement faire évoluer ces paramètres et donc modifier la DCE.

- les impuretés, qui, en plus de modifier la conductivité électrique, vont modifier les équilibres chimiques à l'interface solide/liquide et donc modifier la charge à l'interface. Des études réalisées en ajoutant dans différents liquides des produits ioniques comme de l'OLOA 218 (un composé alcalin utilisé comme additif dans les huiles de moteur) dans différents liquides [30, 32], ont montré une augmentation de la densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd} , ainsi que de la quantité globale de charge dans la couche diffuse, en augmentant le coefficient de réaction K_f . L'impact de certains additifs peut être tel qu'ils peuvent inverser le signe de la DCE au sein du solide et du liquide, indiquant clairement un bouleversent des réactions chimiques présentes à l'interface [51].

1.8 Applications et risques liés à la charge électrique dans les liquides

1.8.1 Applications

Les charges électriques dans les liquides peuvent être utilisées pour des applications telles que les pompes électro-hydro-dynamiques (EHD) et les super-capacités. Dans les pompes EHD, un liquide diélectrique est mis en mouvement par l'application d'un champ électrique intense [52, 53, 54, 55, 56]. Cette contrainte augmente le taux de dissociation des espèces sans affecter le taux de recombinaison des ions. Les ions alors créés par effet de champ sont attirés par les électrodes et s'accumulent aux voisinage de celles-ci. Plus les charges s'accumulent, plus la force de Coulomb devient importante [57] et va déplacer le liquide. Ces pompes sont envisagées pour des utilisations dans le transfert d'énergie thermique ou le transport de fluides dans des environnements particuliers, tel que le spatial, où la faible masse et l'absence de pièces mécaniques sont des caractéristiques intéressantes [58, 59]. La Figure 1.7 montre un exemple de pompe EHD utilisée dans l'étude du refroidissement des composants chauffants dans des environnements en gravité nulle, qui permet l'évacuation d'un flux calorifique de quelques $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Une autre application courante concerne les super-capacités, appelées *Electrostatic Double-Layer Capacitors* (EDLC) en anglais. Ces composants sont constituées d'électrodes poreuses, d'un électrolyte et d'une membrane séparatrice, comme l'illustre la Figure 1.8. Les EDLC emmagasinent l'énergie à travers la charge accumulée à l'interface électrode/électrolyte [60]. La surface poreuse des électrodes permet d'augmenter la surface offerte à la DCE et donc d'augmenter sensiblement la quantité de charge stockée par rapport à un condensateur électrolytique classique. La capacité de la DCE est maximale lorsque la taille des pores des électrodes est de l'ordre de la taille des ions de la solution électrolytique [61]. Ces condensa-

teurs permettent d'atteindre des densités massiques d'énergie de l'ordre de quelques dizaines de Wh.kg^{-1} [62], contre quelques centaines de mWh.kg^{-1} pour les condensateurs chimiques. Leurs tenues en tension sont cependant limitées à quelques volts.

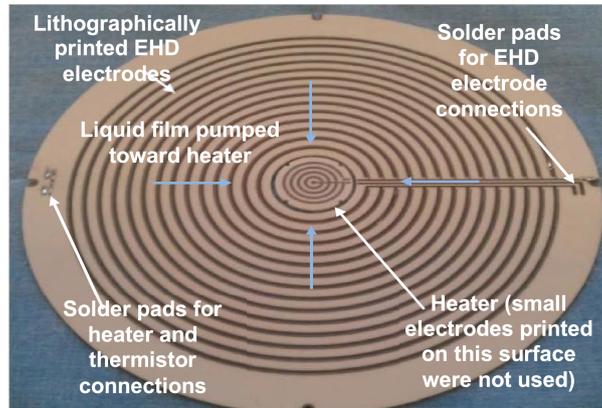


Figure 1.7: Pompe EHD développée pour l'étude du refroidissement des composants chauffants dans des environnements en gravité nulle [59]

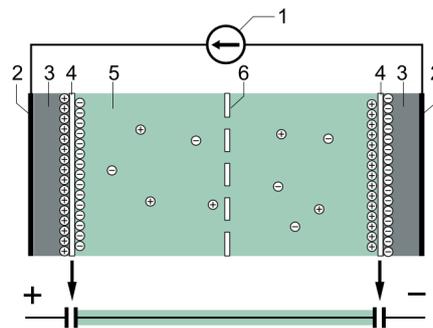


Figure 1.8: Modèle typique d'une super-capacité à double couche électrique : (1) source de courant, (2) collecteur, (3) électrode polarisée, (4) double couche de Helmholtz, (5) solution électrolytique avec des ions positifs et négatifs, (6) membrane séparatrice [63]

1.8.2 Risques

Un autre volet lié aux effets de la charge électrique dans les liquides, et en particulier à la DCE, est celui des risques électrostatiques. En effet, lors de la mise en circulation d'un liquide, l'électrisation par écoulement peut amener le potentiel électrique à la surface de la conduite ou dans le réservoir collecteur de fluide à atteindre des valeurs élevées, qui dans certains cas peuvent être suffisamment importantes pour dépasser la rigidité diélectrique du milieu et amorcer des décharges. Selon le milieu (poussières, hydrocarbures), des incidents, voire des accidents peuvent se produire [1, 64]. Ces risques existent dans l'industrie pétrochimique, mais également dans l'industrie électrique au sens large. Les bobines des transformateurs sont actuellement isolées à l'aide d'huiles minérales, qui servent à la fois d'isolant électrique et de fluide caloporteur. La circulation de ces liquides diélectriques dans les transformateurs mène à une électrisation par écoulement, suspectée d'être à l'origine d'incidents sérieux [65].

Le transport de l'énergie est également concerné par l'électrisation par écoulement. Ainsi, les polymères qui composent les câbles sont extrudés par couches successives directement sur l'âme conductrice ; lors de cette extrusion, le polymère est fondu et son contact avec le câble solide génère une DCE. Lorsque l'extrusion est finie, le polymère se solidifie et les charges qui ont été générées par le phénomène de DCE se retrouvent piégées dans l'isolant [66], ce qui peut avoir une influence néfaste sur le comportement du câble, notamment sous haute tension [67].

1.9 Mesures des charges et des propriétés électriques des liquides diélectriques

Compte tenu des aspects présentés ci-avant, la quantification des charges électriques et des effets qu'elles engendrent dans les liquides diélectriques est essentielle afin de pouvoir maîtriser et/ou prévoir ses effets.

Plusieurs techniques permettent de caractériser le mouvement et l'accumulation de charges électriques dans les liquides : certaines permettent une caractérisation globale ou macroscopique du milieu diélectrique, tandis que d'autres fournissent des informations plus localisées. Ces méthodes sont complémentaires du point de vue de la nature et de la précision des informations qu'elles apportent.

1.9.1 Mesure de la conductivité électrique

La conductivité est une image importante des propriétés électroniques des liquides. Comme il a été montré dans les sections précédentes, elle fournit des informations sur l'état isolant du matériau, sur son comportement en présence d'un champ électrique et sur les phénomènes susceptibles de se produire aux interfaces. En outre, cette grandeur reflète indirectement la pureté (essentiellement ionique) du liquide isolant, et peut être utilisée comme marqueur de vieillissement.

1.9.1.1 Cas des champs faibles

Tel que nous l'avons évoqué, la conductivité d'un liquide diélectrique résulte du mouvement des ions positifs et/ou négatifs qui apparaissent suite à la dissociation d'impuretés, de molécules ionisées du liquide, d'électrons libres et de particules en suspension. Si l'on prend le cas d'un liquide isolant bien filtré et soumis à un champ électrique faible ($< 0,1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$), la conduction s'opère essentiellement à travers des ions.

La notion de conductivité ne prend son sens physique que si l'on est en présence d'une répartition homogène de porteurs des deux signes, électriquement neutre, et en équilibre thermodynamique. Pour s'en approcher le plus possible, les mesures doivent être faites sous champ électrique faible et uniforme, afin d'éviter la génération de charges dans le volume ou aux électrodes. De la même manière, la mesure ne doit pas prendre en compte la contribution de la polarisation du liquide. Dans ce cas, le courant qui s'écoule entre deux électrodes immergées dans le liquide (Figure 1.9), issu du déplacement des ions, est assimilé au courant de conduction, et la conductivité vaut :

$$\sigma = \frac{I_{cond} d}{U S} \quad (1.43)$$

avec U et d respectivement la tension et la distance entre les électrodes, S la surface des électrodes et I_{cond} le courant de conduction mesuré.

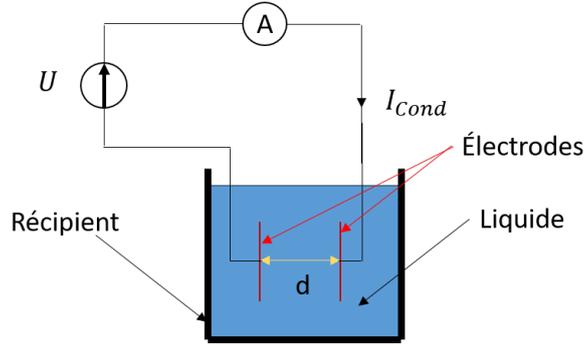


Figure 1.9: Principe de mesure de la conductivité d'un liquide isolant

L'obtention de la "vraie" valeur de la conductivité d'un liquide isolant n'est pas chose aisée, car les nombreux phénomènes cités aux sections 1.3 à 1.5, ont très souvent lieu dans le volume et aux interfaces du liquide pendant la mesure avec des dynamiques différentes, en modifiant la répartition, la densité et la nature des porteurs de charge, ce qui conduit à une épuration du cœur du liquide. Pour cette raison, le courant de conduction est plus ou moins dépendant du temps [15, 68, 69], et le temps jusqu'à l'atteinte d'un régime permanent peut être très variable, selon la pureté et la nature du liquide. Afin de permettre des mesures dont les résultats soient comparables, des procédures ont été mises au point et standardisées à la fin des années 1970 [70, 71].

Toujours en vigueur aujourd'hui après quelques évolutions (la norme CEI 60247 [2] constitue la révision technique de la CEI 247 [71] et l'ASTM D1169-19a [72] est la version révisée de l'ASTM D1169 de 1979 [70]), ces normes préconisent la détermination de la conductivité après 1 minute d'application de champs électriques de 200 à 1200 V.mm⁻¹ (ASTM D1169) ou de 250 V.mm⁻¹ (CEI 60247) à des épaisseurs de liquide de 1 à 2,5 mm (ASTM D1169) ou sans valeur particulière (CEI 60247). Des précautions particulières sont recommandées au niveau du processus de nettoyage et de remplissage des cellules de mesure afin de limiter la contamination par des molécules étrangères, qui pourraient faire augmenter le nombre d'ions et donc affecter sensiblement les valeurs mesurées. Afin d'éviter au plus les effets de bord, des électrodes de type couronne circulaire sont utilisées (Figure 1.10).

À défaut de permettre l'obtention de la valeur exacte de la conductivité des liquides diélectriques, la procédure décrite dans ces normes permet d'obtenir des valeurs de conductivité apparente utiles au suivi de l'évolution des matériaux et à des comparaisons. Même si les valeurs ainsi relevées ne peuvent pas être employées pour des calculs précis des grandeurs liées à la conduction (exemple : paramètres de la DCE), elles ont une utilité bien pratique, en particulier pour le diagnostic [69].

En faisant l'analyse et le bilan des mécanismes et des contributions régissant la conduction dans les liquides isolants, Tobazéon, Marteau et Filipini [74, 75] ont proposé une autre méthode pour déterminer la conductivité volumique de ces substances. Dans cette approche, l'idée est de mesurer le courant qui s'établit après un temps t_m beaucoup plus faible que le temps de transit t_t des ions entre les électrodes :

$$t_m \ll t_t = \frac{d^2}{\mu_{ion}U} \quad (1.44)$$

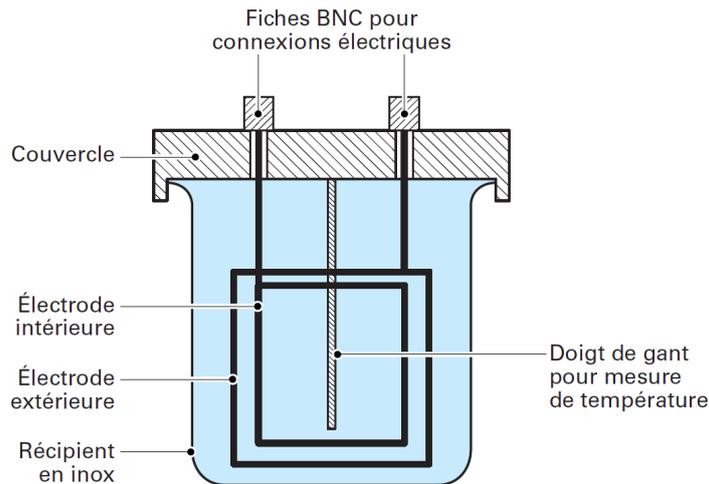


Figure 1.10: Cellule de mesure de conductivité pour liquides isolants [73]

avec U la tension appliquée entre les électrodes, en évitant ainsi notamment l'augmentation "artificielle" de la résistivité due au déplacement des ions vers les électrodes.

Outre la nécessité évidente de réaliser les mesures sous des champs faibles ($< 1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$) pour minimiser la génération de porteurs en volume (par effet Onsager : dissociation sous l'effet du champ) et/ou aux électrodes (par injection), les auteurs ont également souligné d'autres conditions à respecter lors de ces mesures, notamment :

- l'amplitude de la tension utilisée doit être inférieure à des valeurs susceptibles d'augmenter la conduction en raison de phénomènes EHD (typiquement $< 300 \text{ V}$), mais plus élevée que le potentiel zêta (de l'ordre de quelques volts) ;
- éviter l'interpénétration des doubles couches électriques qui se créent aux électrodes, et par conséquent choisir $d \gg \delta_0$, afin d'éviter une augmentation de la conductivité qui peut apparaître lorsque les deux DCE se rejoignent [76].

La réalisation de toutes ces conditions nécessite l'application de tensions inférieures à 30 V à des couches isolantes d'épaisseurs de l'ordre de quelques millimètres. D'autre part, l'inversion périodique de la tension permet d'éliminer les effets liés à la réduction du nombre de charges pendant la mesure et la polarisation d'électrode. En considérant des mobilités ioniques inférieures ou égales à $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [68] et des distances inter-électrodes de l'ordre du millimètre, cette condition est remplie pour des fréquences basses, de l'ordre du hertz. Ceci a mené à la mise au point de la norme CEI 61620 [77], où la mesure est basée sur l'emploi d'une tension alternative en créneaux de faible amplitude (typiquement 10 V). Le principe est de mesurer successivement le courant capacitif et le courant de conduction. Le courant capacitif $I_C = C \frac{du(t)}{dt}$ est mesuré pendant le temps de montée et le courant de conduction $I_{cond} = \frac{U}{R}$ (très faible devant le courant capacitif) est mesuré pendant le temps où la tension est constante (Figure 1.11), avec C la capacité du liquide et R_{elec} sa résistance. La conductivité est ensuite déterminée à partir de la résistance R_{elec} et des dimensions géométriques de la cellule de mesure.

Les deux techniques décrites ci-avant ne donnent pas nécessairement des résultats identiques, pour les raisons que nous avons amplement décrites et commentées. Une autre voie pour mesurer la conductivité électrique des liquides isolants est l'utilisation de la spectroscopie diélectrique, que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre et qui donne des résultats proche de celle de la technique de la polarisation alternée décrite dans la norme CEI 61620.

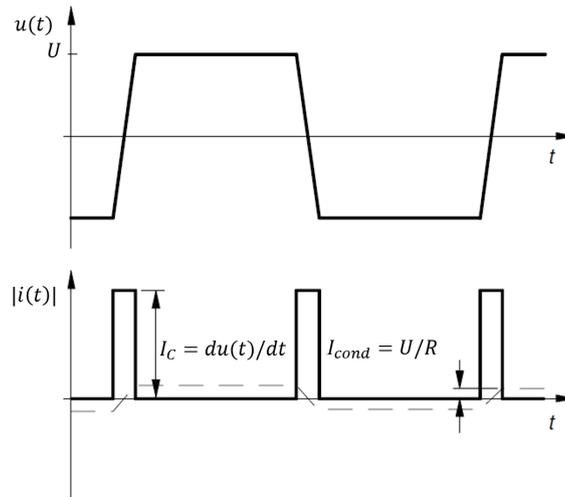


Figure 1.11: Principe de la mesure de conductivité par application de créneaux de tension [77]

Il est néanmoins à rappeler que les évaluations de conductivité réalisées à travers la méthode indiquée dans la norme CEI 60247 présentent un intérêt pratique certain (surtout en termes de comparaison) et ne nécessite pas d'appareillage aussi spécifique que la technique de la polarisation alternée ou la spectroscopie diélectrique, même si les résultats ne correspondent pas tout à fait au sens physique de la conductivité. D'autres auteurs [69] utilisent des courants d'absorption et de résorption relevés sur des longues durées afin de déterminer des valeurs de conductivité apparente variables avec le temps, qui peuvent être interprétées et utilisées dans le diagnostic de l'évolution des liquides isolants.

D'autres méthodes peuvent être employées pour déterminer les grandeurs liées au transport de charges dans les liquides diélectriques (en particulier les mobilités des porteurs et les paramètres liés à leurs recombinaisons). Elles reposent toutes sur des mesures du courant dû aux déplacement des porteurs concernés, générés par un moyen externe (en particulier du rayonnement) ou à l'aide d'impulsions électriques [3].

1.9.1.2 Cas des champs forts

Tant que les valeurs des champs appliqués aux liquides restent faibles (en dessous de $1 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$), les caractéristiques courant/tension obtenues sont des droites, car les phénomènes de transport de charge entre les électrodes ne sont pas influencés par le champ électrique. Le comportement des liquides s'apparente alors à un comportement ohmique (zone I de la caractéristique courant/tension de la Figure 1.1). Lorsque les tensions augmentent, les courants obtenus sont des transitoires dont les formes sont de plus en plus éloignées de celles mesurées aux champs faibles, comme le montre la Figure 1.12 [78].

La conduction est alors principalement régie par la dissociation renforcée par le champ (effet Onsager) ou par l'injection des charges aux électrodes, et la conductivité est fortement dépendante du champ au travers des phénomènes électro-chimiques et électroniques que celui-ci induit dans le volume du liquide et aux interfaces [13, 18].

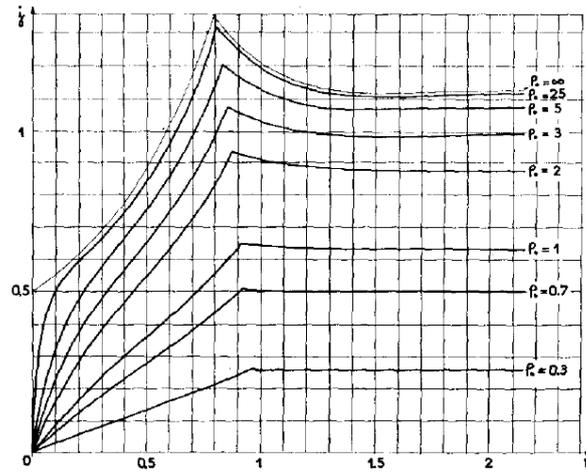


Figure 1.12: Régime transitoire de la densité de courant dans un isolant parfait immobile en fonction du temps pour différentes intensités d'injection de charges aux électrodes [78]

1.9.2 Spectroscopie diélectrique

1.9.2.1 Principe

La spectroscopie d'impédance a pour but de déterminer l'impédance complexe d'un échantillon en fonction de la fréquence, à une température donnée, et d'en extraire des informations relatives à la structure afin d'expliquer les comportements macroscopiques du matériau.

Il s'agit d'appliquer à l'objet d'étude une tension sinusoïdale $u(t) = U_{eff}\sqrt{2}\sin(\omega t)$, de valeur efficace U_{eff} et de pulsation ω , et de mesurer le courant $i(t) = I_{eff}\sqrt{2}\sin(\omega t - \Phi)$ qui s'établit en régime permanent (avec I_{eff} valeur efficace du courant et Φ déphasage de $u(t)$ par rapport à $i(t)$). L'échantillon peut alors être vu comme une impédance complexe Z^* (Figure 1.13) valant :

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} \quad (1.45)$$

avec U^* et I^* les expressions complexes associées à $u(t)$ et $i(t)$. La détermination des parties réelle et imaginaire de Z^* permet d'estimer divers paramètres liés aux phénomènes de conduction et de polarisation qui ont lieu dans l'échantillon. Un modèle électrique équivalent peut alors être proposé pour chaque matériau en réponse à la mesure d'impédance.

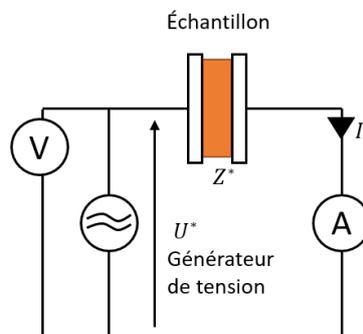


Figure 1.13: Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance

1.9.2.2 Cas des électrolytes

Pour un électrolyte [79], le schéma équivalent se réduit, dans le cas le plus simple, à un circuit RC parallèle, où la résistance R_t correspond aux transferts de charge entre les électrodes suite aux réactions redox ayant lieu dans le milieu et où la capacité C_{dc} correspond à la capacité de la double couche électrique (Figure 1.14).

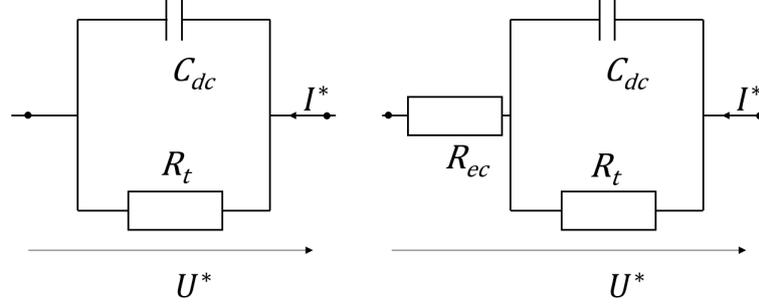


Figure 1.14: Schémas équivalents utilisés pour décrire le comportement en fréquence des électrolytes

Si la résistance de l'électrolyte lui-même (ou celle des contacts) n'est pas négligeable, il convient de rajouter une résistance R_{ec} en série avec les deux éléments précédents. Le calcul de l'impédance équivalente à partir de U^* et I^* , puis des valeurs de R_{ec} , R_t et C_{dc} , permet de déterminer les paramètres des réactions redox [79] et la capacité de la DCE.

Bien évidemment, si les processus chimiques sont affectés par des gradients de concentration, par la présence de plusieurs types de réactions, ou encore par des mécanismes de polarisation supplémentaires, les schémas équivalents doivent en tenir compte.

1.9.2.3 Cas des matériaux diélectriques

Pour ce type de matériaux, la technique de mesure est nommée spectroscopie diélectrique. Les spectres rendent alors compte des phénomènes de polarisation et de conduction dans le milieu concerné. En notant la capacité complexe de l'échantillon $C^*(\omega) = C' - jC''$, où C' et C'' sont respectivement la capacité complexe réelle et imaginaire de l'échantillon, telle que $Z^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C^*(\omega)}$, et C_0 la capacité de la cellule vide (sans matériau diélectrique), la permittivité diélectrique relative complexe $\varepsilon_r^*(\omega)$ vaut :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} = \frac{1}{j\omega Z^*(\omega)C_0} \quad (1.46)$$

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative valent donc :

$$\varepsilon_r'(\omega) = \frac{C'(\omega)}{C_0}, \quad \varepsilon_r''(\omega) = \frac{C''(\omega)}{C_0} \quad (1.47)$$

et le facteur de pertes :

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{\varepsilon_r'(\omega)} = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} \quad (1.48)$$

En utilisant les relations ci-dessus, la mesure de l'impédance complexe de l'échantillon permet de remonter à la permittivité et au facteur de pertes du matériau dans la gamme de fréquences considérée. Le spectre en fréquence d'un diélectrique fait apparaître un nombre

plus ou moins important de pics, dûs à sa structure et aux phénomènes de relaxation et de résonance associés (Figure 1.15). Le spectre diélectrique peut ainsi rendre compte :

- de déplacements des nuages électroniques par rapport aux noyaux atomiques qui ont lieu à des fréquences de l'ordre de 10^{15} Hz (polarisation électronique induite par le champ appliqué) ;
- d'étirements de molécules en raison de déplacements des atomes qui les composent dans la direction du champ, dans des sens tenant compte de leur valence (polarisation atomique ou ionique, également induite par le champ, et qui se produit dans des temps de l'ordre de 10^{-12} s/ 10^{-13} s) ;
- de l'orientation de molécules ou de superstructures moléculaires possédant un moment dipolaire permanent (polarisation dipolaire ou d'orientation) ;
- d'accumulation de charges à des interfaces isolant/isolant ou isolant/conducteur en raison des gradients de conductivité et de permittivité des deux milieux (polarisation interfaciale, d'électrode ou par charge d'espace).

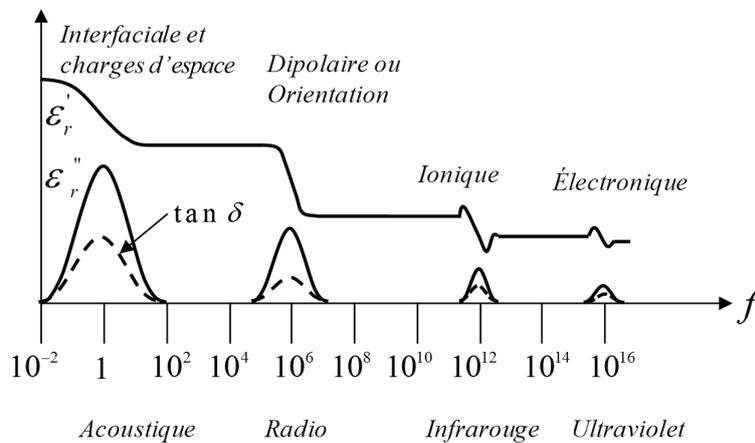


Figure 1.15: Spectre théorique d'un diélectrique illustrant les différents pics de relaxation et de résonance [80]

Les pics correspondants sont notés α , β , γ , δ dans l'ordre de la fréquence à laquelle ils apparaissent.

Les déplacements à plus ou moins grande distance des porteurs libres dans le matériau permettent également d'estimer la conductivité du matériau. En effet, on peut définir la conductivité complexe σ^* comme le rapport entre ε_r^* et l'impédance du condensateur à vide Z_0 :

$$\sigma^* = \frac{\varepsilon_r^*}{Z_0} = \varepsilon_r^* j \omega \varepsilon_0 = \sigma' + j \sigma'' \quad (1.49)$$

donc

$$\sigma'(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''(\omega) \quad (1.50)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'(\omega) \quad (1.51)$$

Lorsque $\omega \rightarrow 0$, σ' tend vers la conductivité statique, ou conductivité en courant continu σ_{DC} , qui est la "véritable" conductivité de l'isolant (dont il est question dans la Section 1.9.1). On peut ainsi extraire sa valeur en analysant la partie du spectre correspondant aux fréquences basses.

En effet, lorsque la fréquence du champ électrique imposé au matériau devient très faible, toutes les entités dipolaires submoléculaires, moléculaires et supramoléculaires peuvent suivre les variations du champ. Par conséquent, la permittivité du matériau ne change plus lorsque la fréquence diminue. Ceci se manifeste donc par un palier dans le spectre de ε'_r (Figure 1.15). Si ces mouvements de charges nécessitent beaucoup moins d'énergie que celles des porteurs libres, les effets en termes de pertes seront majoritairement dus à la conduction. Comme la relation (1.50) montre que :

$$\varepsilon''_r(\omega) = \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \sigma'} \quad (1.52)$$

si $\sigma'(\omega) = \sigma_{DC}$, la variation de $\varepsilon''_r(\omega)$ est inversement proportionnelle à la fréquence et se traduit, en coordonnées logarithmiques, par une droite de pente -1 (Figure 1.16).

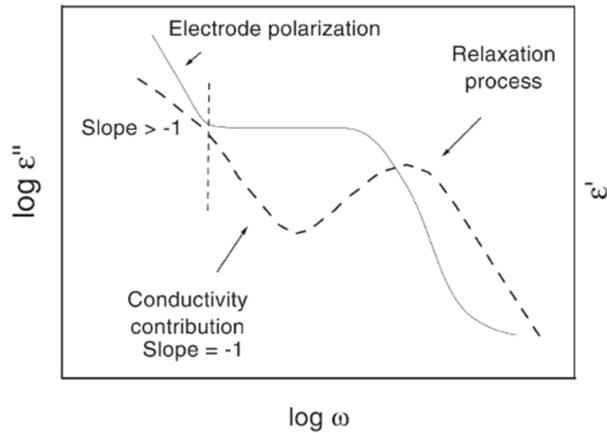


Figure 1.16: Spectres de la partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ (ligne pleine) et de la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ (ligne en pointillé) de la permittivité en fonction de la fréquence [3]

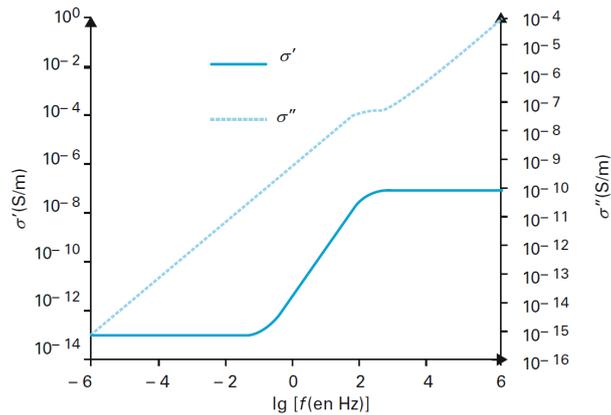


Figure 1.17: Signature spectrale typique des conductivités correspondantes à un mécanisme de relaxation unique (Debye) combiné à un mécanisme de conduction [81]

On peut alors, en analysant le spectre basse fréquence du matériau et en identifiant la présence d'une portion où la permittivité réelle est constante et le logarithme de la permittivité imaginaire varie avec une pente égale à -1, déterminer la conductivité du matériau. Cependant, une telle portion n'est pas toujours présente dans le spectre. En effet, si le temps

de transit des charges entre les électrodes est plus faible que la demi-période du champ, les porteurs libres mis en mouvement par le champ peuvent avoir le temps d'atteindre les électrodes de signe opposé et de s'y accumuler. De ce fait, il s'établit une polarisation par charges d'espace au niveau des électrodes (polarisation d'électrodes), qui s'illustre dans le spectre par une augmentation de ε'_r et par une pente de $\log(\varepsilon''_r)$ qui peut devenir supérieure à -1 lorsque la fréquence diminue (Figure 1.16). Pour ce qui est des processus de relaxation, ils ont en général des constantes de temps plus faibles et apparaissent donc plus haut dans le spectre. Par ailleurs, la conductivité du matériau étudié peut également être déterminée en traçant les spectres de σ' et σ'' et en identifiant l'intervalle où σ' est constante (Figure 1.17).

Dans le cas des liquides isolants, l'analyse des spectres diélectriques peut aussi bien être utilisée pour comprendre leur structure et leur comportement [3, 82, 83, 84] qu'en tant que technique de diagnostic pour le vieillissement [69, 85, 86]. Il est à noter que dans les liquides isolants non-polaires, tels que les huiles minérales, les pertes par polarisation sont, à des fréquences inférieures à 100 kHz, généralement plus faibles que les pertes par conduction. De ce point de vue, la conductivité électrique est un facteur important dans le spectre de ces liquides.

À des fréquences élevées (au-delà de 300 MHz), les échantillons ne peuvent plus être modélisés comme des circuits à paramètres globaux, mais plutôt comme des lignes de transmission. Il est alors nécessaire d'utiliser des systèmes employant des lignes coaxiales ou des guides d'ondes, qui permettent de déterminer les valeurs de ε'_r et ε''_r suite à la mesure de la constante de propagation complexe des ondes dans le liquide [15].

1.9.3 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique [4] est une technique largement utilisée pour analyser les processus d'oxydo-réduction des espèces chimiques. Elle utilise un système constitué d'une électrode de référence et d'une électrode de travail, plongée dans la solution à étudier. Une variation périodique en dents de scie du potentiel de l'électrode de travail est réalisée et la réponse en courant du système est enregistrée. Le courant mesuré est la somme du courant capacitif (charge de la DCE) et du courant induit par le transfert depuis ou vers l'électrode de travail d'électrons impliqués dans des réactions d'oxydo-réduction. On obtient ainsi des réponses moyennes de charges surfaciques, qui permettent d'estimer des potentiels redox et des densités surfaciques de charges ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), proportionnelles à des capacités effectives (de l'ordre du $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le potentiel électrique appliqué au système varie linéairement entre des valeurs extrêmes, à une vitesse de balayage constante sur plusieurs périodes. Un cycle de mesure se fait sur une période, et les tracés du courant en fonction du potentiel électrique appliqué durant les périodes respectives sont appelés des voltampérogrammes cycliques (Figure 1.18) [87]. Dans le cas d'un condensateur parfait, lorsqu'aucun transfert de charge ne se produit, le courant vaut $I = C \frac{du(t)}{dt}$. La variation de la tension $\frac{du(t)}{dt}$ étant linéaire, le courant électrique est constant quelle que soit la tension appliquée (au signe près lors de l'inversion du cycle). Le voltampérogramme est donc rectangulaire pour un condensateur idéal.

C'est une méthode bien adaptée à l'étude des électrolytes, mais moins aux liquides diélectriques, où les transferts de charges entre électrodes sont peu nombreux et donnent naissance à des courants difficilement mesurables. D'autre part, cette technique ne permet pas d'obtenir des valeurs ou des répartitions localisées de la charge.

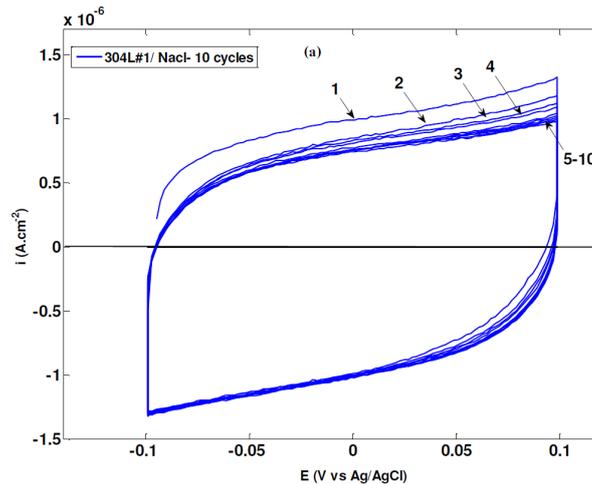


Figure 1.18: Voltampérogramme sur une électrode d'inox 304L en solution NaCl (0,01M) dans la gamme de potentiel entre -0,1 et 0,1 V sur 10 cycles successifs [87]

1.9.4 Mesure du courant d'écoulement

1.9.4.1 Principe

Le phénomène d'électrisation par écoulement peut être utilisé pour déterminer la quantité de charge dans la couche diffuse de la double couche électrique.

Deux approches expérimentales prédominent pour ces mesures : des dispositifs en boucle fermée de circulation du liquide ou des dispositifs ouverts.

A) Les dispositifs en boucle fermée :

- permettent le plus souvent d'accéder à un grand nombre d'informations sur la DCE, notamment grâce au courant de génération (charges du solide de la DCE) et au courant d'écoulement (charges du liquide de la DCE) ;
- permettent de maintenir le fluide dans son état de pureté initiale ;
- présentent cependant une mise en œuvre et un dimensionnement extrêmement délicats, notamment afin d'assurer des impédances d'isolation des électrodes de mesure suffisamment élevées.

La boucle dite "capteur capacitif" de l'université de Poitiers a été spécialement développée pour l'étude du risques électrostatiques dans les transformateurs de puissance [51, 5]. Les enroulements de ces derniers sont isolés à l'aide de carton et le tout est immergé dans de l'huile, qui est utilisée comme fluide caloporteur pour évacuer la chaleur à l'extérieur du transformateur. La boucle capacitive permet de reproduire la circulation de l'huile dans le carton dans les conditions de fonctionnement des transformateurs. Cet outil permet de décrire la distribution des charges électriques au sein du solide et du liquide grâce à des mesures de courant d'écoulement, des mesures capacitives d'accumulation de charge électriques au sein du carton et des mesures de courant de fuite. Cet équilibre électrique peut se modéliser électriquement en montage en Π capacitif/résistif alimenté par une batterie de générateurs de courant distribués le long de l'interface [6]. La complexité de l'outil permet difficilement son utilisation à des interfaces solide/liquide autres que huile/carton.

B) Les dispositifs ouverts :

- sont faciles à mettre en œuvre ;

- l'utilisation du liquide est à usage unique puisqu'il est susceptible d'être pollué lors de son écoulement dans le gaz.

Ces dispositifs, comme le dispositif de mesure de tendance à la charge d'une huile de transformateur (Electrostatic Charging Tendency ou ECT) sont beaucoup plus flexibles. Ils sont utilisables pour tout type d'interface solide/liquide, que ce soit en configuration plane, cylindrique, voire "poreuse". Le principe de fonctionnement est d'induire un écoulement du liquide au travers du solide d'étude et de mesurer le courant d'écoulement associé au transport convectif des charges de la couche diffuse de la DCE en les collectant dans un récipient Faradique et/ou de mesurer le courant de paroi produit sur le solide. Le liquide stocké en amont de la conduite, dans un très grand réservoir, va voir au contact du solide d'étude sa double couche électrique se développer. Partant d'une DCE supposée nulle à l'entrée de la conduite, la DCE va se développer jusqu'à la sortie de la conduite pour atteindre à la sortie de celle-ci un niveau de développement partiel ou total selon le temps de contact solide/liquide (rapport longueur de la conduite sur vitesse du liquide).

La densité de courant de charge à la paroi (interface), noté J_w dans la plupart des modèles [35, 38, 44], est une fonction du coefficient de réaction physicochimique K_f et des densités volumiques de charge à la paroi à l'instant t (ρ_w) et à l'équilibre (ρ_{wd}) pour $t \rightarrow \infty$:

$$J_w(t) = K_f (\rho_{wd} - \rho_w(t)) \quad (1.53)$$

Cette densité de courant est d'autant plus importante lorsque le déséquilibre de la DCE (par rapport à son état d'équilibre avant la mesure) est marqué. Elle est maximale à l'entrée de la conduite, minimale à la sortie, voire nulle si la double couche électrique est totalement développée. En intégrant sur la surface de la conduite cette densité, on estime le courant de paroi, qui peut être directement mesuré sur celle-ci. Les charges de la couche diffuse transportées sont récupérées dans un vase de relaxation sur lequel le courant d'écoulement I_{SS} est mesuré, comme montré dans la Figure 1.19.

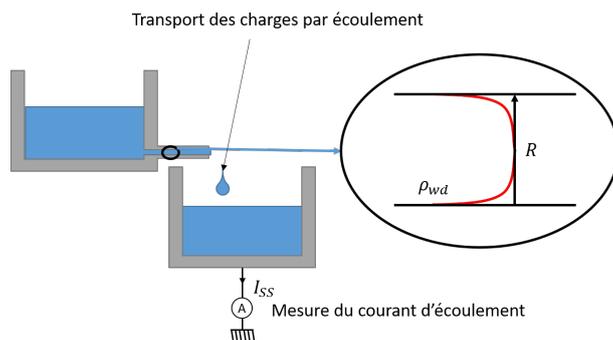
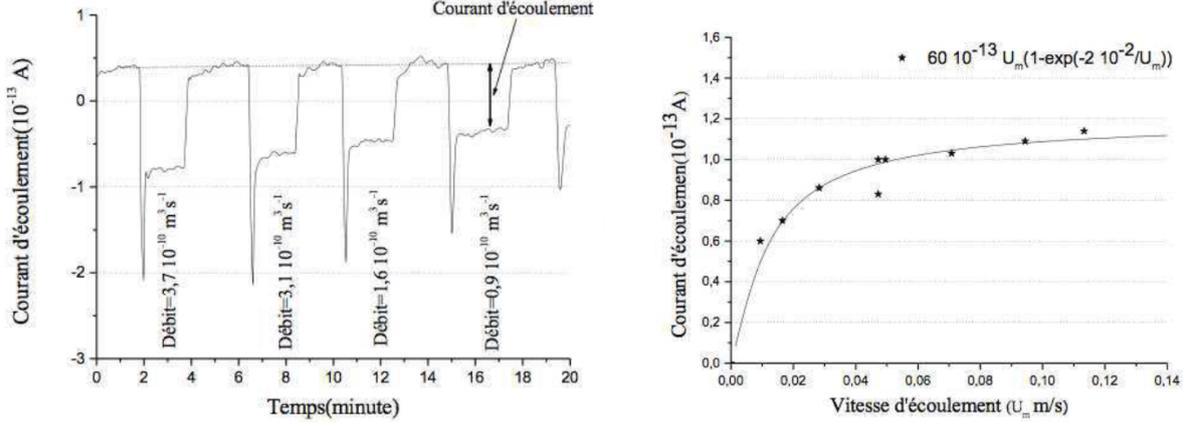


Figure 1.19: Représentation schématique du fonctionnement de la méthode de mesure par électrisation par écoulement

Dans le cas d'un écoulement laminaire dans une conduite cylindrique de rayon R et de longueur L avec un profil de vitesse de type Poiseuille, dans le cas des faibles densités volumiques de charge de la DCE dans tout le volume du liquide (Voir Sous-Section 1.6.5), le courant d'écoulement peut s'écrire [88] :

$$I_{SS}(\tau_c) = A\rho_{wd}V_m [1 - \exp(-BK_f\tau_c)] \quad (1.54)$$



Évolution du courant d'écoulement en fonction du temps pour plusieurs débits d'heptane (a)

Évolution du courant d'écoulement en fonction de la vitesse de l'heptane (b)

Figure 1.20: Résultats expérimentaux de l'écoulement relatif à une DCE partiellement développée [30]

avec τ_c le temps de contact, en lien avec la longueur de la conduite L et de la vitesse V_m dans celle-ci. A et B sont deux constantes définies ainsi :

$$A = 8\pi\delta_0^2 \frac{I_2(R/\delta_0)}{I_0(R/\delta_0)}, \quad B = \frac{2\pi R}{A} \quad (1.55)$$

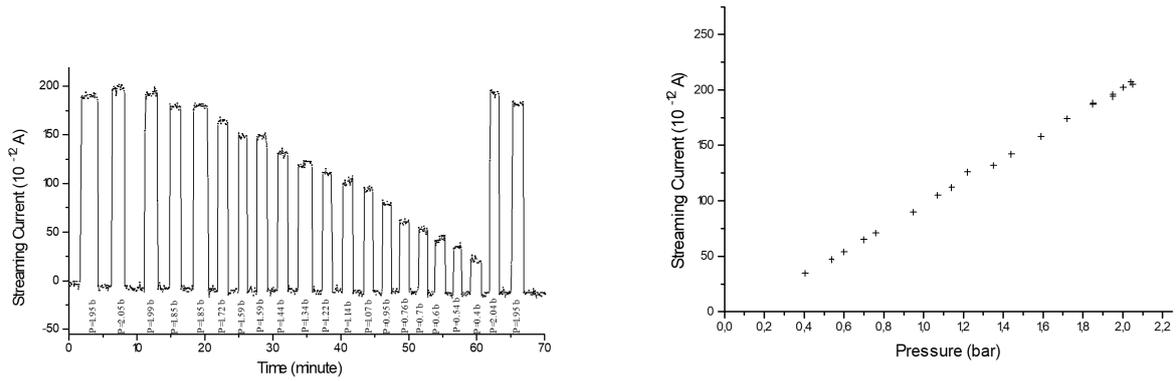
I_0 et I_2 sont respectivement les fonctions de Bessel modifiées d'ordre 0 et 2.

Lorsque la DCE n'est pas totalement développée, le courant d'écoulement est dépendant du temps. Il passe d'abord par un transitoire avec un pic, puis sa valeur absolue diminue pour atteindre une valeur seuil, comme illustré en Figure 1.20(a). Selon Touchard [89], la présence d'un maximum de courant (en valeur absolue) est liée au transport convectif des charges de la DCE développée au contact du solide, au repos, entre deux écoulements. Le niveau de développement de la DCE dépend alors du temps de repos entre deux essais successifs. Au fur et à mesure de l'écoulement, le liquide en contact initial avec le solide est suppléé par du liquide frais, venant du réservoir amont. Le niveau de développement de la DCE atteint à sortie de la conduite, compte tenu de la vitesse de l'écoulement, est alors souvent inférieur à celui du repos. Dans cette configuration, le courant d'écoulement seuil n'est pas proportionnel à la vitesse d'écoulement, comme le montre la Figure 1.20(b). Il est nécessaire de déterminer les coefficients ρ_{wd} et K_f par une interpolation de la courbe. Cette méthode présente comme inconvénient de ne pas avoir d'unicité de la solution (système d'une équation à deux inconnues), mais a montré par le passé des résultats satisfaisants [30].

Pour un temps de mise en contact entre le solide et le liquide supérieur au temps de formation de la DCE (permettant d'atteindre le développement total de la DCE), le terme $\exp(-BK_f\tau_{c \rightarrow \infty})$ tend vers 0, ce qui simplifie l'équation (1.54) :

$$I_{SS}(\tau_{c \rightarrow \infty}) = \rho_{wd} A V_m \quad (1.56)$$

Le comportement du courant d'écoulement est alors indépendant du temps, puisqu'il atteint sa valeur seuil dès que l'écoulement est établi et s'avère être proportionnel à la vitesse de l'écoulement, en cohérence avec l'équation. ρ_{wd} est donc déterminé de façon unique avec la pente de la droite; en revanche, K_f devient inaccessible (Figure 1.21(a)). Dans le cas où le temps de contact entre le solide et liquide est constant dans le capillaire (écoulement



Évolution du courant d'écoulement en fonction du temps pour plusieurs pressions (a)

Évolution du courant d'écoulement en fonction de la pression (b)

Figure 1.21: Résultats expérimentaux de l'écoulement relatif à une DCE totalement développée avec de l'eau (la pression varie linéairement avec la vitesse) [91]

permanent), le courant d'écoulement est proportionnel à la vitesse du fluide V_m , comme le montre la Figure 1.21(b).

En s'appuyant sur les équations (1.37) et l'estimation de ρ_{wd} , la distribution des charges électriques de la couche diffuse de la DCE est alors calculée et souvent assimilée à celle de la DCE au sein du liquide, la couche compacte étant le plus souvent négligée de par sa très faible épaisseur. Cette approche suppose également que l'écoulement n'influence pas la production de charge de la DCE, mais une étude récente [90] semble montrer que le frottement pariétal agit sur la dynamique de formation de la DCE.

1.9.4.2 Description des dispositifs expérimentaux ouverts : la mesure ECT

Plusieurs dispositifs utilisant ce principe ont été développés. Le Ministatic Tester a été l'un des premiers systèmes permettant la mesure ECT des huiles minérales avec un protocole bien défini. Il concerne spécifiquement l'étude de la DCE à l'interface huile/papier. Ce dispositif a été conçu par la Westinghouse Electric Corporation dans les années 1980 [92] pour des écoulements d'huiles au travers de papier. Le papier filtre peut s'assimiler comme un réseau de conduites en parallèle. Le schéma de principe du dispositif est donné en Figure 1.22. Le liquide est pompé depuis son récipient à l'aide d'une seringue (1), puis la seringue est placée dans le dispositif. La vanne (2) en aval de la seringue est ouverte en même temps que l'azote gazeux (5) met sous pression la seringue. L'huile s'écoule alors à travers le papier filtre (3), qui repose sur un porte filtre relié à un électromètre (8), puis le liquide est récupéré dans un bécher métallique (4) relié à la terre et isolé par une plaque en PTFE (6). L'ensemble du système est enfermé dans une cage de Faraday reliée à la terre (7). Le courant mesuré par ce dispositif est le courant de génération, qui est l'opposé du courant d'écoulement.

Ce système a été amélioré par la suite pour permettre une limitation de la pollution du liquide analysé et ainsi avoir une meilleure répétabilité des mesures [93]. Pour cela, le liquide test n'est jamais en contact avec l'air ambiant. Le système est rempli d'azote gazeux, puis est rincé à l'aide d'huile dite "neuve" avant que l'huile test prenne place dans la seringue (Figure 1.23). La suite de la procédure est identique au protocole de Westinghouse Electric Corporation.

Mas *et al.* [94] ont ajouté un électromètre relié au bécher de récupération du liquide

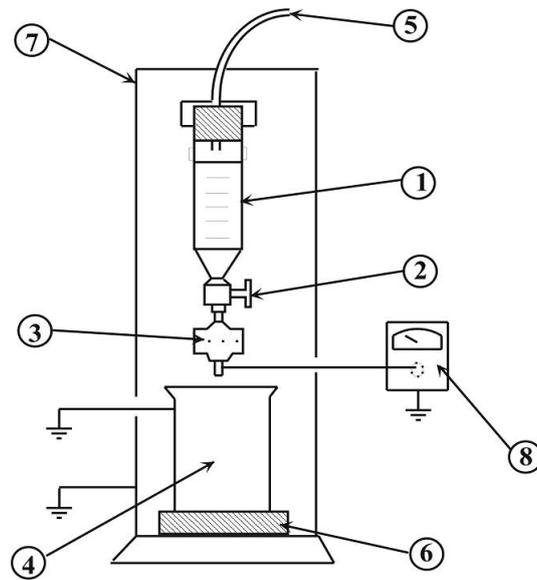


Figure 1.22: Représentation schématique du Ministatic Tester de Westinghouse Electric Corporation avec (1) la seringue, (2) la vanne, (3) le papier filtre, (4) le b cher métallique, (5) l'arrivée d'azote gazeux, (6) la plaque d'isolation en PTFE, (7) la cage de Faraday et (8) l'électromètre [51]

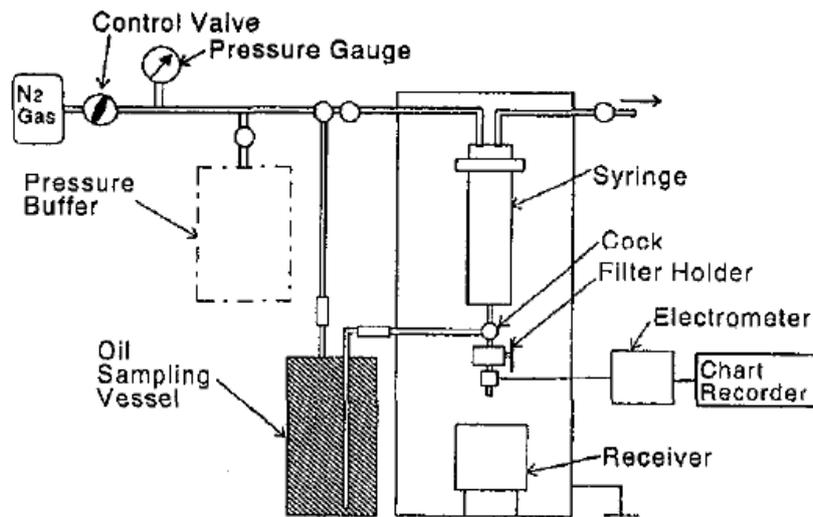


Figure 1.23: Représentation schématique du Ministatic Tester amélioré par Isaka *et al.* [93]

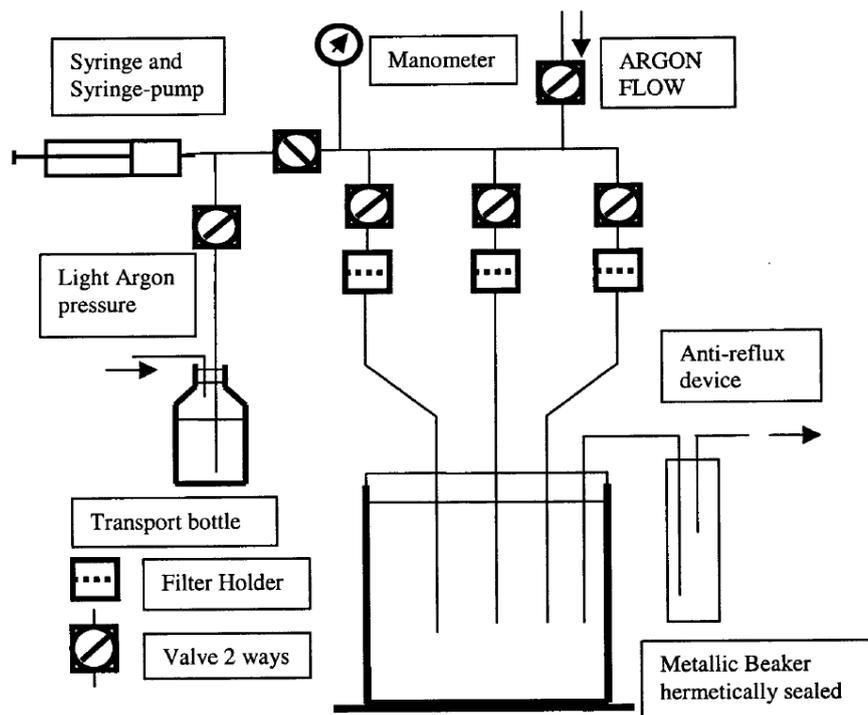


Figure 1.24: Représentation schématique du Ministatic Tester amélioré par Mas *et al.* [94]

en plus de celui du porte filtre (Figure 1.24). Cette mesure complémentaire donne le courant d'écoulement, qui est l'opposé du courant de génération et permet une vérification des mesures. Divers éléments du montage ont également été modifiés en ce qui concerne leurs compositions. Tous les composants en matière plastique (PVC, polypropylène...) ont été remplacés par du verre, de l'acier inoxydable 316L ou du PTFE, qui sont des matériaux limitant les interactions avec le liquide. La procédure décrite précédemment est conservée, mais l'azote est remplacé par de l'argon et les différents éléments sont nettoyés à l'heptane lors d'un changement de liquide. Une seringue commandée par un moteur pas à pas est utilisée pour générer l'écoulement et garantir un débit de liquide constant.

D'autres dispositifs ont été développés en utilisant un écoulement de type Couette et des électrodes cylindriques [82, 95, 96, 97].

1.9.5 Mesure du potentiel zêta

Il s'agit principalement de techniques mises au point pour déterminer le potentiel entre le milieu de dispersion d'une particule et le plan de cisaillement délimitant la couche de Helmholtz et la couche diffuse, ou potentiel zêta et donc à la DCE [7]. La valeur du potentiel zêta est une mesure des forces d'interaction entre les particules et permet d'ajuster le pH, la formulation et le dosage de solutions, ou d'évaluer la fonctionnalisation des particules ou matières, car les forces de répulsion augmentent avec le potentiel zêta.

Le principe est basé sur la mise en mouvement des particules sous l'effet d'un champ électrique appliqué à la solution (électrophorèse) (Figure 1.25) et sur la mesure de leur vitesse (souvent à l'aide d'un système laser à effet Doppler), ce qui permet d'en déduire la mobilité des particules μ_{part} et par la suite le potentiel zêta à travers la loi de Henry, la vitesse des particules $V_{migration}$ étant directement proportionnelle au potentiel zêta [98]. Dans le cas

de particules sphériques, où les potentiels de surface sont faibles ($\zeta < 25$ mV, approximation de Debye-Hückel), la mobilité des particules vaut :

$$\mu_{part} = \frac{V_{migration}}{E} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\mu_{dyn}} \zeta \cdot f_H \quad (1.57)$$

avec f_H la fonction de Henry [98]. Cette fonction monotone prend des valeurs comprises entre 1 et 1,5 [99].

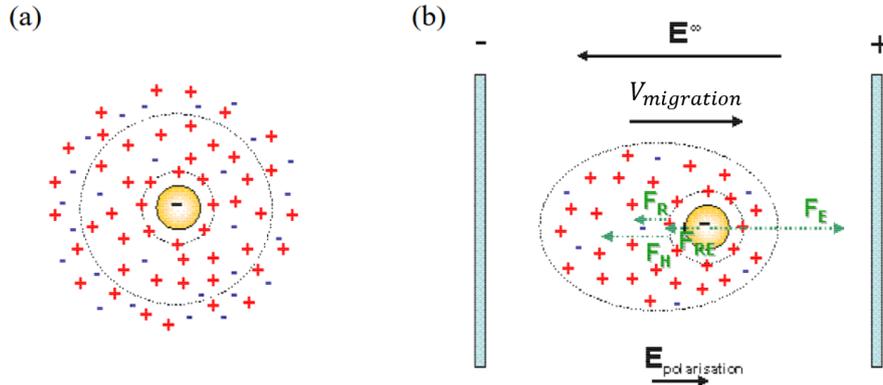


Figure 1.25: Représentation schématique de la double couche électrique autour d'une particule chargée, a) symétrique au repos et b) distordue sous l'action d'un champ électrique extérieur, où E^∞ est le champ électrique, $V_{migration}$ la vitesse de la particule, F_{RE} la force de retard, F_R la force de retard par friction, F_E la force électrique et F_H la force de friction hydrodynamique [100, 101]

Ces mesures sont largement utilisées dans les électrolytes, mais ne permettent pas de donner des informations locales et sont peu adaptés aux liquides diélectriques puisque les densités de charges sont trop faibles.

1.9.6 Effet Kerr

1.9.6.1 Principe

La méthode de mesure par effet Kerr permet de déterminer le champ électrique dans un matériau transparent (gaz, liquide, solide) par un effet électro-optique [8].

Quand un matériau isotrope est soumis à un champ électrique, celui-ci peut devenir biréfringent (ce qui correspond à une anisotropie de l'indice de réfraction du matériau, qui aura deux indices de réfractifs principaux dont les directions sont normales l'une à l'autre) [102, 103]. Cette biréfringence est proportionnelle au champ électrique au carré, à la longueur d'onde de la lumière traversant le matériau et à la constante de Kerr B_K . Lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse E_0 traverse le champ électrique du matériau E , la lumière va se comporter différemment selon si E est parallèle ou perpendiculaire à E_0 .

La structure la plus simple pour utiliser cette méthode de mesure consiste à placer un échantillon entre deux électrodes planes et parallèles. L'échantillon se fait traverser par une lumière polarisée puis une caméra va capter les variations d'intensité lumineuse : on verra l'apparition de franges. L'analyseur et le polariseur sont respectivement orientés à $\pm 45^\circ$ par rapport au champ électrique E , de manière à ce que l'intensité lumineuse transmise I_L à la caméra soit :

$$I_L = I_{L_0} \sin^2(B_K d E^2) \quad (1.58)$$



Figure 1.26: Schéma d'un type de banc Kerr

avec I_{L_0} l'intensité lumineuse de la source et d l'épaisseur du matériau traversé par l'onde lumineuse. L'intérêt de cette méthode repose sur son aspect non-intrusif et non-destructif pour l'état du matériau. Cependant, elle repose fortement sur la constante de Kerr du matériau, dont la valeur va permettre une apparition des franges plus ou moins contrastées (Figure 1.27).

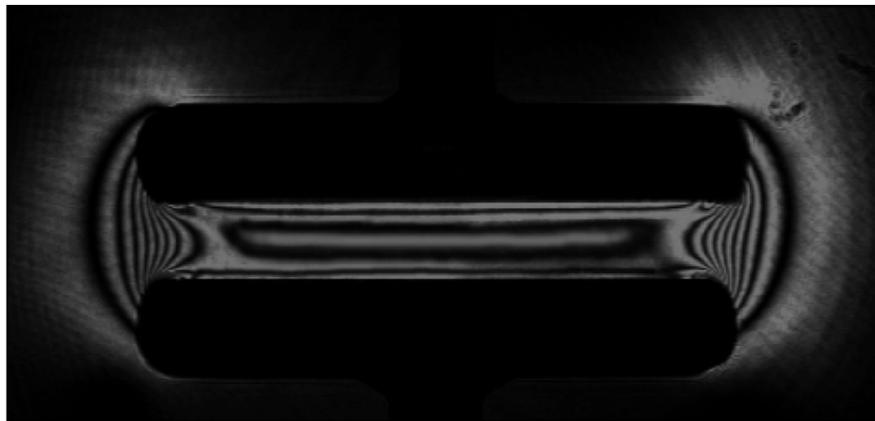


Figure 1.27: Franges obtenus par effet Kerr dans du carbonate de propylène[104]

1.9.6.2 Détermination du champ électrique

L'analyse et le traitement des images permet d'obtenir la variation de l'intensité lumineuse dans l'échantillon. L'utilisation de filtres supprime des artefacts de mesure, qui peuvent être dus à des variations de l'intensité de la source lumineuse ou à des défauts du capteur d'image. La Figure 1.28 présente un exemple du rapport entre l'intensité lumineuse mesurée par un capteur et celle de la source avec et sans filtre. Le traitement de ces données, en utilisant l'équation (1.58), donne la valeur du champ électrique à chaque pixel [105].

Cette méthode permet une mesure du champ électrique avec une sensibilité atteignant environ $0,8 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$, soit entre $10^{-1} \text{ C} \cdot \text{m}^{-3}$ et $10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-3}$ pour un liquide diélectrique avec une permittivité relative d'environ 2 [106]. La résolution spatiale peut atteindre $200 \mu\text{m}$ pour un espace inter-électrode de 2 mm pour ce même type de liquide [105].

L'utilisation de l'effet Kerr permet une mesure non intrusive du champ électrique dans les liquides diélectriques. Cependant, la sensibilité de mesure est limitée par la constante de Kerr, qui doit être suffisamment grande pour permettre des variations d'intensité lumineuse significatives. La caméra utilisée pour la capture optique est également déterminante en ce qui concerne la sensibilité aux variations d'intensités lumineuses et la taille des pixels.

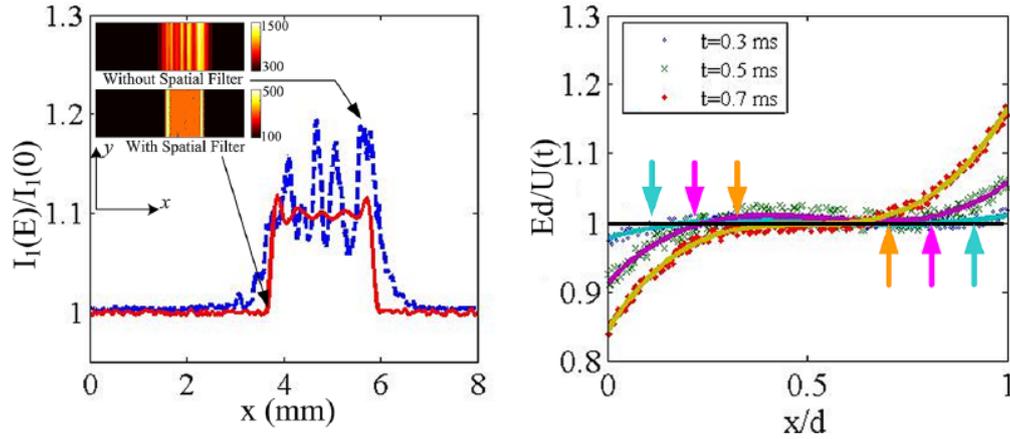


Figure 1.28: Rapport de l'intensité lumineuse mesurée par le capteur et celle de la source avec et sans filtre (à gauche) et champ électrique dans de l'huile de transformateur normalisé par le champ électrique appliqué (à droite) [105]

1.10 Synthèse et discussion

Les méthodes actuelles permettent d'accéder à de nombreuses informations sur l'état électrique des liquides isolants. Ainsi, les mesures de courant en régime transitoire et permanent donnent accès aux caractéristiques de conduction et aux dynamiques de transport des porteurs de charge. La spectroscopie diélectrique permet de déterminer les caractéristiques diélectriques des milieux du point de vue macroscopique et de les relier à leur structure physique et chimique. L'exploitation du spectre diélectrique à basse fréquence permet d'analyser le comportement d'un liquide au niveau des électrodes lorsque cette interface se polarise sous l'effet des charges libres du liquide et d'approcher sa conductivité. La mesure ECT fournit la valeur globale de la charge transportée par un écoulement, et permet de calculer la distribution des charges dans la couche diffuse à l'état d'équilibre. La voltammétrie cyclique et la mesure du potentiel zêta donnent accès à des grandeurs liées à la DCE, mais sont difficilement applicables aux liquides isolants. La mesure du champ électrique par effet Kerr permet d'obtenir des informations localisées sur la distribution du champ électrique dans un liquide transparent.

La grande majorité des techniques existantes sont des techniques globales, non résolutive, où les réponses mesurées sur l'ensemble de l'échantillon permettent de déduire des informations sur les charges et les processus associés de façon indirecte, à travers des modèles. La technique de l'effet Kerr est, quant à elle, résolutive, mais sa sensibilité est limitée aussi bien par la faible valeur de la constante de Kerr des liquides isolants que par la sensibilité de la caméra utilisée dans l'expérience, et elle ne peut être appliquée qu'aux liquides transparents.

La mise au point de techniques non-intrusives et à haute sensibilité permettant la mesure directe des répartitions des charges électriques dans les liquides diélectriques permettrait d'augmenter sensiblement les connaissances sur la formation et l'évolution des régions chargées dans ces milieux et aux interfaces liquide-liquide et liquide/solide. Outre les aspects fondamentaux évidents, ceci constituerait une source d'informations importante pour les applications industrielles, ainsi que pour la prévention des risques. Pour illustrer ces propos, il est à noter que le modèle de la distribution théorique proposé par Stern en 1924 [9] et com-

plètement accepté depuis, n'a encore jamais été confirmé expérimentalement, principalement en raison du manque de résolution et de sensibilité des méthodes existantes.

Cependant, plusieurs techniques de mesure ont été mises au point ces dernières années pour mesurer directement et de façon non-intrusive les charges et les champs électriques dans les diélectriques solides. L'adaptation aux liquides de ces méthodes dites "à stimuli" pourrait permettre de combler le manque évoqué, avec des sensibilités et des résolutions suffisantes. Dans la section suivante, nous allons nous intéresser aux principes de ces méthodes et à leurs caractéristiques.

1.11 Méthodes de mesures des charges électriques dites "à stimuli"

1.11.1 Principe général

Les méthodes dites "à stimuli" ont été mises au point à partir du milieu des années 1970 pour déterminer de façon directe et non-destructive la répartition des charges dans des structures isolantes solides. Le fonctionnement de ces techniques est différent, mais leur principe de base est le même : faire varier les charges d'influence aux électrodes, ce qui se traduit par un courant ou une tension transitoires, qui sont enregistrés et analysés pour en déduire les distributions de champ et de charge.

Afin de faire varier les charges d'influence, la plupart de ces techniques reposent sur un déplacement relatif des charges contenues dans le matériau, auquel peut s'ajouter une variation non-homogène de la permittivité. Ceci est illustré en Figure 1.29.

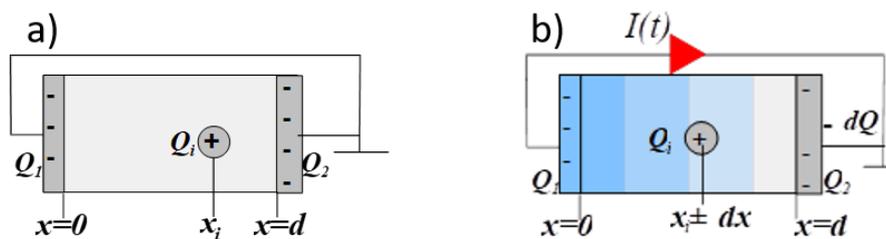


Figure 1.29: Principe des méthodes à stimulus (exemple pour un échantillon en court-circuit) : a) échantillon à l'équilibre électrostatique en l'absence de stimulus, b) échantillon durant l'application du stimulus [10]

En l'absence de perturbations extérieures, le respect du principe de l'influence totale fait qu'il y a apparition, sur les deux électrodes de l'échantillon contenant une charge Q_i , des charges d'influence (notées Q_1 et Q_2), telles que $Q_1 + Q_2 + Q_i = 0$. Lors de l'application d'un stimulus externe à l'échantillon, ces charges sont modifiées de dQ , ce qui se manifeste par l'apparition d'un courant transitoire dans le circuit extérieur (si l'échantillon est en court-circuit, comme dans la Figure 1.29), ou par une modification transitoire de la tension aux bornes de l'échantillon, si ce dernier est en circuit ouvert.

À partir de ce signal, on peut déterminer la répartition et l'évolution de la charge et du champ électrique avec des traitements mathématiques. Ces méthodes ne modifient pas l'état électrique interne du matériau, et permettent son suivi dans le temps. Les stimuli utilisés pour ces méthodes sont de nature mécanique ou thermique.

1.11.2 Techniques à excitation mécanique

Ces méthodes reposent sur l'utilisation des propriétés mécaniques du matériau, plus particulièrement sur la propagation d'ondes élastiques. On peut notamment citer la méthode de l'onde de pression et la méthode de l'impulsion électro-acoustique.

1.11.2.1 Méthode de l'onde de pression (PWP - Pressure Wave Propagation)

Cette technique utilise des ondes de pression transitoire à front raide pour comprimer le matériau. Il existe plusieurs manières de générer cette onde de pression : tube à onde de choc, transformateur à huile et condensateur chargé à travers une résistance, impulsion laser [107, 108]. Selon le moyen utilisé pour générer l'impulsion de pression, on parle de méthode LIPP (Laser Induced Pressure Pulse) ou PIPWP (Piezoelectrically Induced Pressure Wave Propagation). La propagation de l'onde de pression provoque un léger déplacement des charges d'espace, induisant une redistribution des charges d'influence aux électrodes. Avec l'échantillon en court-circuit, le courant dans le circuit extérieur s'écrit [107] :

$$I(t) = \lambda_C C G(\varepsilon) \int_0^d E(x) \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.59)$$

avec d épaisseur de l'échantillon, λ_C facteur de compression, C capacité de l'échantillon avant compression, $G(\varepsilon)$ coefficient de variation de la permittivité du matériau avec la pression, $E(x)$ répartition du champ électrique à travers l'échantillon et $p(x, t)$ pression en fonction du temps et de la position dans l'échantillon. À partir du signal de courant, de la répartition de la pression et des paramètres du matériau, il est possible de déterminer le champ électrique en résolvant l'équation (1.59). La Figure 1.30 montre le principe de fonctionnement de cette méthode, avec l'application du stimulus et avec un signal de courant générique. La technique permet également des mesures sous tension.

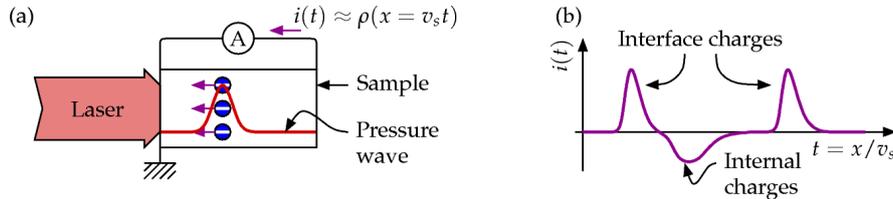


Figure 1.30: Principe de la méthode de l'onde de pression avec la mise en œuvre expérimentale classique (a) et la forme d'un signal typique (b) [109]

Cette technique est particulièrement adaptée aux milieux sans discontinuité, car lorsque l'onde de pression se réfléchit à des interfaces, l'interprétation des signaux est difficile. Les transitoires de courant sont très rapides, à cause de la grande vitesse du son dans les polymères ($\approx 2000 \text{ m.s}^{-1}$) et nécessitent une instrumentation complexe. La résolution spatiale de ces techniques peut descendre à $10 \mu\text{m}$ avec une sensibilité de l'ordre de 10 mC.m^{-3} , selon la nature et l'épaisseur des échantillons étudiés.

1.11.2.2 Méthode de l'impulsion électroacoustique (PEA)

La méthode de l'impulsion électroacoustique ou PEA (Pulsed ElectroAcoustic) [110] consiste à placer un transducteur piézo-électrique sur une face de l'échantillon, et à exciter l'échantillon par une pulsation haute tension (champ induit de l'ordre du kilovolt par

millimètre) pendant une durée de quelques nanosecondes. La force coulombienne produite par les charges sous l'effet de l'excitation engendre une onde de pression, qui est recueillie par le transducteur (Figure 1.31).

Cette méthode permet de réaliser des mesures en présence d'un champ électrique extérieur : elle est donc adaptée à l'étude de l'injection et du transport de charges dans les isolants. Les électrodes et le circuit de mesure sont séparés électriquement, permettant ainsi de protéger les appareils de mesure pendant l'acquisition des signaux sous champs électriques élevés.

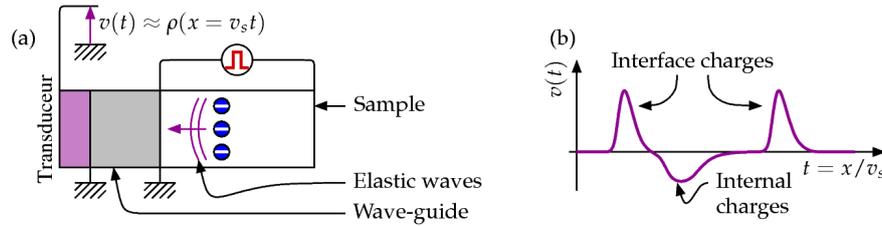


Figure 1.31: Principe de la méthode de l'impulsion électroacoustique avec la mise en œuvre expérimentale classique (a) et la forme d'un signal typique (b) [109]

Plusieurs variantes de la PEA sont aujourd'hui disponibles [111]. La résolution spatiale dans le volume des échantillons dépend principalement de l'épaisseur du capteur piézoélectrique. Les configurations classiques de cette technique donnent des résolutions constantes dans le volume pouvant descendre jusqu'à $10 \mu\text{m}$, avec une sensibilité de l'ordre de $10 \text{ mC}\cdot\text{m}^{-3}$ [112].

Cette méthode est aujourd'hui très répandue pour les échantillons d'une épaisseur supérieure à $100 \mu\text{m}$.

1.11.3 Techniques à excitation thermique

Les méthodes à stimuli thermiques utilisent les propriétés des matériaux à voir leur permittivité et leurs dimensions varier avec la température. Lorsque l'échantillon est mis en court-circuit, la diffusion de la chaleur dans le matériau, qui induit des variations de la position des charges et de la permittivité, génère un courant capacitif dans le circuit extérieur, comme illustré en Figure 1.32.

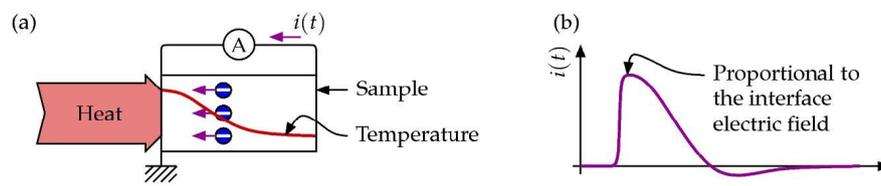


Figure 1.32: Principe des méthodes à stimuli thermiques avec la mise en œuvre expérimentale classique (a) et la forme d'un signal typique (b) [109]

Malgré les faibles taux de variation des dimensions et de la permittivité avec la température (coefficients de l'ordre de 10^{-4} K^{-1} à 10^{-6} K^{-1}), ces techniques affichent une bonne sensibilité (de l'ordre du $\text{mC}\cdot\text{m}^{-3}$) et une bonne résolution au niveau de l'interface où est

appliquée l'excitation. La résolution diminue à mesure que l'excitation thermique s'écrase en diffusant dans le matériau. Ces méthodes sont plus lentes que les méthodes de pression, avec des temps de réponse de l'ordre de la microseconde à la seconde ; cependant, elles assurent une bonne reproductibilité des mesures, avec de bons rapports signaux/bruits.

Les méthodes à stimuli thermiques se différencient par le moyen d'appliquer l'excitation thermique.

1.11.3.1 Méthodes utilisant des ondes thermiques modulées ((F)LIMM, ATWM)

La méthode (F)LIMM pour (Focused) Laser Intensity Modulation Method [113, 114], utilise un faisceau laser (focalisé ou non) modulé en fréquence et en intensité pour échauffer une face de l'échantillon. Le matériau diélectrique solide se présente sous la forme d'un film métallisé sur une ou deux faces. Pour sonder la distribution de charges d'espace ou la polarisation, le faisceau laser est modulé en puissance par un signal TTL dont la fréquence varie, et irradie la surface métallique de l'électrode supérieure de l'échantillon. Grâce à la variation de la fréquence de modulation, un gradient thermique est créé, en induisant à son tour une variation locale des propriétés physiques de l'échantillon.

Dans le cas d'une mesure en court-circuit, le courant $I(f)$ en fonction de la fréquence f vaut :

$$I(f) = j2\pi f \frac{S}{d} \int_0^d (\alpha_{\text{pyroélec}} - (\alpha_x - \alpha_\varepsilon)\varepsilon E(x))T(x, f)dx \quad (1.60)$$

avec S la surface excitée thermiquement, d l'épaisseur de l'échantillon, $\alpha_{\text{pyroélec}}$ le coefficient pyroélectrique, α_x le coefficient de dilatation thermique, α_ε le coefficient de variation de la permittivité avec la température et $T(x, f)$ la répartition de la température pour la fréquence donnée f .

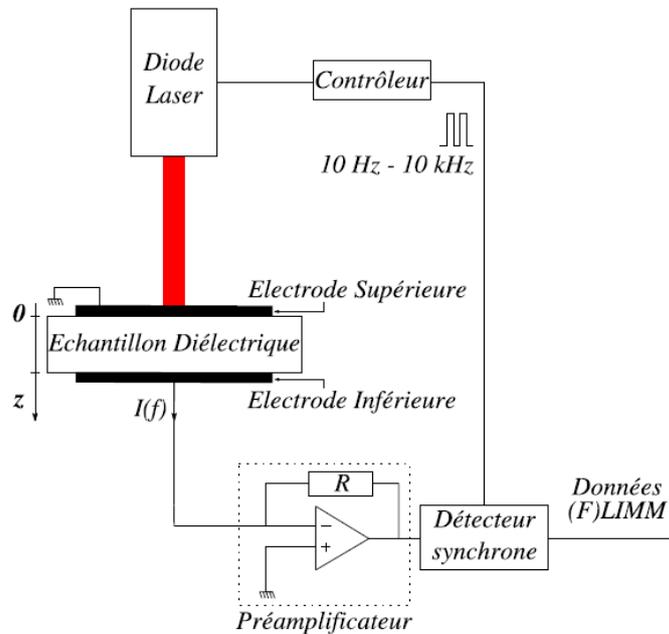


Figure 1.33: Schéma général d'un banc (F)LIMM [115]

En mesurant et en analysant la réponse électrique de l'échantillon, la répartition des charges peut ainsi être déterminée en résolvant ("déconvoluant") l'équation précédente. Si

le faisceau laser est focalisé, une cartographie 3D de l'échantillon peut être réalisée en le déplaçant. Cette méthode convient aux échantillons minces ($< 100 \mu\text{m}$), avec des résolutions de l'ordre du micromètre dans la profondeur du matériau et de la dizaine de micromètres latéralement. Une variante de cette méthode, appelée ATWM (pour Alternative Thermal Wave Method), utilise une modulation de température à l'aide d'un module Peltier et permet d'analyser des échantillons plus épais [116].

1.11.3.2 Méthode de l'impulsion thermique (TPM - Thermal Pulse Method)

La méthode de l'impulsion thermique [117, 118] utilise un tir de laser sur une face métallisée de l'échantillon pour générer une impulsion de chaleur. Si l'échantillon est en court-circuit (Figure 1.32), l'expression du courant de déplacement transitoire dans le circuit extérieur est [10] :

$$I(t) = -C \int_0^d E(x) \alpha(x) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.61)$$

avec C capacité à la température initiale T_0 , $E(x)$ distribution du champ électrique à travers l'échantillon, $\alpha(x, t)$ fonction modélisant les lois de variations de l'épaisseur et de la permittivité du matériau avec la température et $\Delta T(x, t)$ variation de la température avec le temps en tout point x dans le matériau. La connaissance du courant, de la répartition de la température et des paramètres thermiques du matériau permet de remonter à la distribution du champ électrique, et, par la suite, à la distribution des charges d'espace.

Cette technique permet une réponse rapide (de quelques microsecondes à la milliseconde) comparée aux autres méthodes thermiques : elle peut ainsi être utilisée pour étudier des phénomènes qui évoluent rapidement [119, 120]. Elle assure une très bonne résolution, pouvant descendre en dessous du micromètre près de la surface excitée, mais son application reste limitée à des échantillons de faible épaisseur ($< 150 \mu\text{m}$) en raison de l'écrasement de l'impulsion de chaleur dans les matériaux épais.

1.11.3.3 Méthode de l'Onde Thermique (MOT)

La Méthode de l'Onde Thermique (MOT ou TSM pour Thermal Step Method) [121] consiste à mesurer le courant de thermodilatation d'un matériau après l'application d'un échelon de température sur l'une de ses frontières. L'expression du courant mesuré est identique à celle de la TPM. Grâce à la grande quantité de chaleur transférée à l'échantillon, l'utilisation de cette méthode convient à une grande gamme d'épaisseurs (de $100 \mu\text{m}$ à 25mm). Selon la taille de l'échantillon, la résolution peut atteindre, théoriquement, jusqu'à une centaine de nanomètres [122]. Plusieurs méthodes existent pour générer l'échelon de température, la plus répandue étant l'utilisation d'un fluide caloporteur, mais d'autres moyens peuvent être utilisés, comme l'utilisation de l'effet Joule dans l'étude des câbles (injection d'une impulsion de fort courant dans l'âme du câble pour échauffer l'isolant [123, 124]).

1.11.4 Synthèse et discussion concernant l'application à des liquides

En raison de la nature du stimulus et de la chaîne de conversion permettant d'acquérir le signal de mesure, chacune des méthodes à stimulus possède des caractéristiques propres. Une synthèse des données disponibles dans la littérature au sujet des principales techniques est présentée dans le Tableau 1.1.

	<i>Méthodes thermiques</i>			<i>Méthodes de pression</i>		
<i>Méthode</i>	<i>TPM</i>	<i>LIMM</i>	<i>MOT</i>	<i>LIPP</i>	<i>PWP</i>	<i>PEA</i>
<i>Perturbation et mode de génération</i>	Diffusion de chaleur Impulsion laser courte devant le temps de relaxation thermique	Diffusion de chaleur Faisceau laser modulé en amplitude à différentes fréquences	Diffusion de chaleur Echelon de température appliquée sur l'une des électrodes	Onde élastique Impulsion laser courte devant le temps de transit acoustique	Onde élastique Echelon de pression généré par effet piézo sur un cristal	Champ électrique Impulsion de tension appliquée entre les électrodes
<i>Réponse</i>	Grandeur électrique de déplacement (variation de tension ou courant)					Onde acoustique convertie en tension par un capteur
<i>Rapport signal/bruit</i>	Faible	Faible Intégration de la réponse	Elevé Lecture possible sur mesure unique	Faible Intégration de la réponse possible		
<i>Résolution estimée</i>	Très bonne près de la surface ($< 1 \mu\text{m}$), diminue dans le volume	Bonne près de la surface ($1 \text{ à } 10 \mu\text{m}$), diminue dans le volume	Bonne près de la surface ($100 \mu\text{m}$), diminue dans le volume	10 à 100 μm avant déconvolution $\leq 10 \mu\text{m}$ après déconvolution Bonne dans le volume, moins bonne près des électrodes		
<i>Sensibilité</i>	1 à 10 mC/m^3			10 à 100 mC/m^3		
<i>Temps de mesure</i>	Court (1 μs – 1 s)	Long (1 à 100 min)	Moyen à long (100 ms – 100 min)	Court (1 μs – 10 μs)		
<i>Echantillons</i>	Films minces (10 μm à 150 μm)		Films épais, plaques, câbles (100 μm à 30 mm)			
<i>Équipement de mesure</i>	Sophistiqué	Peu sophistiqué		Sophistiqué		
<i>Domaines d'application</i>	Structures et films minces		Films, structures isolantes, plaques, câbles, condensateurs			

Si l'ensemble des principes utilisés par les méthodes à stimuli sur des isolants solides peut être en théorie employé sur un liquide diélectrique, l'applicabilité réelle est conditionnée par plusieurs facteurs. Le tout premier est la sensibilité, car les densités de charges dans les liquides isolants à l'équilibre (par exemple, dans les couches diffuses des DCE) sont en général très faibles (jusqu'à 10^{-4} C.m⁻³ sur les très bons isolants). De ce côté, les techniques thermiques sont à priori plus appropriées que les techniques à pression. Pour ce qui est des liquides conducteurs, les deux types de stimulus peuvent convenir, car les densités de charges sont plus importantes, jusqu'à 10^4 C.m⁻³.

Un autre aspect à prendre en compte est celui de la durée de la mesure par rapport à l'équilibre de la DCE. En effet, aucun mouvement significatif de charge ne doit avoir lieu dans l'échantillon pendant ce temps sous peine d'erreurs d'interprétations des résultats potentiellement significatives, car les expressions des signaux sont établies en considérant la stabilité de l'état électrique du matériau. Les techniques utilisant des faisceaux laser modulés en amplitude nécessitent des durées de mesure supérieures à la dizaine de minutes sur des films de quelques dizaines de micromètres et contenant des charges piégées profondément (par exemple, des matériaux irradiés ou des électrets). Ces temps longs peuvent poser problèmes pour les liquides diélectriques, où les charges peuvent facilement se déplacer en raison d'effets convectifs, qui sont par ailleurs à évaluer dans tous les cas. D'autre part, sur les échantillons de faible épaisseur, les interactions entre les couches diffuses des DCE qui se développent à chaque interface peuvent être importantes (celles-ci pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres), avec des profils de charges qui ont été peu étudiés. Or, si l'on souhaite pouvoir valider l'applicabilité de ces principes aux liquides, il est important de s'appuyer, au moins dans un premier temps, sur des situations bien étudiées et pour lesquelles des méthodes classiques peuvent être employées en support, tel que c'est le cas pour la DCE.

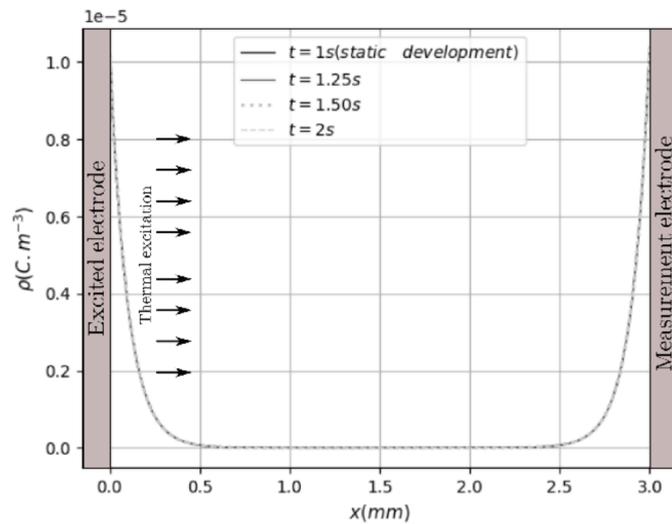


Figure 1.34: Profils de densité de charge d'espace dans une DCE d'une huile minérale à différents instants suivant un stimulus thermique de 15 K [125]

Des essais préliminaires portant sur l'usage d'un échelon thermique sur un liquide ont montré des résultats intéressants [126, 127] et des études récentes par simulation [125] ont montré que l'application d'un échelon de température de 15 K sur de l'huile minérale placée entre deux électrodes métalliques induit une variation de la densité volumique de charge de moins de 0,01% (Figure 1.34). Ces résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre le nouvel équilibre chimique est de l'ordre de 1000 s, tandis que la durée du courant d'onde

thermique est de l'ordre de quelques secondes. Compte tenu de tous ces aspects, la méthode de l'onde thermique (MOT), développée à Montpellier depuis 1986, semble offrir un bon compromis entre sensibilité, compatibilité avec le type d'échantillon à étudier et possibilité de validation des résultats par rapports à des situations et des valeurs connues. C'est cette méthode qui sera utilisée dans le présent travail.

Dans la section suivante, nous allons présenter et analyser en détail les aspects physiques et les équations électriques et thermiques liées à la MOT. Les hypothèses menant à l'obtention des différentes expressions analytiques dans le cas de structures isolantes solides en géométrie plane et cylindrique isolants solides seront mises en évidence et discutées, dans le but de poser les fondations pour l'analyse des problématiques liées à l'application du principe de l'onde thermique à des liquides.

1.12 Aspects théoriques et expérimentaux concernant la Méthode de l'Onde Thermique (MOT)

1.12.1 Principe détaillé et équations de base en géométrie plane

Comme toutes les techniques de mesure de charges d'espace s'appuyant sur un stimulus thermique, la MOT réside en l'obtention et l'analyse d'un signal capacitif qui apparaît lorsqu'on soumet un échantillon à une variation de température inhomogène dans le temps et dans l'espace. Dans le cas de la MOT, cette variation est réalisée par l'application d'un échelon de température sur l'une des frontières de l'échantillon.

Afin de pouvoir étudier les différents aspects liés à l'application de cette technique à des liquides isolants et d'analyser les réponses de ces matériaux au passage d'une onde thermique, nous allons reprendre en détail les équations et les grandeurs intervenant dans la physique associée à la MOT [128, 129].

Prenons le cas d'un échantillon isolant solide plan, d'épaisseur d et de surface d'électrodes S , avec $d \ll \sqrt{S}$ (plaque infinie). La plaque est placée à une température T_0 et soumise à une différence de potentiel U invariante dans le temps. La loi de conservation de la charge électrique du système s'écrit :

$$Q_i + Q_1 + Q_2 = 0 \quad (1.62)$$

où Q_i est la charge d'espace située à l'abscisse x dans un plan infiniment mince parallèle aux électrodes, Q_1 et Q_2 étant les charges d'influence qui apparaissent aux électrodes.

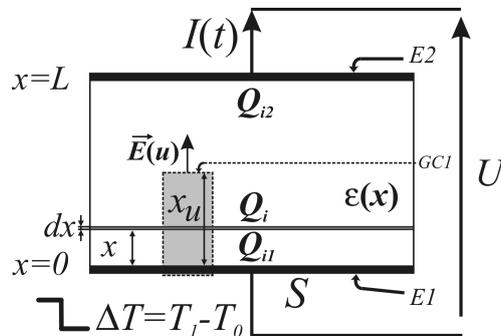


Figure 1.35: Structure isolante plane à permittivité variable et contenant de la charge d'espace, soumise à un échelon de température [128]

Soit $GC1$ un cylindre dont les bases sont parallèles aux électrodes, la base supérieure étant placée à une hauteur arbitraire x_u au-dessus de la charge d'espace ($x_u > x$, Figure 1.35). En appliquant le théorème de Gauss sur $GC1$, on obtient :

$$E(x_u) = \frac{Q_{i1} + Q_i}{S \cdot \varepsilon(x_u)}, \text{ pour } x < x_u < L \quad (1.63)$$

L'application du théorème de Gauss sur un cylindre similaire à $GC1$, mais dont la base supérieure est placée entre Q_{i1} et Q_i (donc à une coordonnée $x_u < x$) donne :

$$E(x_u) = \frac{Q_{i1}}{S \cdot \varepsilon(x_u)}, \text{ pour } 0 < x_u < x \quad (1.64)$$

La circulation du champ électrique à travers l'échantillon vaut :

$$\int_0^L E(x_u) \cdot dx_u = -U \quad (1.65)$$

Des équations (1.62) à (1.65), on tire :

$$Q_{i1} = -Q_i \left(\int_x^L \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} + S \cdot U \right) / \int_0^L \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \quad (1.66)$$

Un changement de température $\Delta T(x_u, t) = T(x_u, t) - T_0$ à une profondeur x_u dans l'échantillon engendre des variations locales de la permittivité ($\varepsilon(x_u)$) et de la coordonnée élémentaire dx_u (dilatation ou contraction). Ce changement peut apparaître, par exemple, suite à l'application d'un échelon thermique $\Delta T = T_1 - T_0$ sur la face inférieure de l'échantillon, tel que montré dans la Figure 1.35, ou suite à l'emploi d'un stimulus thermique ayant une autre variation temporelle. La nouvelle permittivité et la variation de l'épaisseur s'écrivent alors (au premier ordre) $\varepsilon(x_u) [1 + \alpha_\varepsilon(x_u) \Delta T(x_u, t)]$ et $dx_u [1 + \alpha_x(x_u) \Delta T(x_u, t)]$, où $\alpha_\varepsilon(x_u) = (1/\varepsilon(x_u)) \times (\partial \varepsilon(x_u) / \partial \Delta T(x_u, t))$ est le coefficient de variation de la permittivité avec la température et $\alpha_x(x_u) = (1/x_u) \times (\partial x / \partial \Delta T(x_u, t))$ le coefficient de dilatation à l'abscisse x_u . Par conséquent, la quantité $dx_u / \varepsilon(x_u)$ devient :

$$\frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \rightarrow \frac{dx_u \cdot [1 + \alpha_x(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)]}{\varepsilon(x_u) \cdot [1 + \alpha_\varepsilon(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)]} \quad (1.67)$$

$$\frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \rightarrow \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \cdot \frac{1 + [\alpha_x(x_u) - \alpha_\varepsilon(x_u)] \cdot \Delta T(x_u, t) - \alpha_x(x_u) \cdot \alpha_\varepsilon(x_u) \cdot \Delta T^2(x_u, t)}{1 - \alpha_\varepsilon^2(x_u) \cdot \Delta T^2(x_u, t)}$$

Dans les isolants solides, α_x et α_ε ont des valeurs inférieures à 10^{-3} K^{-1} (quelques 10^{-4} K^{-1} au plus pour la très grande majorité de ces matériaux) et on utilise des échelons de température $\Delta T < 30 \text{ K}$. Il en résulte alors :

$$\alpha_x(x_u) \alpha_\varepsilon(x_u) \Delta T^2(x_u, t) \ll 1 \quad (1.68)$$

$$\alpha_\varepsilon(x_u)^2 \Delta T^2(x_u, t) \ll 1 \quad (1.69)$$

Avec ces approximations, et en posant :

$$\alpha(x_u) = \alpha_x(x_u) - \alpha_\varepsilon(x_u) \quad (1.70)$$

on obtient :

$$\frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \rightarrow \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} [1 + \alpha(x_u) \Delta T(x_u, t)] \quad (1.71)$$

$$Q_{i1} = -Q_i \frac{\int_x^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \cdot [1 + \alpha(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)]}{\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \cdot [1 + \alpha(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)]} - \frac{S \cdot U}{\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \cdot [1 + \alpha(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)]} \quad (1.72)$$

$$Q_{i1} = -Q_i \frac{\left[\int_x^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} + \int_x^d \frac{\alpha(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)}{\varepsilon(x_u)} dx_u \right] \left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} - \int_0^d \frac{\alpha(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)}{\varepsilon(x_u)} dx_u \right]}{\left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2 - \left[\int_0^d \frac{\alpha^2(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)}{\varepsilon(x_u)} dx_u \right]^2} - \frac{S \cdot U \cdot \left[\int_0^d \frac{[1 - \alpha(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)] dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]}{\left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2 - \left[\int_0^d \frac{\alpha^2(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)}{\varepsilon(x_u)} dx_u \right]^2}$$

Les valeurs pratiques des coefficients α (citées plus haut) permettent d'écrire les inégalités suivantes :

$$\left[\int_x^d \frac{\alpha(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)}{\varepsilon(x_u)} dx_u \right] \left[\int_0^d \frac{\alpha(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)}{\varepsilon(x_u)} dx_u \right] \leq \alpha_{\max}^2 \cdot \Delta T_0^2 \cdot \int_x^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \cdot \int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \ll \int_x^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \cdot \int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \quad (1.73)$$

$$\left[\int_0^d \frac{\alpha^2(x_u) \cdot \Delta T(x_u, t)}{\varepsilon(x_u)} dx_u \right]^2 \leq \alpha_{\max}^2 \cdot \Delta T_0^2 \cdot \left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2 \ll \left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2 \quad (1.74)$$

En utilisant ces inégalités, l'expression de Q_{i1} devient :

$$Q_{i1} = -Q_i \left[\frac{\int_x^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} + \frac{1}{\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)}} \int_x^d \frac{\alpha(x_u) \Delta T(x_u, t)}{\varepsilon(x_u)} dx_u - \frac{\int_x^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \int_0^d \frac{\alpha(x_u) \Delta T(x_u, t)}{\varepsilon(x_u)} dx_u}{\left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2} - \frac{SU \left[\int_0^d \frac{[1 - \alpha(x_u) \Delta T(x_u, t)] dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]}{\left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2} \right] \quad (1.75)$$

Le courant mesurable dans le circuit extérieur est dû à la variation temporelle des charges d'influence, à savoir :

$$I_i(x, t) = -\frac{dQ_{i2}}{dt} = \frac{dQ_{i1}}{dt} \quad (1.76)$$

Ainsi, dans l'hypothèse d'une seule charge Q_i , nous avons :

$$I_i(x, t) = -Q_i \left[\frac{1}{\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)}} \int_x^d \frac{\alpha(x_u)}{\varepsilon(x_u)} \frac{\partial \Delta T(x_u, t)}{\partial t} dx_u - \frac{\int_x^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)}}{\left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2} \int_0^d \frac{\alpha(x_u)}{\varepsilon(x_u)} \frac{\partial \Delta T(x_u, t)}{\partial t} dx_u \right] + SU \frac{\int_0^d \frac{\alpha(x_u)}{\varepsilon(x_u)} \frac{\partial \Delta T(x_u, t)}{\partial t} dx_u}{\left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2} \quad (1.77)$$

En posant :

$$f(x, t) = \left(1 / \int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right) \int_x^d \frac{\alpha(x_u)}{\varepsilon(x_u)} \frac{\partial \Delta T(x_u, t)}{\partial t} dx_u$$

$$- \left(\int_x^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} / \left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2 \right) \int_0^d \frac{\alpha(x_u)}{\varepsilon(x_u)} \frac{\partial \Delta T(x_u, t)}{\partial t} dx_u \quad (1.78)$$

et

$$P(t) = \left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^{-2} \int_0^d \frac{\alpha(x_u)}{\varepsilon(x_u)} \frac{\partial \Delta T(x_u, t)}{\partial t} dx_u \quad (1.79)$$

$I_i(x, t)$ peut s'écrire :

$$I_i(x, t) = -Q_i \cdot f(x, t) + S \cdot U \cdot P(t) \quad (1.80)$$

Dans le cas général d'une distribution de charge de densité volumique $\rho(x)$, le courant $I(t)$ dans le circuit extérieur est dû à la contribution de la charge totale $Q_i = \int_{V_{ol}} \rho(x) dV_{ol} = \int \rho(x) dx$ contenue dans l'échantillon (dV_{ol} est l'élément de volume). En conséquence :

$$I(t) = - \int_{V_{ol}} Q_i \cdot f(x, t) + S \cdot U \cdot P(t) = -S \cdot \int_0^d \rho(x) \cdot f(x, t) \cdot dx + S \cdot U \cdot P(t) \quad (1.81)$$

où V_{ol} est le volume de l'échantillon. En utilisant l'équation de Poisson $\rho(x) = d[\varepsilon(x) \cdot E(x)] / dx$, l'expression du courant devient :

$$I(t) = -S \cdot \int_0^d \frac{d}{dx} [\varepsilon(x) \cdot E(x)] \cdot f(x, t) \cdot dx + S \cdot U \cdot P(t) \quad (1.82)$$

En intégrant par parties :

$$I(t) = -S \cdot \left[[\varepsilon(x) \cdot E(x) \cdot f(x, t)]_0^d - \int_0^d \varepsilon(x) \cdot E(x) \cdot \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} \cdot dx \right] + S \cdot U \cdot P(t) \quad (1.83)$$

Puisque $f(0, t) = f(d, t) = 0, \forall t$, l'expression se réduit à :

$$I(t) = S \cdot \int_0^d \varepsilon(x) \cdot E(x) \cdot \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} \cdot dx + S \cdot U \cdot P(t) \quad (1.84)$$

Pour calculer $\partial f(x, t) / \partial x$, on utilise l'expression intégrale suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\int_x^a h(x_u, t) \cdot dx_u \right] = \frac{\partial}{\partial x} [H(a, t) - H(x, t)] = -\frac{\partial H(x, t)}{\partial x} = -h(x, t) \quad (1.85)$$

menant à :

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial x} = -\frac{1}{\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)}} \cdot \frac{\alpha(x)}{\varepsilon(x)} \cdot \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} + \frac{\frac{1}{\varepsilon(x)}}{\left[\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)} \right]^2} \cdot \int_0^d \frac{\alpha(x_u)}{\varepsilon(x_u)} \cdot \frac{\partial \Delta T(x_u, t)}{\partial t} \cdot dx_u$$

$$\varepsilon(x) \cdot \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} = -\frac{\alpha(x)}{\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)}} \cdot \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} + P(t) \quad (1.86)$$

La relation (1.82) devient alors :

$$I(t) = -\frac{S}{\int_0^d \frac{dx_u}{\varepsilon(x_u)}} \int_0^d \alpha(x) E(x) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} dx + S \left[\int_0^d E(x) dx \right] P(t) + S \cdot U \cdot P(t) \quad (1.87)$$

Avec le changement de variable $x_u = x$, $dx_u = dx$ et comme $\int_0^d E(x) dx = -U$, il en résulte :

$$I(t) = -\frac{S}{\int_0^d \frac{dx}{\varepsilon(x)}} \int_0^d \alpha(x) E(x) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.88)$$

Le facteur que multiplie l'intégrale étant la capacité de l'échantillon, on obtient l'expression analytique suivante :

$$I(t) = -C \int_0^d \alpha(x) E(x) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.89)$$

Dans le cas d'un milieu homogène, $\alpha(x) = \alpha = \text{constante}$, et l'équation (1.89) s'écrit [121] :

$$I(t) = -\alpha C \int_0^d E(x) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.90)$$

Par ailleurs, on constate que la quantité $-\frac{1}{C} \frac{dC}{dT}$ peut s'écrire :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} &= -\frac{1}{\varepsilon \frac{S}{d}} \frac{d\left(\varepsilon \frac{S}{d}\right)}{dT} = -\frac{d}{\varepsilon} \frac{d\left(\frac{\varepsilon}{d}\right)}{dT} \\ &= -\frac{d}{\varepsilon} \left[\frac{\frac{d\varepsilon}{dT} \times d - \frac{d(d)}{dT} \varepsilon}{d^2} \right] = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} + \frac{1}{d} \frac{d(d)}{dT} \end{aligned} \quad (1.91)$$

Comme $\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} = \alpha_\varepsilon$ et $\frac{1}{d} \frac{d(d)}{dT} = \frac{1}{x} \frac{dx}{dT} = \alpha_x$, on a :

$$\alpha = \alpha_x - \alpha_\varepsilon = -\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} \quad (1.92)$$

Dans le cas où $\alpha_x \ll \alpha_\varepsilon$:

$$\alpha \approx -\alpha_\varepsilon \quad (1.93)$$

1.12.2 Détermination des répartitions du champ électrique et de la densité de charges d'espace

La détermination de la répartition du champ électrique $E(x)$ à partir de l'équation (1.90) nécessite la connaissance de la capacité de l'échantillon C , du coefficient de variation de cette capacité avec la température α et de la variation de la température à travers l'échantillon $\frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t}$ en chaque point et à chaque instant. Ces valeurs s'obtiennent à travers l'équation de la chaleur, en utilisant des conditions aux limites adaptées. Selon les conditions aux limites associées à l'équation de la chaleur (une source de chaleur et échantillon considéré comme un semi-plan infini ou deux sources de chaleur), plusieurs méthodes ont été développées pour résoudre l'équation (1.90) : par séries de Fourier [129, 130, 131], par dérivées successives

[132] ou par inversion matricielle [133]. La méthode la plus utilisée actuellement consiste à décomposer le champ électrique en séries de Fourier [131] :

$$E(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos\left(2\pi n \frac{x}{d}\right) + b_n \sin\left(2\pi n \frac{x}{d}\right) \quad (1.94)$$

Le noyau du courant $I_{\text{noyau}}(t)$ est défini par :

$$I_{\text{noyau}}(t) = \frac{I(t)}{-\alpha C} = \int_0^d E(x) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.95)$$

$I_{\text{noyau}}(t)$ peut alors s'écrire :

$$I_{\text{noyau}}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n f_n(t) + b_n g_n(t) \quad (1.96)$$

Avec :

$$f_n(t) = \int_0^d \cos\left(2\pi n \frac{x}{d}\right) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.97)$$

$$g_n(t) = \int_0^d \sin\left(2\pi n \frac{x}{d}\right) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.98)$$

La fonction $\frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t}$ peut être déterminée numériquement en résolvant l'équation de la chaleur dans l'échantillon et en utilisant des mesures de températures, ou bien à l'aide de relations analytiques décrivant le cas d'étude. Une fois cette variable connue, le noyau du courant, puis les fonctions f_n et g_n sont calculés. Les paramètres a_n et b_n sont déterminés par régression linéaire. Une fois que les paramètres a_n et b_n ont été déterminés, le champ électrique est calculé à l'aide de l'équation (1.94). Un exemple de calcul est donné en Figure 1.36.

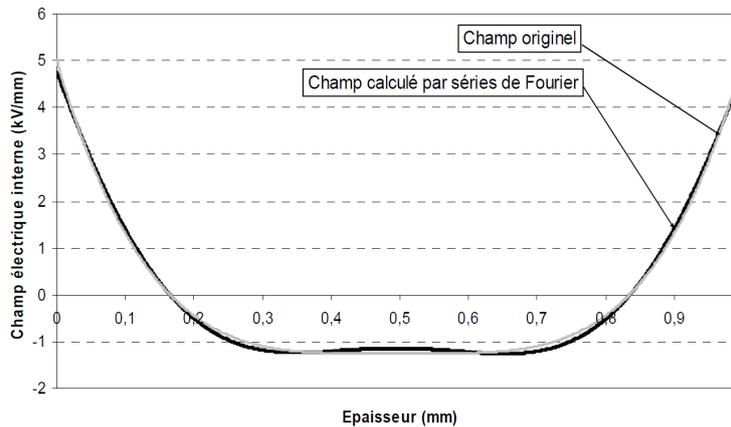


Figure 1.36: Sur l'utilisation des séries de Fourier pour la détermination du champ électrique dans un échantillon isolant solide [129]

1.12.3 Géométrie radiale

Dans ce cas, l'échantillon est représenté par une couronne circulaire de longueur L , composée d'un milieu isolant de rayon interne r_i et de rayon externe r_e . Sa température initiale est

notée T_0 . Les surfaces interne et externe du milieu isolant (notées $E1$ et $E2$) sont considérées comme conductrices (électrodes), et une différence de potentiel U constante est appliquée entre $E1$ et $E2$. La permittivité de l'isolant est considérée comme variable avec le rayon : $\varepsilon = \varepsilon(r)$. En raison de la symétrie radiale de l'échantillon ($L \gg r_e$), le champ électrique est considéré comme radial : $E = E(r)$. Le calcul du courant se fait selon le même procédé qu'en géométrie plane, et nous donnons ici seulement quelques jalons.

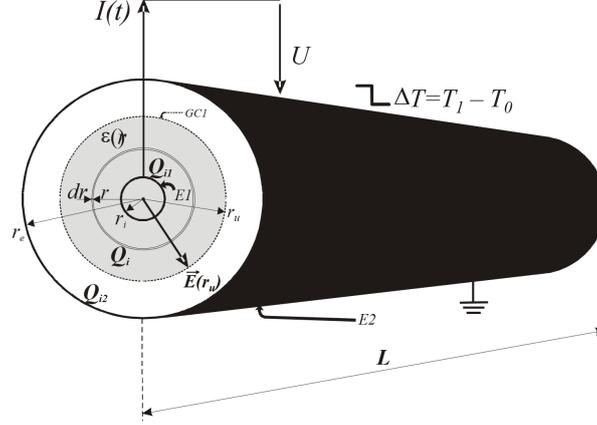


Figure 1.37: Structure isolante coaxiale à permittivité variable et contenant de la charge d'espace, soumise à un échelon de température [129]

Considérons une charge électrique de valeur Q_i , constante dans le temps et distribuée uniformément à travers une couche radiale infiniment petite, d'épaisseur dr , placée dans l'isolant à une distance arbitraire r du centre du système (Figure 1.37). En vertu de la loi de conservation de la charge électrique, on a la relation :

$$Q_i + Q_{i1} + Q_{i2} = 0 \quad (1.99)$$

avec Q_{i1} et Q_{i2} charges d'influence aux électrodes. Prenons maintenant une surface fermée cylindrique $GC1$ de rayon $r_u \in]r, r_e[$ et de longueur L . L'application du théorème de Gauss sur $GC1$ donne :

$$E(r_u) = (Q_{i1} + Q_i) / (2\pi L r_u \cdot \varepsilon(r_u)) \quad (1.100)$$

L'application du même théorème sur une surface identique à $GC1$, mais dont le rayon r_u est compris entre r_i et r , permet d'écrire :

$$E(r_u) = Q_{i1} / (2\pi L r_u \cdot \varepsilon(r_u)) \quad (1.101)$$

La circulation du champ électrique radial à travers la structure vaut :

$$\int_{r_i}^{r_e} E(r_u) \cdot dr_u = U \quad (1.102)$$

Avec les 4 équations précédentes, on obtient :

$$Q_{i1} = -Q_i \left(\int_r^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} + 2\pi L U \right) / \int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \quad (1.103)$$

Lorsque l'échantillon est excité thermiquement, la diffusion de la température à travers l'échantillon donne naissance à des variations locales de la permittivité et du rayon.

Un changement de température $\Delta T(r_u, t) = T(r_u, t) - T_0$ à une coordonnée r_u provoque ainsi des variations de la permittivité $\varepsilon(r_u)$, du rayon élémentaire dr_u et du rayon r_u qui s'écrivent, au premier ordre, $\varepsilon(r_u) [1 + \alpha_\varepsilon(r_u)\Delta T(r_u, t)]$, $dr_u [1 + \alpha_x(r_u)\Delta T(r_u, t)]$, et $r_u + \int_{r_i}^{r_u} \alpha_x(r_w)\Delta T(r_w, t)dr_w$, respectivement, avec :

$$\alpha_\varepsilon(r_u) = (1/\varepsilon(r_u)) \times (\partial\varepsilon(r_u)/\partial\Delta T(r_u, t)) \quad (1.104)$$

$$\alpha_x(r_u) = (1/r_u) \times (\partial r_u/\partial\Delta T(r_u, t)) \quad (1.105)$$

$$\frac{dr_u}{r_u\varepsilon(r_u)} \rightarrow \frac{dr_u \cdot [1 + \alpha_x(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)]}{\left[r_u + \int_{r_i}^{r_u} \alpha_x(r_w)\Delta T(r_w, t)dr_w \right] \varepsilon(r_u) \cdot [1 + \alpha_\varepsilon(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)]} \quad (1.106)$$

$$\frac{dr_u}{r_u\varepsilon(r_u)} \rightarrow \frac{dr_u}{r_u\varepsilon(r_u)} \cdot \frac{1 + \alpha_x(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{\left[1 + \frac{1}{r_u} \int_{r_i}^{r_u} \alpha_x(r_w)\Delta T(r_w, t)dr_w \right] \cdot [1 + \alpha_\varepsilon(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)]}$$

Puisque :

$$\frac{1}{r_u} \int_{r_i}^{r_u} \alpha_x(r_w)\Delta T(r_w, t)dr_w \leq \frac{1}{r_u} \text{Max}[\alpha_x(r_w)]\text{Max}[\Delta T(r_w, t)] \int_{r_i}^{r_u} dr_w \quad (1.107)$$

On a :

$$\frac{1}{r_u} \int_{r_i}^{r_u} \alpha_x(r_w)\Delta T(r_w, t)dr_w \leq \alpha_{x\text{Max}}\Delta T_0 \frac{r_u - r_i}{r_u} \quad (1.108)$$

$$\frac{1}{r_u} \int_{r_i}^{r_u} \alpha_x(r_w)\Delta T(r_w, t)dr_w \leq \alpha_{x\text{Max}}\Delta T_0 r_u \left(1 - \frac{r_i}{r_u} \right) \quad (1.109)$$

En pratique, $\alpha_x \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $\Delta T_0 < 30 \text{ K}$, et comme r_u est souvent inférieur au centimètre, on a $\alpha_{x\text{Max}}\Delta T_0 r_u \left(1 - \frac{r_i}{r_u} \right) \ll 1$, donc :

$$\frac{1}{r_u} \int_{r_i}^{r_u} \alpha_x(r_w)\Delta T(r_w, t)dr_w \ll 1 \quad (1.110)$$

Et ainsi :

$$1 + \frac{1}{r_u} \int_{r_i}^{r_u} \alpha_x(r_w)\Delta T(r_w, t)dr_w \approx 1 \quad (1.111)$$

Par conséquent :

$$\frac{dr_u}{r_u\varepsilon(r_u)} \rightarrow \frac{dr_u}{r_u\varepsilon(r_u)} \cdot \frac{1 + \alpha_x(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{1 + \alpha_\varepsilon(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)} \quad (1.112)$$

$$\frac{dr_u}{r_u\varepsilon(r_u)} = \frac{1}{r_u} \cdot \frac{dr_u [1 + \alpha_x(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)]}{\varepsilon(r_u) [1 + \alpha_\varepsilon(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)]}$$

La quantité $\frac{dr_u}{\varepsilon(r_u)}$ devient :

$$\begin{aligned} \frac{dr_u}{\varepsilon(r_u)} &\rightarrow \frac{dr_u [1 + \alpha_x(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)]}{\varepsilon(r_u) [1 + \alpha_\varepsilon(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)]} \\ &= \frac{dr_u [1 + \alpha_x(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)] [1 - \alpha_\varepsilon(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)]}{\varepsilon(r_u) [1 - \alpha_\varepsilon(r_u)^2 \cdot \Delta T^2(r_u, t)]} \\ &= \frac{dr_u}{\varepsilon(r_u)} \cdot \frac{1 + [\alpha_x(r_u) - \alpha_\varepsilon(r_u)] \cdot \Delta T(r_u, t) - \alpha_x(r_u) \cdot \alpha_\varepsilon(r_u) \cdot \Delta T^2(r_u, t)}{1 - \alpha_\varepsilon^2(r_u) \cdot \Delta T^2(r_u, t)} \end{aligned} \quad (1.113)$$

Dans les isolants solides, α_x et α_ε ont des valeurs de quelques 10^{-4} K^{-1} et les échelons de températures ΔT utilisés sont inférieurs à 30 K. Par conséquent :

$$\alpha_x(r_u)\alpha_\varepsilon(r_u)\Delta T^2(r_u, t) \ll 1 \quad (1.114)$$

$$\alpha_\varepsilon(r_u)^2\Delta T^2(r_u, t) \ll 1 \quad (1.115)$$

On pose :

$$\alpha(r_u) = \alpha_x(r_u) - \alpha_\varepsilon(r_u) \quad (1.116)$$

Il en ressort :

$$\frac{dr_u}{\varepsilon(r_u)} \rightarrow \frac{dr_u}{\varepsilon(r_u)} [1 + \alpha(r_u)\Delta T(r_u, t)] \quad (1.117)$$

En remplaçant dans l'équation (1.103) la valeur de $\frac{dr_u}{\varepsilon(r_u)}$ par sa nouvelle valeur donnée par (1.117), on obtient :

$$Q_{i1} = -Q_i \frac{\int_r^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} + \int_r^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} + \int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u} + \frac{2\pi LU}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} + \int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u} \quad (1.118)$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur des deux termes de (1.118) par $\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} - \int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u$, il en résulte :

$$Q_{i1} = -Q_i \frac{\left[\int_r^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} + \int_r^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u \right] \left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} - \int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u \right]}{\left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2 - \left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha^2(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u \right]^2} + \frac{2\pi LU \cdot \left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{[1 - \alpha(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)] dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]}{\left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2 - \left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha^2(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u \right]^2} \quad (1.119)$$

Les valeurs usuelles du coefficient α (citées précédemment) permettent d'écrire les inégalités suivantes :

$$\begin{aligned} & \left[\int_r^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u \right] \left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u \right] \\ & \leq \alpha_{\max}^2 \cdot \Delta T_0^2 \cdot \int_r^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \cdot \int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \ll \int_r^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \cdot \int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \end{aligned} \quad (1.120)$$

$$\left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha^2(r_u) \cdot \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u \right]^2 \leq \alpha_{\max}^2 \Delta T_0^2 \left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2 \ll \left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2$$

En utilisant ces inégalités, l'expression de Q_{i1} devient :

$$Q_{i1} = -Q_i \left[\frac{\int_r^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}} + \frac{1}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}} \int_r^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u \right. \\ \left. - \frac{\int_r^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}}{\left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2} \int_r^{r_e} \frac{\alpha(r_u) \Delta T(r_u, t)}{r_u \varepsilon(r_u)} dr_u \right] + \frac{2\pi LU \int_{r_i}^{r_e} \frac{[1 - \alpha(r_u) \Delta T(r_u, t)] dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}}{\left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2} \quad (1.121)$$

Le courant qui apparaît dans le circuit extérieur quand la température diffuse dans l'échantillon est dû à la variation des charges d'influence $I_i(x, t) = -\partial Q_{i1}/\partial t = \partial Q_{i2}/\partial t$. Dans le cas d'une charge unique Q_i , nous avons :

$$I_i(x, t) = Q_i \left[\frac{1}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}} \int_r^{r_e} \frac{\alpha(r_u)}{r_u \varepsilon(r_u)} \frac{\partial \Delta T(r_u, t)}{\partial t} dr_u - \frac{\int_r^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}}{\left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2} \int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u)}{r_u \varepsilon(r_u)} \frac{\partial \Delta T(r_u, t)}{\partial t} dr_u \right] + \frac{2\pi l r_u \int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u)}{r_u \varepsilon(r_u)} \frac{\partial \Delta T(r_u, t)}{\partial t} dr_u}{\left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2} \quad (1.122)$$

Posons :

$$f(r, t) = \frac{1}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}} \int_r^{r_e} \frac{\alpha(r_u)}{r_u \varepsilon(r_u)} \frac{\partial \Delta T(r_u, t)}{\partial t} dr_u - \frac{\int_r^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}}{\left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2} \int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u)}{r_u \varepsilon(r_u)} \frac{\partial \Delta T(r_u, t)}{\partial t} dr_u$$

$$P(t) = \left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^{-2} \int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u)}{r_u \varepsilon(r_u)} \frac{\partial \Delta T(r_u, t)}{\partial t} dr_u \quad (1.123)$$

$I_i(r, t)$ peut être écrit :

$$I_i(r, t) = Q_i \cdot f(r, t) + 2\pi l U \cdot P(t) \quad (1.124)$$

Dans le cas général d'une distribution de charges d'espace $\rho(r)$, le courant dans le circuit extérieur $I(t)$ est dû à la contribution de toutes les charges $Q_i = \rho(r) dV_{ol} = \rho(r) 2\pi l r dr$ contenues dans l'échantillon ($dV_{ol} = 2\pi l r dr$ est le volume élémentaire). Par conséquent :

$$I(t) = \int_V Q_i \cdot f(r, t) + 2\pi l U \cdot P(t) = 2\pi l \int_{r_i}^{r_e} r \rho(r) f(r, t) dr + 2\pi l U P(t) \quad (1.125)$$

où V_{ol} est le volume de l'échantillon.

En utilisant l'équation de Poisson en coordonnées cylindrique $\rho(r) = (1/r) d[r\varepsilon(r)E(r)]/dr$, l'expression du courant devient :

$$I(t) = 2\pi L \int_{r_i}^{r_e} \frac{d}{dr} [r\varepsilon(r)E(r)] f(r, t) dr + 2\pi l U P(t) \quad (1.126)$$

L'intégration par parties donne :

$$I(t) = 2\pi L \left[[r\varepsilon(r)E(r)f(r, t)]_{r_i}^{r_e} - \int_{r_i}^{r_e} r\varepsilon(r)E(r) \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} dr \right] + 2\pi l U P(t) \quad (1.127)$$

$f(r_e, t) = f(r_i, t) = 0, \forall t$, l'expression du courant devient :

$$I(t) = -2\pi L \int_{r_i}^{r_e} r\varepsilon(r)E(r) \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} dr + 2\pi l U P(t) \quad (1.128)$$

Pour calculer $\partial f(r, t)/\partial r$ on utilise la relation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\int_r^a h(r_u, t) \cdot dr_u \right] = \frac{\partial}{\partial r} [H(a, t) - H(r, t)] = -\frac{\partial H(r, t)}{\partial r} = -h(r, t) \quad (1.129)$$

Ce qui permet d'écrire

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial r} = -\frac{1}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}} \frac{\alpha(r)}{r\varepsilon(r)} \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} + \frac{\frac{1}{r\varepsilon(r)}}{\left[\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)} \right]^2} \int_{r_i}^{r_e} \frac{\alpha(r_u)}{r_u \varepsilon(r_u)} \frac{\partial \Delta T(r_u, t)}{\partial t} dr_u \quad r\varepsilon(r) \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} = -\frac{\alpha(r)}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}} \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} + P(t) \quad (1.130)$$

L'équation (1.128) devient alors :

$$I(t) = \frac{2\pi L}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr_u}{r_u \varepsilon(r_u)}} \int_{r_i}^{r_e} \alpha(r) E(r) \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} dr - 2\pi L \left[\int_{r_i}^{r_e} E(r) \cdot dr \right] P(t) + 2\pi L U P(t) \quad (1.131)$$

Avec le changement de variables $r_u = r$, $dr_u = dr$ et parce que $\int_{r_i}^{r_e} E(r) dr = U$, on obtient :

$$I(t) = \frac{2\pi L}{\int_{r_i}^{r_e} \frac{dr}{r \varepsilon(r)}} \int_{r_i}^{r_e} \alpha(r) E(r) \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} dr \quad (1.132)$$

Compte tenu du fait que la quantité $C = 2\pi L / \int_{r_i}^{r_e} \frac{dr}{r \varepsilon(r)}$ représente la capacité électrique de l'échantillon, peut s'écrire également

$$I(t) = C \int_{r_i}^{r_e} \alpha(r) E(r) \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} dr \quad (1.133)$$

ou

$$I(t) = -C \int_{r_e}^{r_i} \alpha(r) E(r) \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} dr \quad (1.134)$$

Dans le cas d'un isolant homogène, $\alpha(r) = \alpha = \text{constante}$ et l'expression (1.134) devient :

$$I(t) = -\alpha C \int_{r_e}^{r_i} E(r) \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} dr \quad (1.135)$$

Bien évidemment, le stimulus thermique peut aussi bien être appliqué de l'extérieur que de l'intérieur ; dans ce dernier cas, les bornes de l'intégrale et le signe du courant sont inversés.

Afin de déterminer la répartition du champ à partir de l'intégrale, des techniques similaires à celle utilisée sur des échantillons plans ont été mises au point [131].

1.12.4 Aspects liés à l'application et à la validité des expressions analytiques des réponses en courant

La résolution des équations analytiques dans lesquelles le courant d'onde thermique est relié au champ électrique à travers une intégrale nécessite de connaître l'évolution de la température à chaque instant et à chaque endroit dans l'épaisseur de l'échantillon, la capacité de l'échantillon et les coefficients α_ε et α_x (ou le coefficient α). L'évolution de la température est calculée à l'aide des équations de diffusion thermique avec les conditions aux limites appropriées, à l'aide des paramètres thermiques et mécaniques des matériaux qui doivent être connus. La capacité de l'échantillon doit également être mesurée et le coefficient α peut être déduit soit par des mesures de capacité, soit par des mesures de calibration sous champ continu [134].

Il est à noter que toutes les relations analytiques présentées ci-avant ont été déduites en considérant qu'une tension continue U quelconque est appliquée à l'échantillon. Elles sont donc valables aussi bien sous tension continue qu'en court-circuit (cas particulier où $U = 0$ V). Pour la suite, nous allons nous intéresser au cas où l'échantillon est en court circuit, les deux électrodes étant donc au même potentiel (reliées à travers un appareil de mesure de courant).

Par ailleurs, les expressions déduites ci-avant pour le courant "d'onde thermique" s'appliquent quelle que soit la forme du stimulus thermique, car à aucun moment une expression particulière de la variation de température dans l'échantillon n'a été utilisée dans les développements mathématiques.

1.12.5 Conclusion

Dans cette section ont été passées en revue de manière détaillée le principe de la MOT et les équations permettant de relier les signaux électriques transitoires mesurés aux répartitions de champ électrique et de charges d'espace. Les diverses hypothèses menant à l'obtention d'expressions analytiques, établies et vérifiées dans le cas d'isolants solides, ont été présentées. Tout ceci servira de base pour les approches numérique et expérimentale qui seront développées dans les chapitres suivants pour le cas des liquides diélectriques.

1.13 Objectif du travail

Le but de ce travail est d'étudier l'applicabilité du principe de la méthode de l'onde thermique pour la mesure de charges d'espace dans les liquides isolants. Il s'agit d'une approche visant, à moyen terme, à mettre au point une technique de mesure complémentaire aux méthodes existantes, et notamment d'apporter des informations sur la répartition des charges situées au niveau de l'interface liquide/solide et dans le volume du liquide.

La Double Couche Électrique servira ici d'objet d'étude. Ce phénomène physique de création de charges est reproductible et stable, contrairement à l'injection de charges par l'utilisation d'un champ électrique fort, dont la reproductibilité n'est pas avérée dans le cas des liquides purs. L'utilisation de méthodes classiques (spectroscopie diélectrique et mesures ECT) servira à obtenir des informations quantitatives sur les profils de charges dans les couches diffuses de liquides préalablement sélectionnés. Ces liquides, ayant des propriétés différentes, devraient permettre d'obtenir des profils suffisamment variés pour modifier les signaux à mesurer. Des études numériques seront réalisées pour aider et étayer l'analyse des résultats expérimentaux.

1.14 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les notions et les éléments fondamentaux en lien avec notre sujet de thèse, ainsi que les raisons qui ont motivé ce travail.

Dans un premier temps, les concepts théoriques et les mécanismes physiques à la base des propriétés électriques des liquides isolants ont été présentés, en soulignant la place et le rôle des charges électriques dans le volume et aux interfaces sur l'établissement et sur l'évolution de ces propriétés. Les différentes méthodes de détermination et d'analyse des principales grandeurs liées à la charge électrique dans les liquides ont été détaillées. Les informations, essentiellement globales, que ces techniques apportent, ont été mises en évidence, ainsi que le besoin de disposer de méthodes de caractérisation locales et non intrusives, permettant de mesurer directement les répartitions de charges à travers les liquides, afin d'améliorer la compréhension des phénomènes physiques et de mettre au point de nouvelles applications.

Les techniques de mesures des charges d'espace "à stimuli", qui ont fait leurs preuves dans les isolants solides, ont été présentées et analysées en vue de l'application à des liquides diélectriques. Ceci a montré que les méthodes basées sur un stimulus thermique sont potentiellement les plus aptes à une utilisation sur des liquides isolants, notamment en raison de leur sensibilité. Parmi ces techniques, la méthode de l'onde thermique (MOT) offre un bon compromis entre sensibilité, compatibilité avec le type d'échantillon à étudier et possibilité de confrontation des résultats à des situations et à des valeurs déjà étudiées. C'est cette technique qui fera l'objet de la suite du travail, en utilisant comme support d'étude la

double couche électrique (DCE) qui apparaît naturellement à l'interface entre un liquide et un solide.

Après avoir posé dans ce premier chapitre les fondements pour la compréhension de notre travail, nous allons aborder, dans les chapitres suivants, les études expérimentales et numériques que nous avons réalisées afin de répondre à la problématique de notre thèse.

Chapitre 2

Étude des propriétés électriques des liquides employés

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés des liquides isolants employés dans notre travail. Dans un premier temps, ces différents liquides et les raisons qui ont conduit à leur choix sont détaillés, puis leurs propriétés thermiques et mécaniques sont recensées.

Le cœur du chapitre est dédié à la détermination et à l'analyse des propriétés électriques de ces substances (spectres diélectriques, conductivités électriques, caractéristiques de la double couche électrique), dans le but d'obtenir les éléments nécessaires aux calculs de profils de charges théoriques indispensables aux simulations et à l'interprétation des réponses de ces matériaux suite à l'application d'un stimulus thermique de type échelon de température.

2.2 Liquides étudiés

Trois liquides ont été choisis pour cette étude : du cyclohexane, une l'huile de transformateur (pure et additivée) et une huile silicone.

Le cyclohexane C_6H_{12} est un hydrocarbure alicyclique non éthylénique de la famille des (mono)cycloalcanes (Figure 2.1) [135]. Il est utilisé le plus souvent comme solvant. L'intérêt de cette substance pour notre étude est lié à sa température de solidification élevée, de l'ordre de $6,5^\circ\text{C}$. On peut ainsi facilement (par exemple, à l'aide d'azote liquide) obtenir du cyclohexane à l'état solide, et s'approcher ainsi d'une configuration classique de la méthode de l'onde thermique, où un échelon de température est appliqué à un diélectrique solide.

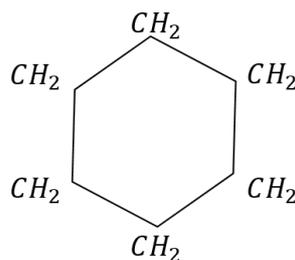


Figure 2.1: Molécule de cyclohexane

L'huile minérale type Shell Diala S2, a été choisie pour cette étude en raison de son emploi à large échelle dans le domaine du génie électrique et de ses caractéristiques génériques. Elle est notamment employée pour l'isolation et le refroidissement des transformateurs de puissance. Il s'agit d'un diélectrique liquide typique, constitué d'un assemblage d'hydrocarbures hautement raffinés, et qui a en outre la propriété de ne pas s'oxyder au contact du cuivre (d'où son intérêt pour les transformateurs). À l'état pur, elle possède une constante diélectrique basse ($\epsilon_r \approx 2,2$) et une conductivité électrique très faible ($\sigma_{DC} \approx 10^{-12}$ S.m⁻¹).

Afin de disposer de matériaux possédant différentes valeurs de conductivité (et donc différents paramètres de DCE), nous avons également réalisé des échantillons composés d'huile Shell Diala S2 dans laquelle ont été dissoutes différentes quantités d'un additif nommé OLOA 218. Cette substance, largement employée comme lubrifiant pour les huiles de moteur, est un phénate de calcium [136] fabriqué par Chevron [137]. Sa structure et les réactions qui se produisent lorsqu'il est dissout dans de l'huile ont pour effet l'apparition dans l'huile de porteurs ioniques, dont la présence, même en quantité très faible (quelques ppm à quelques centaines de ppm), fait augmenter de façon significative la conductivité de l'huile [84, 138, 139].

Trois solutions huile/additif ont été préparées, avec des concentrations d'OLOA 218 de 5 ppm, 10 ppm et 20 ppm respectivement. Elles ont été obtenues après la réalisation préalable d'une solution "mère" à 0,1% volumique d'additif, qui a été par la suite diluée dans de l'huile pure pour atteindre les concentrations voulues.

Une huile "silicone", type Rhodorsil 47V50 [140], a également été étudiée. Il s'agit d'un polydiméthyle siloxane, employé dans des applications haute tension pour ses propriétés diélectriques, sa stabilité thermique et ses propriétés lubrifiantes [141]. Dans ce travail, cette huile a été étudiée en raison du fait que, contrairement à la plupart des huiles isolantes, elle permet de développer au contact avec un solide une couche de charges négatives dans le liquide (alors que dans la plupart des autres huiles se développent des couches de charges positives).

2.3 Propriétés thermiques et mécaniques

La connaissance de certaines propriétés thermiques (conductivité λ , capacité thermique C_p) et mécaniques (masse volumique ρ_m , viscosité dynamique μ_{dyn}) et de leurs variations avec la température sont nécessaires pour pouvoir modéliser la diffusion de la température (et les mouvements convectifs éventuels) lorsque l'on soumet les liquides à un stimulus thermique. Ces propriétés sont recensées dans les tableaux suivants.

Pour le cyclohexane, les variations de la viscosité dynamique μ_{dyn} et de la masse volumique ρ_m avec la température absolue T obéissent aux lois empiriques suivantes [142] :

$$\rho_m(T) = 84,1595 \times \frac{0,8908}{0,27396^{1+(1-\frac{T}{553,58})^{0,2851}}} \quad (2.1)$$

$$\mu_{dyn}(T) = \exp\left(-6,2946 + \frac{2340,16}{(80,1952 + T)}\right) \times 0,001 \quad (2.2)$$

Pour les huiles minérales et silicone, les coefficients de variation de la masse volumique avec la température $\beta = \frac{1}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T}$ valent $\beta_{huile\ minérale} \approx 7 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹ [125] et $\beta_{huile\ silicone} = 1,05 \cdot 10^{-3}$ K⁻¹ [140]. Les variations de masse volumique dans ces liquides sont proportionnelles à la température, contrairement au cyclohexane. En ce qui concerne les variations de leurs viscosités ainsi que des autres grandeurs avec la température, nous ferons l'hypothèse qu'elles sont faibles devant les valeurs à la température ambiante.

ρ_m (kg.m ⁻³)	μ_{dyn} (Pa.s)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Diffusivité thermique (m ² .s ⁻¹)
778	$9,76 \cdot 10^{-4}$	0,2	1850	$1,38 \cdot 10^{-7}$

Tableau 2.1: Propriétés thermiques et mécaniques du cyclohexane sous pression atmosphérique à 20°C [31, 142]

ρ_m (kg.m ⁻³)	μ_{dyn} (Pa.s)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Diffusivité thermique (m ² .s ⁻¹)	β (K ⁻¹)
850	$17 \cdot 10^{-3}$	0,15	1900	$9,28 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-4}$

Tableau 2.2: Propriétés thermiques et mécaniques de l'huile minérale sous pression atmosphérique à 20°C [125]

ρ_m (kg.m ⁻³)	μ_{dyn} (Pa.s)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Diffusivité thermique (m ² .s ⁻¹)	β (K ⁻¹)
959	$47,9 \cdot 10^{-3}$	0,16	1460	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2.3: Propriétés thermiques et mécaniques de l'huile silicone sous pression atmosphérique à 20°C [140]

Compte tenu de la très faible concentration d'additifs (5 à 20 ppm), les propriétés thermiques et mécaniques des échantillons d'huile minérale additivée ont été considérées comme identiques à celles de l'huile minérale pure (Tableau 2.2).

On constate que les conductivités thermiques des trois liquides sont très proches (0,15 à 0,2 W.m⁻¹.K⁻¹). En revanche, les différences en termes de masse volumique (778 à 959 kg.m⁻³) et surtout de viscosité (0,9 à 47,9 mPa.s) sont plus importantes. La dynamique du transfert thermique par conduction dans ces substances, régie par la diffusivité thermique $D = \frac{\lambda}{\rho_m C_p}$, est comparable aux polymères solides (10⁻⁷ à 1,5·10⁻⁷ m².s⁻¹). On pourra donc s'attendre à des dynamiques des signaux de mesure comparables à celles observées dans les polymères isolants solides [143]. En revanche, des effets thermo-convectifs peuvent intervenir, notamment dans le cas des viscosités les plus faibles, et seront abordés au Chapitre 3.

2.4 Propriétés électriques

2.4.1 Mises en œuvre expérimentales

2.4.1.1 Spectroscopie diélectrique

2.4.1.1.1 Matériel utilisé. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de spectre *Solartron Analytical Modulab MTS* (Figure 2.2), qui permet de déterminer la permittivité complexe des matériaux dans une plage de fréquences allant de 10 μHz à 1 MHz. L'appareil est équipé d'un module "très faible courant", pouvant mesurer des valeurs jusqu'à 3 pA avec une résolution de 0,15 fA, et qui convient de ce fait aux faibles valeurs caractéristiques des diélectriques.

Les échantillons à caractériser sont placés dans une cellule *IRLAB CL-1*, conçue selon la norme CEI 60247 [144]. Les électrodes concentriques de cette cellule sont plongées dans le liquide (Figure 2.3) et reliées à des connecteurs BNC : l'un pour appliquer la tension et l'autre pour mesurer le courant. Ces dimensions de la cellule sont les suivantes [144, 145] :

- diamètre intérieur de l'électrode extérieure : 50,1 mm,
- diamètre extérieur de l'électrode intérieure : 42,7 mm,
- distance entre les électrodes cylindriques : 3,7 mm,
- hauteur d'électrode : 62,1 mm,
- volume de liquide : 200 cm³.



Figure 2.2: Spectroscopie diélectrique Solartron Analytical Modulab MTS couplé à une cellule de mesure type IRLAB CL-1

Les dimensions permettent d'avoir des courants supérieurs au pico-ampère même pour des matériaux avec des permittivités faibles. Pour des mesures à des températures différentes de la température ambiante, la cellule est plongée dans une cuve thermostatée remplie d'un liquide à la température souhaitée. La température de l'échantillon est constamment contrôlée à l'aide d'une sonde introduite dans la cellule (Figure 2.3).

Une série de mesures à vide a été faite pour estimer les éventuels parasites et défauts du système de mesure. La documentation de la cellule indique une capacité à vide de 22,3 pF à 0,5 Hz [144]. Cette valeur a été vérifiée à 3 températures (Figure 2.4). L'écart entre les valeurs mesurées aux différentes températures est de 0,1% à 0,5 Hz. Pour de telles valeurs de capacités, nous nous situons dans la gamme de mesure de l'appareil de 300 pA - 3 μ A dont la précision est de l'ordre de 0,25%. L'écart constaté est donc dans l'ordre de grandeur de l'imprécision de l'appareil de mesure ; la dispersion est suffisamment faible pour qu'il ne soit pas nécessaire d'appliquer de correction.

2.4.1.1.2 Protocole expérimental. La capacité complexe des matériaux a été mesurée sur une plage allant de 10 mHz à 100 kHz, avec 10 points par décade et une tension appliquée de 10 V_{RMS} . Ce niveau de tension a été choisie afin d'éviter l'injection de charges (voir Section 1.9.1.1 au Chapitre 1). La plage de température s'étale de 10°C à 50°C, avec un point environ tous les 10°C.

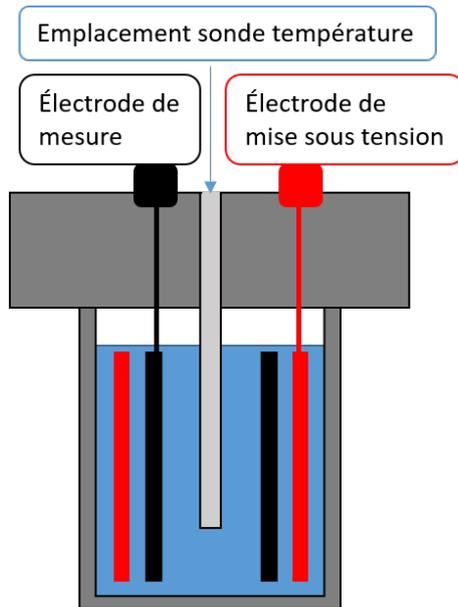


Figure 2.3: Schéma de la cellule de spectroscopie

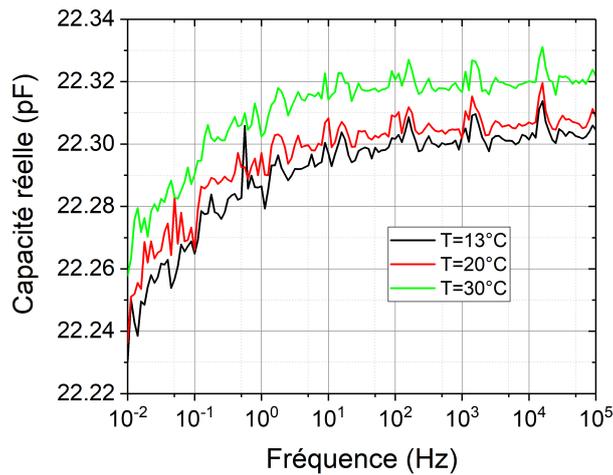


Figure 2.4: Spectre de la capacité réelle de la cellule de mesure à vide

Avant le début de chaque mesure, la cellule est nettoyée avec de l'heptane (hydrocarbure utilisé comme solvant, qui a la particularité de dissoudre les liquides huileux mais également suffisamment volatile pour s'évaporer à l'air libre). Une mesure de calibration de la capacité est alors systématiquement réalisée à vide. Afin d'éliminer toute trace d'impureté pouvant polluer le liquide à analyser, la cellule est remplie du liquide d'analyse "neuf" et vidée à deux reprises, avant d'être définitivement remplie pour les mesures.

2.4.1.1.3 Détermination des grandeurs diélectriques. Le spectroscope calcule, pour chaque fréquence, la capacité complexe de l'échantillon, à partir de mesures en amplitude et en phase de la tension et du courant afférents à l'échantillon. Les permittivités relatives

réelle et imaginaire du matériau placé dans la cellule valent alors, à la fréquence utilisée :

$$\begin{cases} \varepsilon'_r = \frac{C'}{C_0} \\ \varepsilon''_r = \frac{C''}{C_0} \end{cases} \quad (2.3)$$

où C' et C'' sont respectivement les capacités réelle et imaginaire du matériau et C_0 la capacité de la cellule à vide.

À partir des permittivités relatives réelle et imaginaire, le facteur de pertes est déterminé comme :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (2.4)$$

Les composantes réelle et imaginaire de la conductivité électrique du matériau peuvent se calculer à l'aide des expressions (1.50) et (1.51).

Dans les régions où le régime de conduction est fortement majoritaire (pente de $\log(\varepsilon''_r) = -1$ et ε'_r constant), on obtient la conductivité statique du matériau :

$$\sigma_{DC} = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'_r \tan\delta = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_r \quad (2.5)$$

2.4.1.2 Mesures ECT

Afin d'estimer la densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd} et le coefficient de réaction K_f pour les différents liquides au contact d'acier inoxydable nécessaires aux simulations numériques, nous avons réalisé des mesures de courant d'écoulement. Le modèle des faibles densités volumiques de charges dans la DCE [88] a été considérée dans tout le volume liquide.

2.4.1.2.1 Matériel utilisé. Le dispositif expérimental est illustré par la Figure 2.5. Le liquide à analyser est stocké dans une bouteille en verre (2) et pressurisé par de l'azote gazeux (1) afin de limiter toute pollution du fluide notamment par de l'humidité. La pression d'azote contrôlée par le manomètre permet de produire l'écoulement du liquide via la tuyauterie (3) dans un capillaire en acier inoxydable 316 L (4) avant de tomber dans un bûcher métallique (5). Celui-ci est isolé de la terre par une plaque en PTFE (6). Il est connecté à un pico-ampèremètre Keithley 610C (7) qui permet de mesurer le courant d'écoulement associé aux charges de la DCE produites à l'interface liquide/capillaire inox. Le bûcher est maintenu partiellement rempli du liquide pour amortir le jet de liquide et limiter tout bruits électriques associés. Il est également intégré dans une cage de Faraday (8) reliée à la terre afin de préserver la mesure de toutes les perturbations électromagnétiques extérieures. L'ensemble des éléments de la tuyauterie, capillaire compris, sont également connectés à la terre. Le rapport des sections de passage entre la tuyauterie amont et le capillaire (d'au moins 100), permet de considérer que la vitesse d'écoulement en amont du capillaire est quasiment-nulle. Ainsi, les charges électriques développées par les interfaces amonts au tube inox, ne sont pas transportées par l'écoulement et ne contribuent donc pas au courant d'écoulement mesuré.

En fonction de la pression de gaz imposée, une calibration du débit de liquide est réalisée en utilisant une balance de précision positionnée sous le bûcher. Selon le principe d'une mesure à double pesée sur un temps δt , le débit massique (\dot{m}) est alors donné par : $\dot{m} = m_{fluide}/\Delta t$ où m_{fluide} est la masse de fluide s'écoulant dans le bûcher sur un temps δt .

La vitesse moyenne du fluide V_m est alors calculée par l'équation :

$$V_m = \frac{\dot{m}}{S\rho_m} \quad (2.6)$$

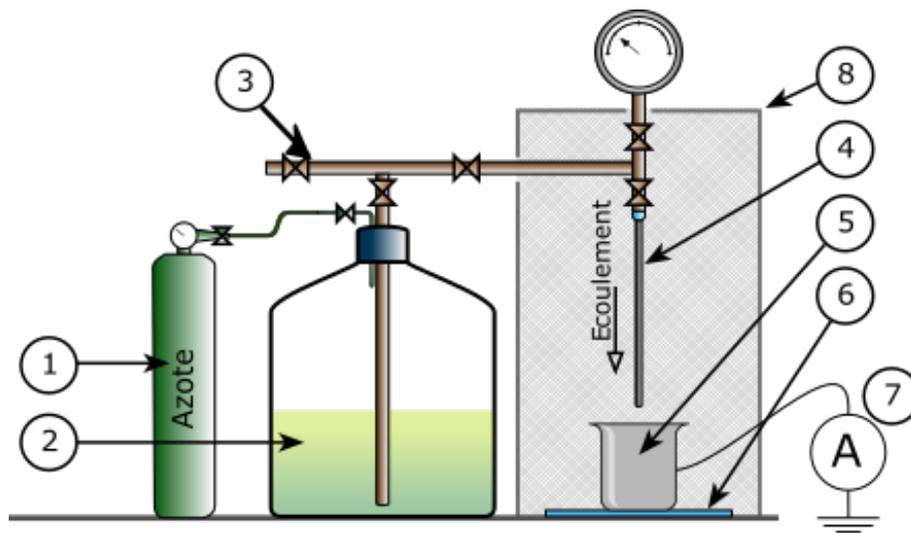


Figure 2.5: Schéma du banc pour la mesure de courant d'écoulement : (1) azote gazeux, (2) réservoir amont de liquide d'analyse, (3) tuyauterie, (4) capillaire, (5) bécher en inox, (6) plaque isolante en PTFE, (7) pico-ampèremètre Keithley 610C, (8) cage de Faraday

avec la section S du capillaire et par la masse volumique ρ_m du liquide.

La vitesse du liquide est contrôlée par trois paramètres : le diamètre du capillaire, la viscosité du liquide et la pression d'azote. Cette dernière ne peut pas excéder 1,5 bar, soit la pression maximale que peuvent supporter les bouteilles de liquide.

2.4.1.2.2 Protocole expérimental. La DCE étant particulièrement sensible au maintien de la pureté du liquide, un protocole systématique est appliqué. Préalablement, le dispositif est nettoyé avec de l'heptane, puis séché avec de l'azote gazeux. Il est par la suite rincé avec le liquide d'analyse en circulation pendant quelques minutes, vidangé de nouveau pour être rempli définitivement de liquide neuf. Le dispositif est alors laissé au repos pendant une nuit afin que les interactions entre le solide et le liquide se stabilisent. Avant tout essai, une première purge du capillaire est effectuée. Sans écoulement, une mesure du courant à vide est initiée, cette valeur très proche du zéro sert de référence à la mesure. L'écoulement est alors provoqué par une pression d'azote stabilisée. Le courant d'écoulement croît en valeur absolue jusqu'à se stabiliser. Dès lors, la pression d'azote est relâchée par une purge, l'écoulement s'arrête rapidement et le courant d'écoulement retombe à sa valeur initiale. Dans le cas particulier où les forces de capillarité, qui dépendent de la nature du fluide, de la nature de la paroi et du diamètre du capillaire, ne sont pas suffisantes pour maintenir le capillaire rempli (en particulier pour le cyclohexane), les essais successifs sont enchaînés le plus rapidement possible.

2.4.1.2.3 Détermination des caractéristiques de la DCE. La relation qui lie le courant d'écoulement, que l'on mesure, à la densité volumique de charge à la paroi et au coefficient de réaction chimique, est fonction du débit volumique de liquide. Le système utilisé ici est réglé en pression d'azote gazeux ; il est donc nécessaire de réaliser une campagne de mesures de débit en fonction de la pression d'azote, et ce pour chaque liquide.

Lorsque le temps de formation de la DCE est plus faible que les temps de séjours dans la conduite, la couche diffuse est seulement partiellement développée. Ce comportement

est caractérisé par un courant d'écoulement en fonction du temps qui passe en général en valeur absolue par un maximum avant de se stabiliser autour d'une valeur seuil (Figure 2.6). Cette valeur stabilisée augmente avec la vitesse d'écoulement selon une croissance de type exponentielle donnée par l'équation (1.54). Pour déterminer la densité de charge à la paroi ρ_{wd} , il convient de réaliser plusieurs mesures, à des vitesses d'écoulement différentes, et de procéder à un ajustement de courbe de type $f(V_m) = aV_m(1 - \exp(-b/V_m))$, conformément à l'équation (1.54), où V_m est la vitesse. Ici, $a = \rho_{wd}A$ et $b = B/(K_f\tau_c)$, où A et B sont les paramètres définis à l'équation (1.54) et $\tau_c = L/V_m$. Le paramètre a permet de calculer ρ_{wd} :

$$\rho_{wd} = \frac{a}{8\pi\delta_0^2} \frac{I_0(R/\delta_0)}{I_2(R/\delta_0)} \quad (2.7)$$

et le paramètre b permet d'obtenir K_f :

$$K_f = \frac{b4\pi\delta_0^2}{RL} \frac{I_2(R/\delta_0)}{I_0(R/\delta_0)} \quad (2.8)$$

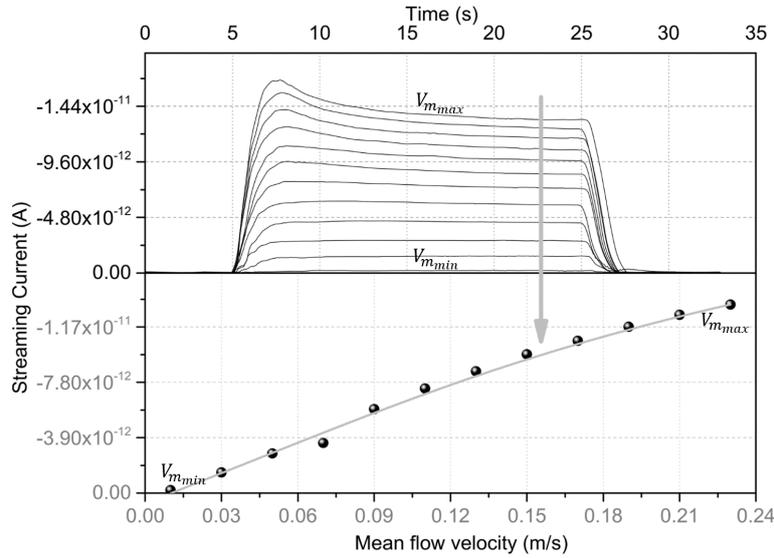


Figure 2.6: Résultats expérimentaux concernant l'écoulement d'une DCE partiellement développée sur une interface kérosène/acier inoxydable dans une conduite de 30 mm de long. Les valeurs asymptotiques des courants du graphique supérieur sont tracées en fonction la vitesse V_m correspondante sur le graphique inférieur [146]

Si la DCE est totalement développée, le courant d'écoulement mesuré est indépendant du temps. Il est alors directement proportionnel à la vitesse du fluide équation (1.56). La pente de la droite est directement dépendant de ρ_{wd} qui peut être alors estimé par interpolation. La solution est unique, mais par contre la dynamique de réaction chimique K_f ne peut être estimée. La Figure 2.7 présente une évolution du courant d'écoulement pour une DCE totalement développée. Le calcul reste le même que pour une DCE partiellement développée, mais le paramètre a est directement connu : $a = I_{SS}/V_m$.

Ces relations mathématiques reposent sur l'hypothèse des faibles densités volumiques de charge de la DCE dans tout le volume du liquide. Cette hypothèse, très forte, est possiblement incorrecte, mais nous assumons cette approximation.

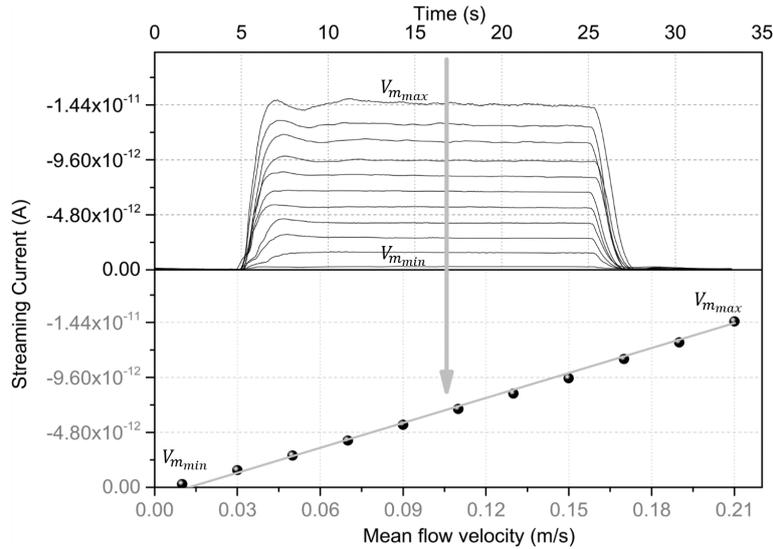


Figure 2.7: Résultats expérimentaux concernant l'écoulement d'une DCE totalement développée sur une interface kérosène/acier inoxydable dans une conduite de 890 mm de long. Les valeurs asymptotiques des courants du graphique supérieur sont tracées en fonction la vitesse V_m correspondante sur le graphique inférieur [146]

2.4.2 Résultats expérimentaux

2.4.2.1 Cyclohexane liquide

La Figure 2.8 présente les variations de la capacité et du facteur de pertes d'un échantillon de cyclohexane liquide avec la fréquence pour plusieurs températures.

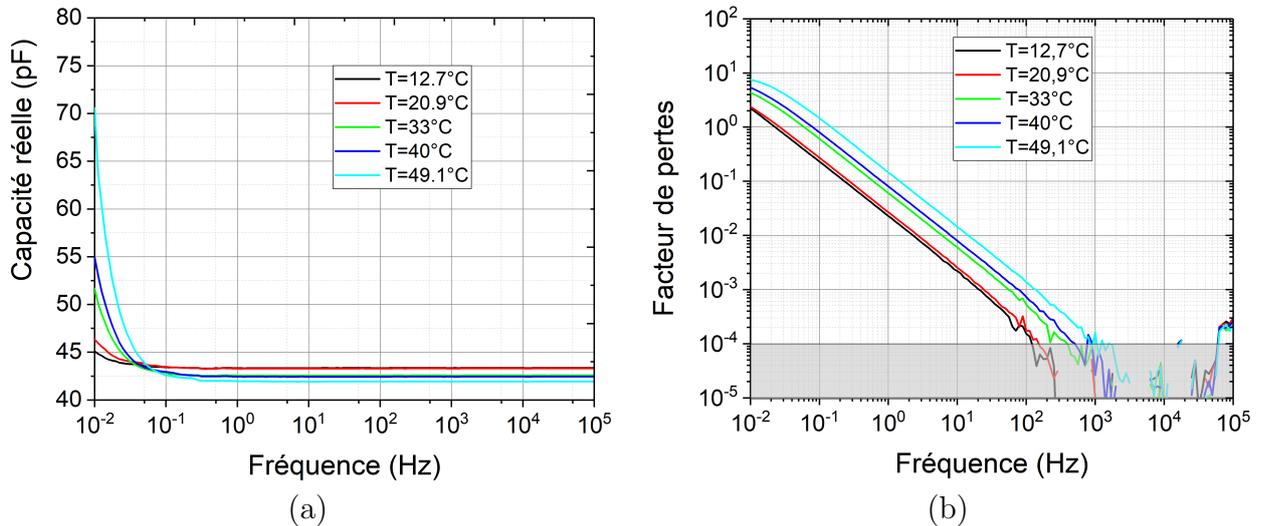


Figure 2.8: Spectres de la capacité réelle (a) et du facteur de pertes (b) du cyclohexane mesurés à plusieurs températures

Les spectres de permittivité réelle et imaginaire obtenus à partir de ces données sont tracés dans la Figure 2.9. Dans le domaine des fréquences moyennes à hautes (à savoir, au-delà de 1 Hz), la constante diélectrique du cyclohexane varie très peu avec la fréquence ($\epsilon_r \approx 1,9$). Selon la littérature [16, 147, 148, 149], les variations de ϵ'_r dans ce domaine sont

vraisemblablement à relier à la diminution de la densité du liquide et à l'intervention de mécanismes complexes susceptibles de faire diminuer la polarisabilité avec la température [16, 149]. Dans le domaine des fréquences basses ($f < 1$ Hz), la permittivité réelle augmente fortement avec la diminution de la fréquence, pouvant atteindre des valeurs supérieures à 3 lorsque la température dépasse 40°C. La partie imaginaire de la permittivité montre, quant à elle, une diminution monotone avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 1 kHz. Entre 1 kHz et 50 kHz, elle est si faible que les limites de l'appareil de mesure sont atteintes, et les valeurs ne peuvent pas être exploitées. Les zones correspondant aux limites de mesure de l'appareil sont indiquées en gris sur les différents spectres.

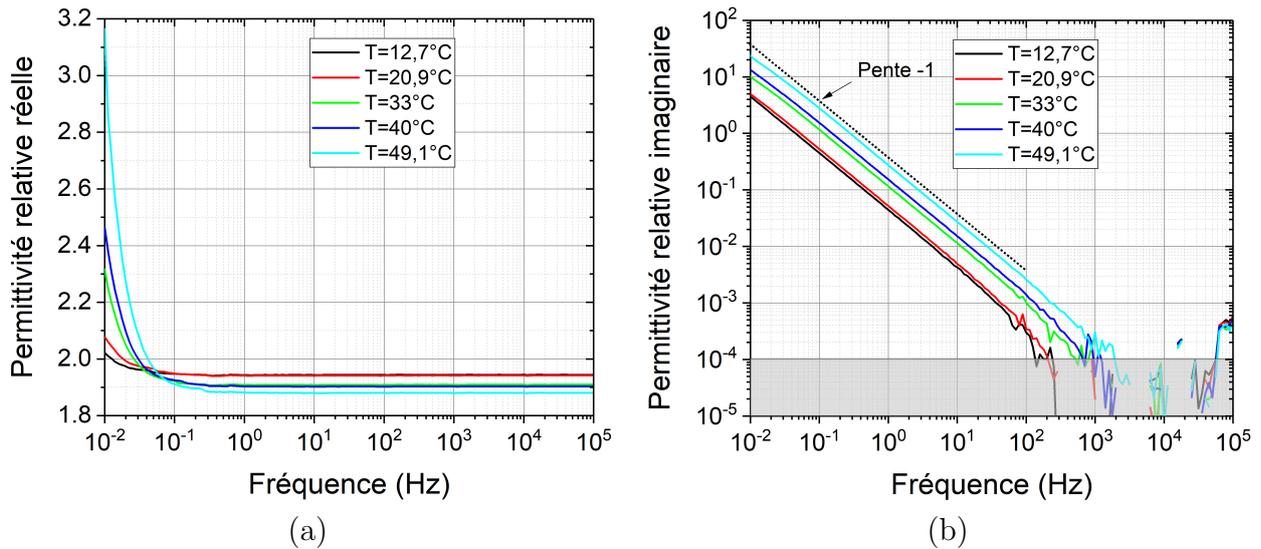


Figure 2.9: Spectres des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité relative du cyclohexane mesurés à plusieurs températures

Pour l'ensemble des spectres, la variation de ε_r'' avec la fréquence en dessous de 1 kHz se traduit, en coordonnées log-log, par une droite de pente -1, caractéristique d'un mécanisme de conduction.

Corroborée à une valeur de ε_r' constante jusqu'à des valeurs de la fréquence de 0,02 Hz à 0,5 Hz, cette variation met en évidence un mécanisme de conduction majoritaire dans une plage de fréquences comprises entre 0,5 Hz et 1 kHz, quelle que soit la température étudiée. En-dessous de 0,5 Hz, la permittivité réelle augmente d'autant plus que la température augmente, sans pour autant que la valeur de la pente de $\varepsilon_r''(f)$ change. On observe ici un comportement classique de polarisation d'électrodes : au fur et à mesure que la fréquence diminue, la durée pendant laquelle les porteurs se déplacent dans le même sens augmente, et ils s'approchent donc de plus en plus de l'électrode opposée pendant une demi-période. Lorsque la fréquence descend en-dessous d'un certain seuil, les porteurs de charge ont le temps, pendant la demi-période correspondante, d'atteindre l'électrode opposée ; pour des fréquences en-dessous de ce seuil, ils s'accumulent aux électrodes, ce qui fait augmenter la permittivité. Ce phénomène est favorisé par l'augmentation de la température, car la mobilité des ions du liquide (qui sont ici les principaux porteurs de charge) est d'autant plus importante que la température augmente ; ils peuvent donc migrer plus facilement aux interfaces pour s'y accumuler.

Les valeurs de la fréquence à partir desquelles la polarisation d'électrode commence à s'établir donnent la possibilité d'estimer les temps de transit des ions, leurs mobilités et les coefficients de diffusion. Ainsi, sous un champ sinusoïdal uniforme, le temps de transit t_t

vaut [81] :

$$t_t = \sqrt{\frac{\sqrt{2}d^2}{\mu_{ion}\omega U_{eff}}} \quad (2.9)$$

avec d la distance inter-électrodes, μ_{ion} la mobilité des ions et U_{eff} la valeur efficace de la tension appliquée.

Si T_u est la période de la tension, tant que $t_t \geq \frac{T_u}{2} = \pi/\omega$, on demeure dans le régime ohmique. Le régime ohmique est donc présent tant que :

$$\sqrt{\frac{\sqrt{2}d^2}{\mu_{ion}2\pi f U_{eff}}} \geq \frac{\pi}{2\pi f} \quad (2.10)$$

ce qui donne pour la fréquence seuil f_{seuil} qui vérifie l'égalité, et en-dessous de laquelle la polarisation d'électrode s'établit :

$$f_{seuil} = \frac{\mu_{ion}U_{eff}\pi}{2\sqrt{2}d^2} \quad (2.11)$$

ou alors :

$$\mu_{ion} = \frac{2\sqrt{2}d^2 f_{seuil}}{U_{eff}\pi} \quad (2.12)$$

D'autre part, le coefficient de diffusion D_0 vaut (équation (1.25)) :

$$D_0 = \frac{kT\mu_{ion}}{e_0} \quad (2.13)$$

Avec $d = 3,7$ mm (distance inter-électrodes dans la cellule), $U_{eff} = 10$ V_{RMS} (tension appliquée au liquide) et en considérant que les effets de la polarisation d'électrode se font sentir dès que ε'_r a augmenté de 1% par rapport à sa valeur plateau, on obtient les valeurs de mobilités données dans le Tableau 2.4. En fonction de la température, en coordonnées Arrhénius (Figure 2.10) la mobilité ionique diminue sensiblement linéairement avec l'inverse de la température.

Température (°C)	f_{seuil} (mHz)	μ_{ion} (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	D_0 (m ² .s ⁻¹)
12,7	30	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$9,1 \cdot 10^{-10}$
20,9	50	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
33	70	$8,6 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
40	120	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-9}$
49,1	160	$2 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-9}$

Tableau 2.4: Grandeurs liés aux mouvements ioniques dans le cyclohexane liquide à plusieurs températures

Concernant la variation de la mobilité des porteurs avec la température, on obtient une énergie d'activation $E_a = 0,16$ eV, de l'ordre de celles habituellement observées dans les liquides [16, 150].

La Figure 2.11 présente les spectres des conductivités réelle σ' et imaginaire σ'' déterminées à partir de ε'_r et ε''_r avec les relations (1.50) et (1.51). Pour des températures inférieures à 21°C, on observe un large plateau, allant de 10⁻² Hz à 1 kHz, où la conductivité réelle σ'

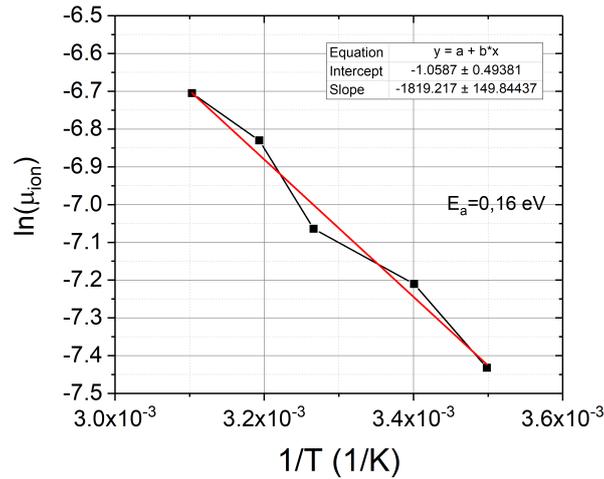


Figure 2.10: Variation de la mobilité ionique du cyclohexane avec la température en coordonnées Arrhénius

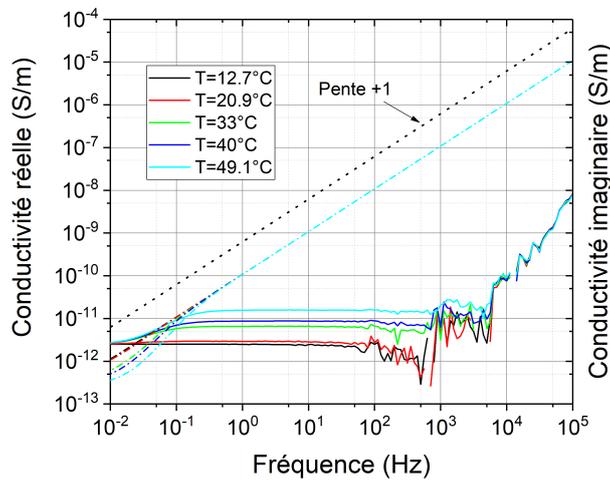


Figure 2.11: Spectres des parties réelle (en trait plein) et imaginaire (en pointillé) de la conductivité électrique du cyclohexane à plusieurs températures

est constante. Pour des températures plus élevées, ce plateau se déplace vers des fréquences plus hautes (10^{-1} Hz à 70 kHz). Ces plateaux où la conductivité réelle ne varie pas avec la fréquence définissent la valeur "statique" de la conductivité, où la conductivité en courant continu σ_{DC} [3, 81]. On obtient ainsi les valeurs de σ_{DC} recensées dans le Tableau 2.5 et reportées dans la Figure 2.12 (a). Après le plateau, la conductivité σ' augmente avec la fréquence en suivant une droite de pente +1 en coordonnées log-log, ce qui correspond à une loi de type [3] :

$$\sigma' = \sigma_{DC} + A(T) \cdot (2\pi f)^n \quad (2.14)$$

avec dans notre cas, $n=1$; le deuxième terme correspond donc à la conductivité en courant alternatif $\sigma_{AC} = A(T) \cdot (2\pi f)^n$ selon la définition de Kremer et Schönhals [3]. La conductivité σ'' est, quant à elle, croissante avec une pente de +1 dans le domaine des fréquences correspondant à la zone du plateau de σ' et au-delà, tel qu'on pouvait s'y attendre, compte tenu de l'absence de relaxations diélectriques dans ce domaine ($\epsilon'_r = \text{constante}$). Les diminu-

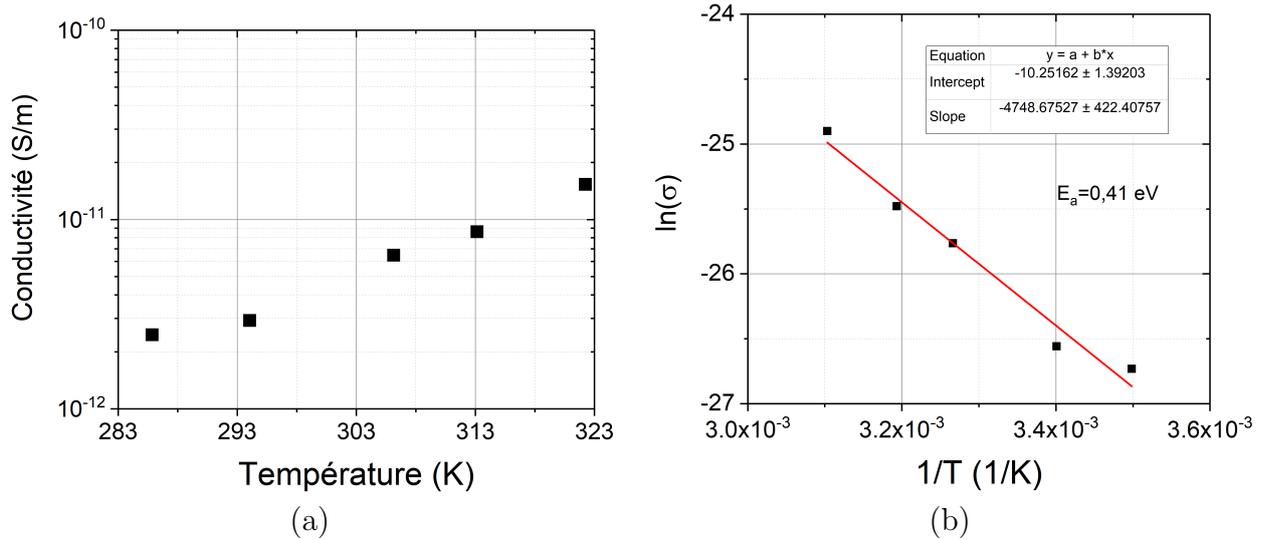


Figure 2.12: Variation de la conductivité statique du cyclohexane avec la température en coordonnées cartésiennes (a) et Arrhénius (b) (valeurs mesurées à 10 Hz)

tions de σ' observées en dessous de 0,1 Hz correspondent à l'établissement de la polarisation d'électrodes, qui fait diminuer artificiellement la valeur de la conductivité en raison de la baisse du nombre de porteurs de charge dans le liquide, suite au blocage d'un nombre croissant de ces porteurs aux électrodes. Une variation de la pente de la conductivité imaginaire apparaît dans la même région, telle qu'on pouvait s'y attendre en raison du mécanisme de polarisation [81].

En utilisant les valeurs de conductivité statique et le coefficient de diffusion moyen des ions à température ambiante, l'épaisseur de couche diffuse peut être calculée à l'aide de l'expression (1.24), et nous obtenons $\delta_{0C_6H_{12}} = 95,8 \mu\text{m}$. Les valeurs d'épaisseurs de couche diffuse en fonction des différentes températures sont recensées dans le Tableau 2.5. Cette grandeur reste sensiblement constante en fonction de la température.

Température (°C)	σ_{DC} (S.m ⁻¹)	ϵ_r	δ_0 (μm)
12,7	$2,46 \cdot 10^{-12}$	1,94	80
20,9	$2,92 \cdot 10^{-12}$	1,94	96
33	$6,48 \cdot 10^{-12}$	1,91	77
40	$8,61 \cdot 10^{-12}$	1,90	88
49,1	$1,53 \cdot 10^{-11}$	1,88	77

Tableau 2.5: Conductivités statiques, constantes diélectriques et longueurs de Debye du cyclohexane liquide à plusieurs températures

Le tracé en coordonnées d'Arrhénius ($\ln(\sigma_{DC}) = f(1/T)$) de la Figure 2.12 (b) montre une droite de pente $-E_a/k = -4748$, ce qui correspond à une énergie d'activation $E_a = 0,41 \text{ eV}$, correspondant aux ordres de grandeurs attendus pour un phénomène de conduction.

Il est par ailleurs intéressant de voir si l'augmentation observée de la conductivité avec la température est plutôt due à la diminution de la viscosité ou à l'augmentation de la densité de porteurs. Dans le premier cas, la variation de $\sigma_{DC}(T)$ devrait être comparable à celle de $1/\mu_{dyn}(T)$. La Figure 2.13 (a) montre que la variation de l'inverse de la viscosité (pente) est bien plus faible que celle de la conductivité (Figure 2.12). L'augmentation de la conductivité avec la température n'est donc pas régie par la variation de la viscosité.

Comme la variation de la conductivité dépasse largement celle de $1/\mu_{dyn}$, elle ne peut être uniquement liée à celle-ci. On s'intéresse donc à l'augmentation de la densité de porteurs avec la température. La dépendance de la conductivité avec la densité de porteurs peut être estimée selon [16] : puisque la conductivité est proportionnelle au produit de la mobilité des ions μ_{ion} et de la densité d'ions n_i , et que la mobilité est inversement proportionnelle à la viscosité μ_{dyn} , la densité de porteurs est proportionnelle au produit $\sigma_{DC}\mu_{dyn}$.

En représentant le produit $\sigma_{DC}\mu_{dyn} = f(1/T)$, on peut avoir un aperçu sur l'augmentation de la densité de porteurs sous l'effet de la température (Figure 2.13 (b)). Au vu du niveau de l'énergie d'activation, il semblerait que l'augmentation de la conductivité du cyclohexane avec la température soit un effet conjugué des mécanismes de génération des porteurs de charges et de la variation de la viscosité lorsque la température augmente.

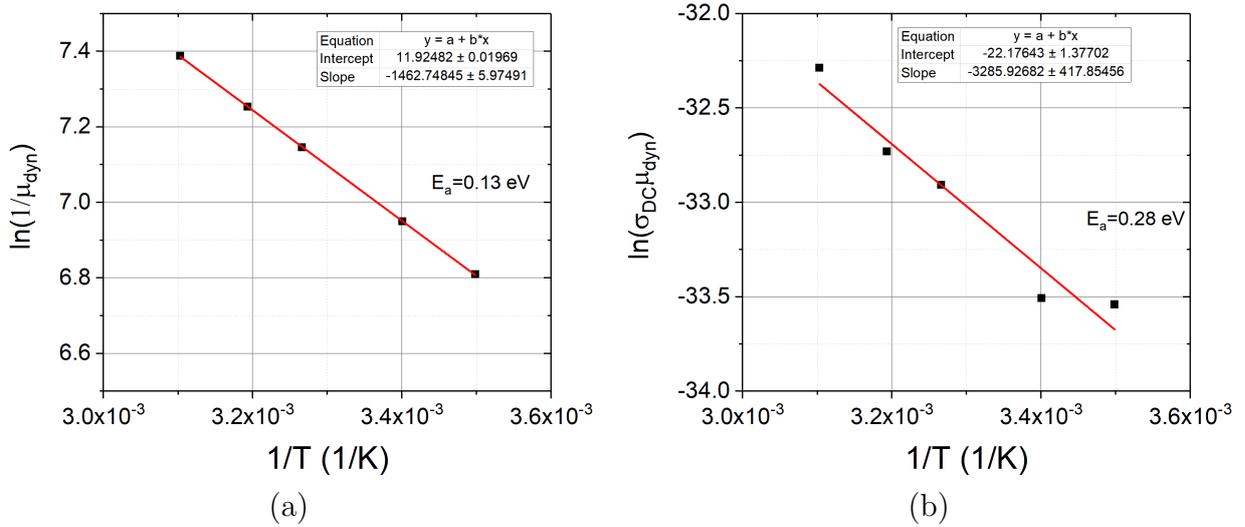


Figure 2.13: Variation de viscosité dynamique (a) et du produit de la conductivité avec la viscosité dynamique (b) du cyclohexane avec la température en coordonnées Arrhénius

Les mesures de courant d'écoulement ont été réalisées grâce au banc ECT présenté dans le paragraphe 2.4.1.2 avec un capillaire en acier inoxydable de rayon intérieur $R = 0,3$ mm et d'une longueur de 269 mm et une température de 20°C . La Figure 2.14 présente la calibration de la vitesse moyenne du fluide pour une pression d'azote à 20°C . Comme attendu, l'évolution est proportionnelle et par la méthode des moindres carrés une interpolation linéaire est estimée. Pour ces conditions expérimentales, le nombre de Reynolds, dont son expression est donnée par :

$$Re = \frac{V_m \times 2R \times \rho_m}{\mu_{dyn}} \quad (2.15)$$

avec V_m la vitesse moyenne de l'écoulement, $2R$ le diamètre du capillaire, ρ_m la masse volumique et μ_{dyn} la viscosité dynamique, est de 600. Il est inférieur à la limite critique des écoulements laminaires (2400).

Les mesures de courant d'écoulement ont été faites pour plusieurs vitesses de fluide dans le capillaire. La Figure 2.15 montre l'évolution temporelle des courants d'écoulement pour les différentes consignes de vitesse : le courant croît jusqu'à atteindre sa valeur finale dès que l'écoulement est établi, sans passer par un extremum lors de la mise en écoulement. Ce comportement du courant correspond à celui d'une DCE totalement développée. En fin de plateau, on observe un bruit de mesure : il provient de la manipulation des vannes pour arrêter l'écoulement de fluide.

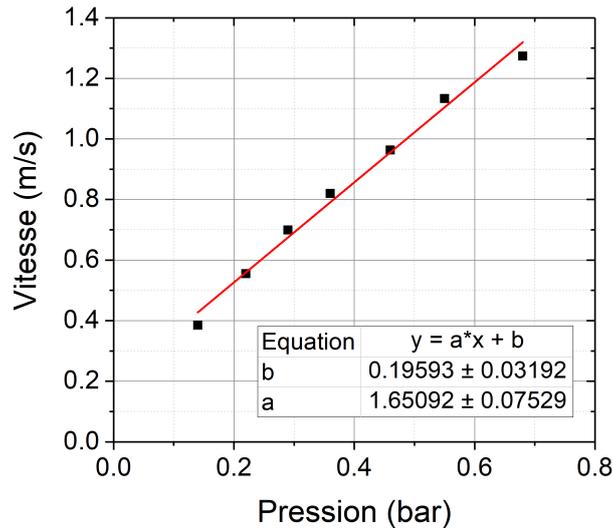


Figure 2.14: Courbe de calibration de la vitesse du cyclohexane dans le capillaire en fonction de la pression d'azote

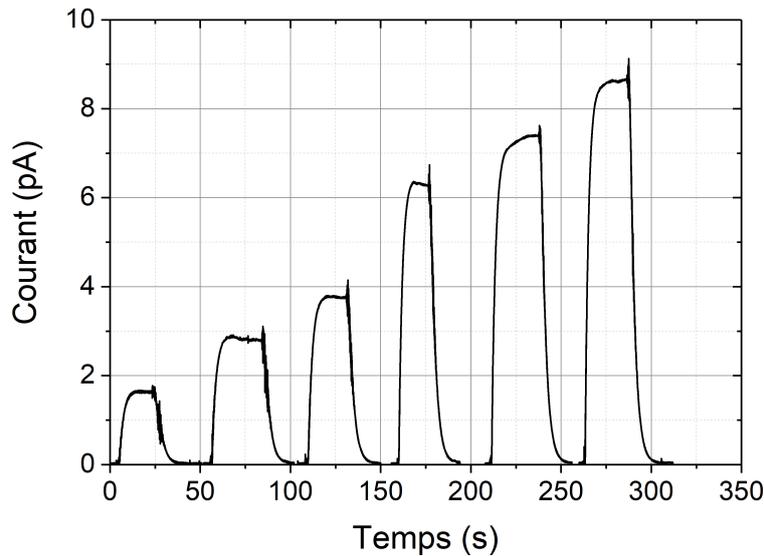


Figure 2.15: Courants d'écoulement pour du cyclohexane mesurés pour plusieurs vitesses, chaque créneau correspondant à une vitesse, à température ambiante

La courbe reliant la vitesse du cyclohexane dans le capillaire au courant d'écoulement mesuré est présentée en Figure 2.16. Le courant et la vitesse y sont proportionnels. Ce comportement confirme les observations faites sur la Figure 2.15 concernant l'état de développement de la DCE : nous sommes bien dans le cas d'une DCE totalement développée, comme nous l'avons évoqué au Chapitre 1.

Pour évaluer la densité volumique de charge à la paroi, les points de mesures ont été ajustés par une régression linéaire passant par 0. Le coefficient directeur de la droite de régression $a \approx 6,25 \cdot 10^{-12} \text{ A.s.m}^{-1}$ est intégré dans l'équation (2.7). La densité volumique de charge calculée vaut alors $\rho_{wd} \approx 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ C.m}^{-3}$.

Pour représenter le profil de charges, nous avons considéré un cas de plaques parallèles, qui sera représentatif du futur montage expérimental. Les plaques sont distantes de 3 mm l'une

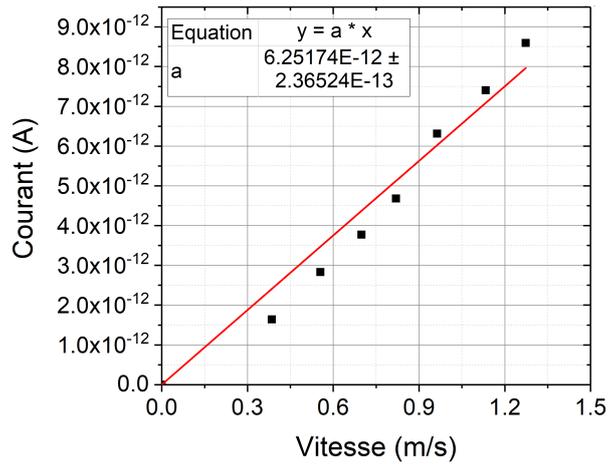


Figure 2.16: Évolution du courant d'écoulement dans le cyclohexane en fonction de la vitesse à température ambiante

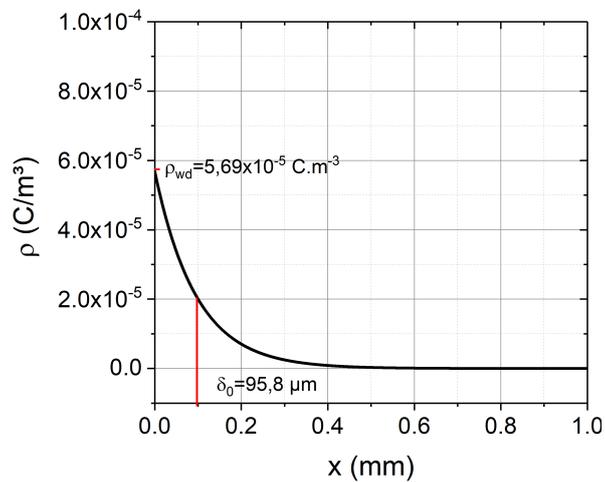


Figure 2.17: Profil de densité de charge d'espace pour un couple cyclohexane/acier inoxydable dans le cas d'une configuration de plaques parallèles distantes de 3 mm

de l'autre, pour que les DCE n'interagissent pas entre elles (un seul profil est présenté pour des soucis de lisibilité). Le profil obtenu avec ces résultats pour un couple cyclohexane/acier inoxydable à température ambiante est représenté en Figure 2.17. En intégrant ce profil sur 1 mm en direction du volume du liquide (soit bien plus que nécessaire pour que le profil de charge ait atteint une valeur nulle), on obtient une densité totale de charge par unité de surface dans la couche diffuse d'environ $5,4 \cdot 10^{-9} \text{ C.m}^{-2}$, qui sera comparée avec les valeurs obtenues sur les huiles.

2.4.2.2 Cyclohexane solidifié

Les spectres représentés dans les Figures 2.18, 2.19 et 2.20 ont été obtenus sur du cyclohexane solidifié dans la cellule de mesure. Pour cela, le bain thermostaté a été refroidi dans un premier temps à -10°C , puis la cellule a été insérée dans le bain et la température de la cellule a été suivie jusqu'à ce que le matériau soit à la température désirée. Après un temps d'attente de 30 minutes, la première mesure a été réalisée. Le même protocole a été

suivi pour les autres températures, sans toutefois ressortir à chaque fois la cellule du bain thermostaté.

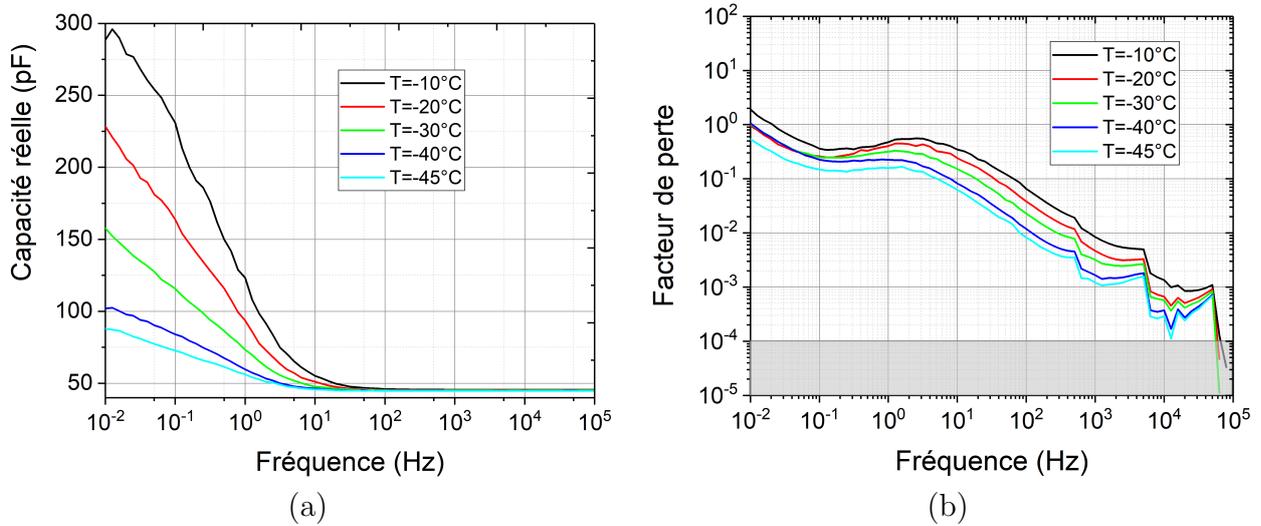


Figure 2.18: Spectres de la capacité réelle (a) et du facteur de perte (b) du cyclohexane à l'état solide mesurés à plusieurs températures

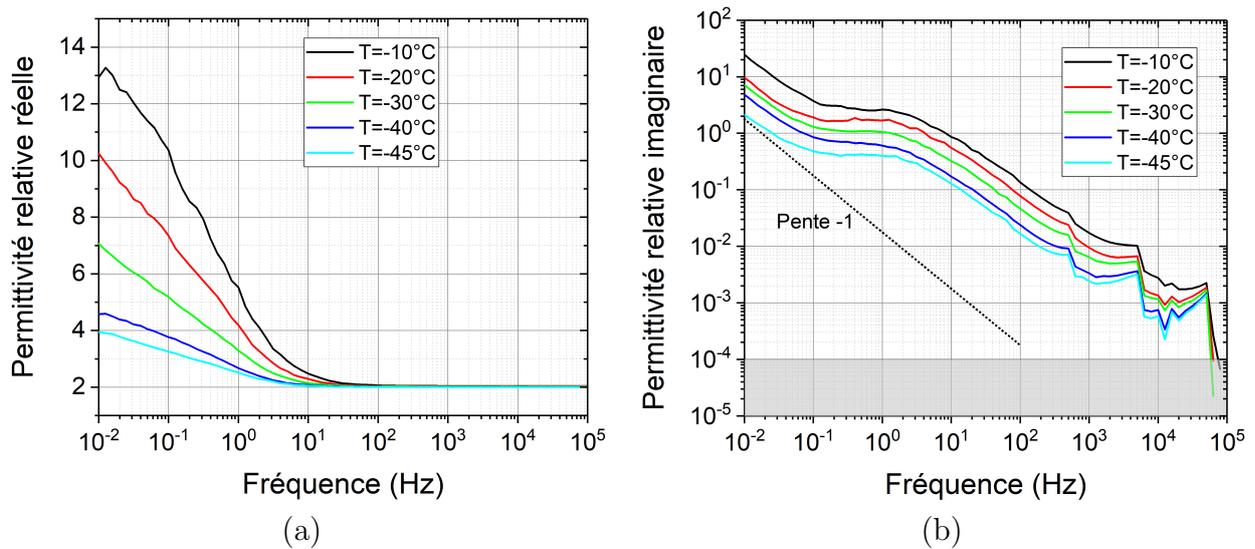


Figure 2.19: Spectres des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité relative du cyclohexane à l'état solide à plusieurs températures

Ces résultats sont très différents de ceux à l'état liquide. Les spectres font en effet ressortir une relaxation autour de 1 Hz suivie d'une polarisation par charges d'espace et/ou d'électrodes. Dans le domaine des fréquences basses, la permittivité est bien supérieure aux valeurs observées à l'état liquide (4 à 13 contre 2 à 3), et diminue avec la température, ce qui indique un déplacement du pic de relaxation par charges d'espace vers les fréquences plus basses, comme on pouvait s'y attendre. Ce comportement est à relier aux changements structuraux du matériau. Cela est dû à sa solidification mais cela peut également avoir un lien avec la répartition des porteurs ioniques au moment de la solidification. Il s'agit d'un phénomène plutôt similaire à ceux qu'on peut rencontrer dans les polymères à l'état solide. Il est par ailleurs à noter que les courbes de conductivité (Figure 2.20) ne présentent pas

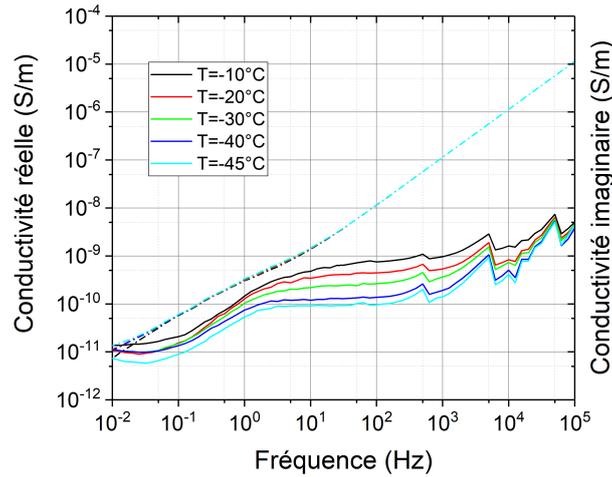


Figure 2.20: Spectres des parties réelle et imaginaire de la conductivité électrique du cyclohexane à l'état solide à plusieurs températures

de plateau et qu'elles ne permettent pas de déterminer la valeur de σ_{DC} à ces températures, qui est visiblement inférieure à 10^{-11} S.m⁻¹. L'obtention de cette propriété nécessiterait vraisemblablement de descendre à des fréquences en dessous de 10^{-2} Hz.

2.4.2.3 Huile minérale

Une comparaison des spectres de notre huile minérale (Figure 2.22) avec ceux du cyclohexane (Figure 2.19) montre que, si les valeurs de permittivité dans la zone des fréquences moyennes et hautes sont proches (environ 2,15 pour l'huile contre 1,95 pour le cyclohexane) et caractéristiques des liquides isolants non polaires (autour de 2), la variation de la permittivité avec la température dans le domaine des basses fréquences est beaucoup plus faible pour l'huile.

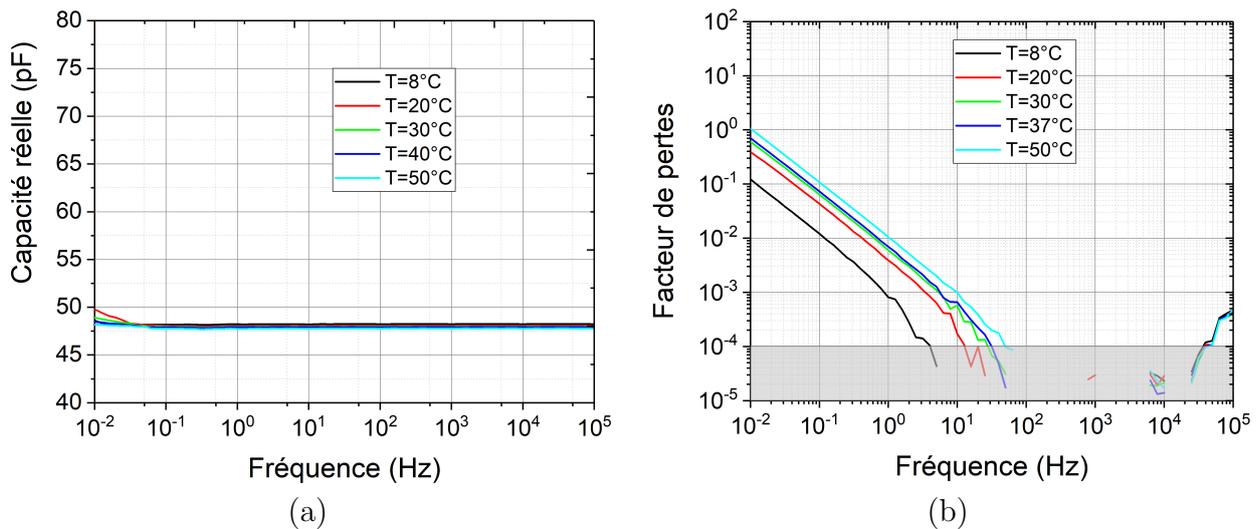


Figure 2.21: Spectre du module de la capacité (a) et du facteur de pertes (b) de l'huile minérale à plusieurs températures

L'apparition de la polarisation d'électrode est à peine visible sur les spectres (autour de 10 mHz). Ceci est en accord avec les données disponibles dans la littérature sur les

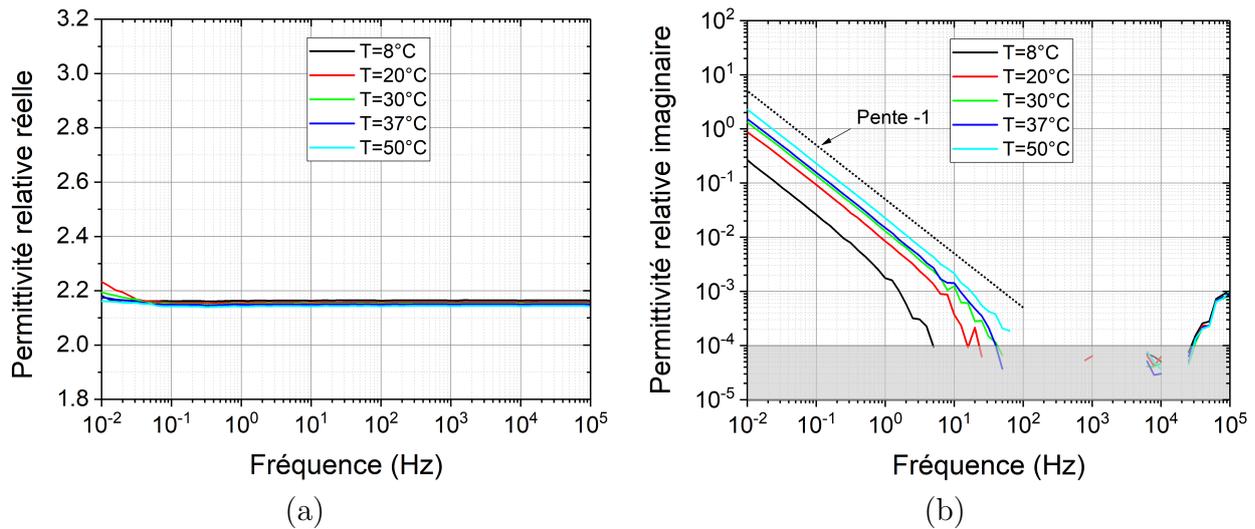


Figure 2.22: Spectre des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité de l'huile minérale à plusieurs températures

huiles de transformateur, qui indiquent des coefficients de diffusion de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à la température ambiante (exemple : $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [151]), correspondant à des temps de transit de l'ordre de plusieurs centaines de secondes et au-delà. La différence avec le cyclohexane est à relier à la viscosité (bien plus forte pour l'huile minérale que pour le cyclohexane, voir Tableaux 2.1 et 2.2) et aux mécanismes de génération des ions dans la DCE. Cette faible polarisation d'électrode dans la gamme de fréquence considérée rend difficile la détermination des mobilités ioniques et des coefficients de diffusion pour toutes les températures, car celle-ci semble débiter à l'extrémité du spectre étudié.

On observe un régime de conduction "pure" entre 0,1 Hz et 1 Hz, voire 10 Hz selon les températures. Ce régime prévaut probablement à des plus hautes fréquences, mais le facteur de pertes est si faible (Figure 2.21 (b)) que le spectroscope ne peut le déterminer correctement.

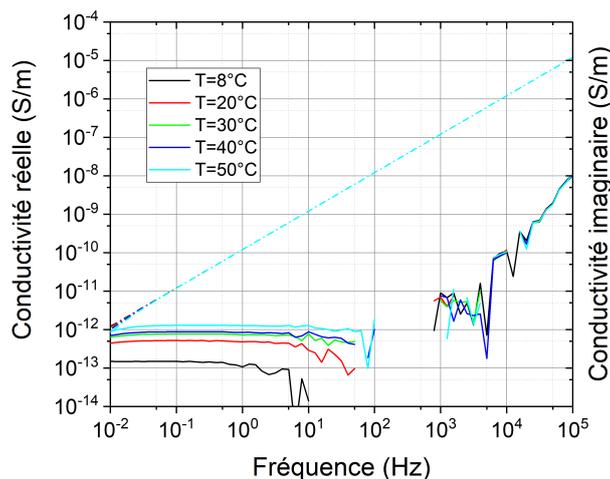


Figure 2.23: Spectres des parties réelle (en trait plein) et imaginaire (en pointillé) de la conductivité électrique de l'huile minérale à plusieurs températures

Les spectres des parties réelle et imaginaire de la conductivité de l'huile minérale sont re-

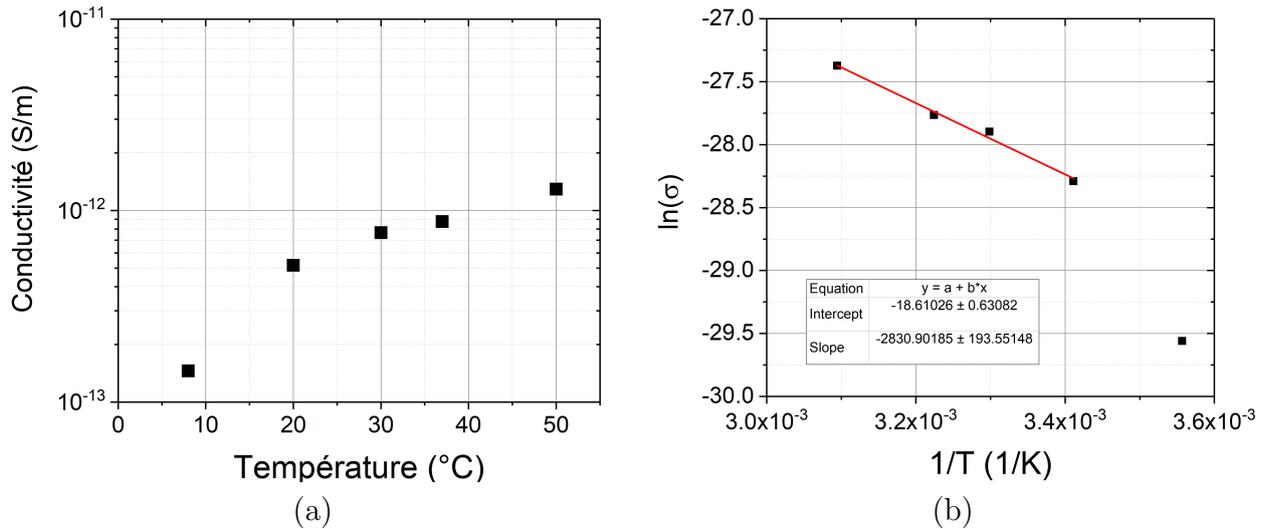


Figure 2.24: Variation de la conductivité l'huile minérale avec la température à 1 Hz avec la température en coordonnées cartésiennes (a) et Arrhénius (b)

présentés en Figure 2.23. Un plateau est bien identifié dans le domaine des fréquences basses, ce qui permet de déterminer σ_{DC} à toutes les températures. Les valeurs à 1 Hz sont reportées en Figure 2.24 pour y observer l'influence de la température. Au-dessus de l'ambiante, la variation de la conductivité suit une loi de variation exponentielle avec la température, avec une énergie d'activation de 0,24 eV, typique des huiles [15, 125]. La variation de la viscosité dynamique de cette huile montre, quant à elle, une énergie d'activation de 0,28 eV (selon les données de [152]), ce qui suggère que la variation de la viscosité est la cause prépondérante de la variation de la conductivité au-dessus de la température ambiante. Une baisse nette de la conductivité est observée à 8°C, indiquant que des mécanismes physiques liés à une diminution de la densité de porteurs jouent également un rôle important en-dessous de la température ambiante. L'étude sur cette représentation permet de déterminer une énergie d'activation de 0,24 eV, typique des huiles [15, 125].

À température ambiante et à 1 Hz, la permittivité relative de l'huile minérale vaut 2,16 et sa conductivité électrique $5,17 \cdot 10^{-13} \text{ S.m}^{-1}$. Alors que dans la littérature il est fait l'état d'un coefficient de diffusion moyen des ions pour l'huile minérale d'environ $D_0 = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [151], l'étude du spectre donne une fréquence seuil de 20 mHz à température ambiante, ce qui traduit une mobilité ionique de $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et un $D_0 = 6,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Avec ces caractéristiques, la longueur de Debye pour notre huile minérale vaut entre $30 \mu\text{m}$ et $152 \mu\text{m}$, selon la valeur de D_0 . Nous conserverons bien évidemment la valeur issue des résultats expérimentaux, à savoir $152 \mu\text{m}$.

Nous avons employé le même capillaire que celui utilisé pour les mesures de courant d'écoulement sur le cyclohexane, avec un diamètre $2R$ de 0,6 mm. Pour rester dans un régime laminaire dans ces conditions, nous avons déterminé la vitesse maximale de l'huile dans le capillaire pour un nombre de Reynolds de 2400 :

$$V_{m_{max}} \leq \frac{Re \times \mu_{dyn}}{\rho_m 2R} \leq \frac{2400 \times 17 \cdot 10^{-3}}{850 \times 6 \cdot 10^{-4}} \leq 80 \text{ m.s}^{-1} \quad (2.16)$$

L'évolution de la vitesse de l'huile dans le capillaire en fonction de la pression appliquée est montrée en Figure 2.25. Les vitesses obtenues, inférieures à $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ pour une pression d'azote de 1 bar, correspondent bien à un régime d'écoulement laminaire.

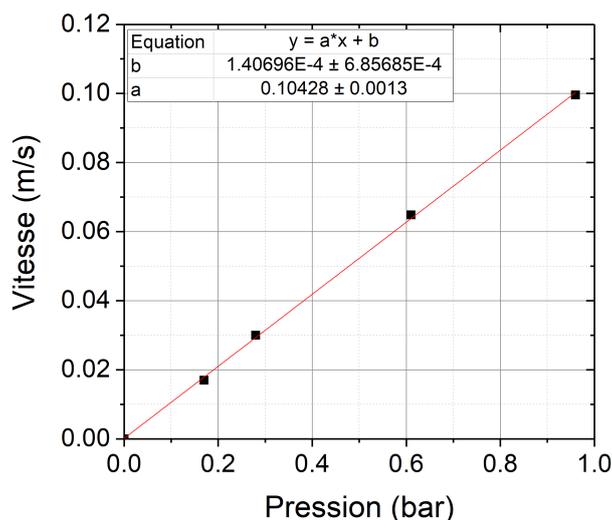


Figure 2.25: Courbe de calibration de la vitesse de l'huile minérale dans le capillaire en fonction de la pression d'azote

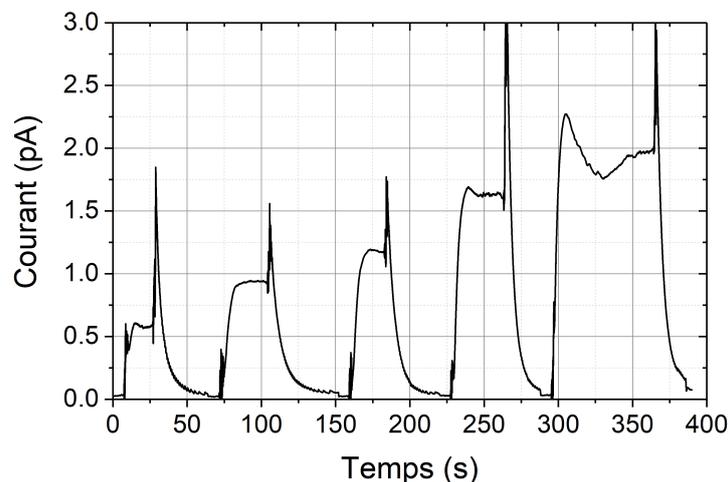


Figure 2.26: Courants d'écoulement mesurés sur l'huile minérale à plusieurs vitesses. Chaque créneau correspond à une vitesse, à température ambiante

Les courants d'écoulement mesurés sur l'huile minérale sont reportés en Figure 2.26. Le bruit observé aux moments où les vannes sont manipulées pour la mise en écoulement et lors de l'arrêt ne gêne en rien à la détermination de la valeur du courant d'écoulement. Lorsque la vitesse devient importante, le comportement du courant mesuré tend vers celui d'une DCE partiellement développée : en effet, le courant passe par un pic après l'ouverture des vannes, pour ensuite diminuer et atteindre une valeur limite correspondant au courant d'écoulement. Sans considération de la dynamique des réactions chimiques à l'origine de la formation de la DCE pour les interface cyclohexane/acier et huile minérale/acier, au regard des seules constantes de temps de relaxation, ce résultat est plutôt cohérent. L'huile minérale étant plus isolant que le cyclohexane avec une permittivité relative semblable, présente une constante de temps diélectrique est plus importante 36,97 s que celle du cyclohexane 5,97 s.

Contrairement au cyclohexane, pour lequel nous avons considéré une DCE totalement développée, nous devons prendre en compte l'équation exponentielle $f(x) = ax(1 - \exp(-b/x))$

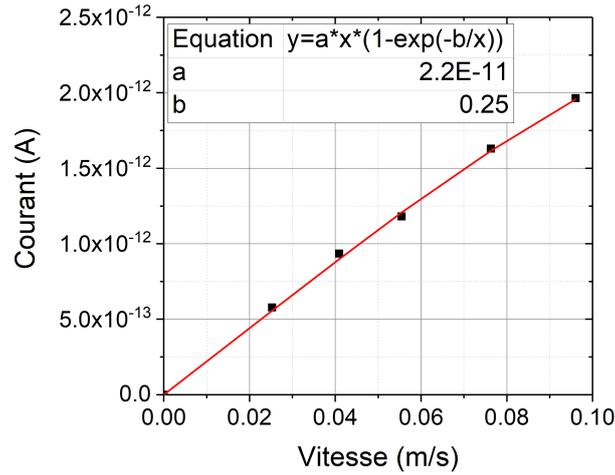


Figure 2.27: Évolution du courant d'écoulement pour de l'huile minérale en fonction de la vitesse à température ambiante

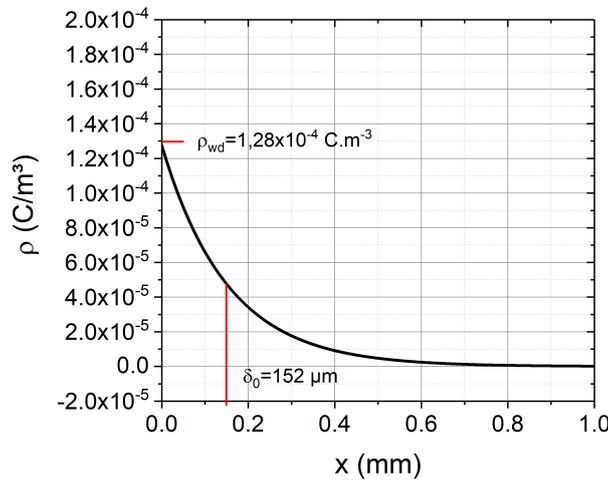


Figure 2.28: Profil de densité de charge d'espace pour un couple huile minérale/acier inoxydable dans le cas d'une configuration de plaques parallèles distantes de 3 mm

pour ajuster la courbe expérimentale en Figure 2.27. Le paramètre a permet de calculer une densité volumique de charge à la paroi $\rho_{wd} \approx 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ C.m}^{-3}$ pour ce couple huile minérale/acier inoxydable.

Un profil de charge pour une interface huile minérale/acier inoxydable calculé en configuration plane avec les valeurs déterminées expérimentalement à température ambiante est représenté en Figure 2.28. Ici, la densité totale de charge par unité de surface dans la couche diffuse est de $1,9 \cdot 10^{-8} \text{ C.m}^{-2}$, soit une quantité environ 4 fois plus importante que pour le cyclohexane. Le coefficient de réaction $K_f = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ a été calculé avec l'équation (2.8) et le coefficient b de la Figure 2.16.

2.4.2.4 Huiles minérales additivées

Les Figures 2.29 et 2.30 illustrent les spectres de la capacité, du facteur de pertes et des permittivités réelles et imaginaires pour les huiles additivées à température ambiante. Globalement, en ajoutant de l'additif la polarisation devient plus importante mais l'ajout

d'OLOA 218 influe assez peu sur la fréquence à laquelle la polarisation d'électrodes devient visible (entre 0,01 Hz et 0,1 Hz). Les fréquences seuils sont relevées et répertoriées dans le Tableau 2.6 pour la détermination des mobilités ioniques et les coefficients de diffusion des ions. Il apparaît qu'en augmentant la concentration en OLOA 218, la mobilité ionique, et donc le coefficient de diffusion des ions, deviennent plus importants.

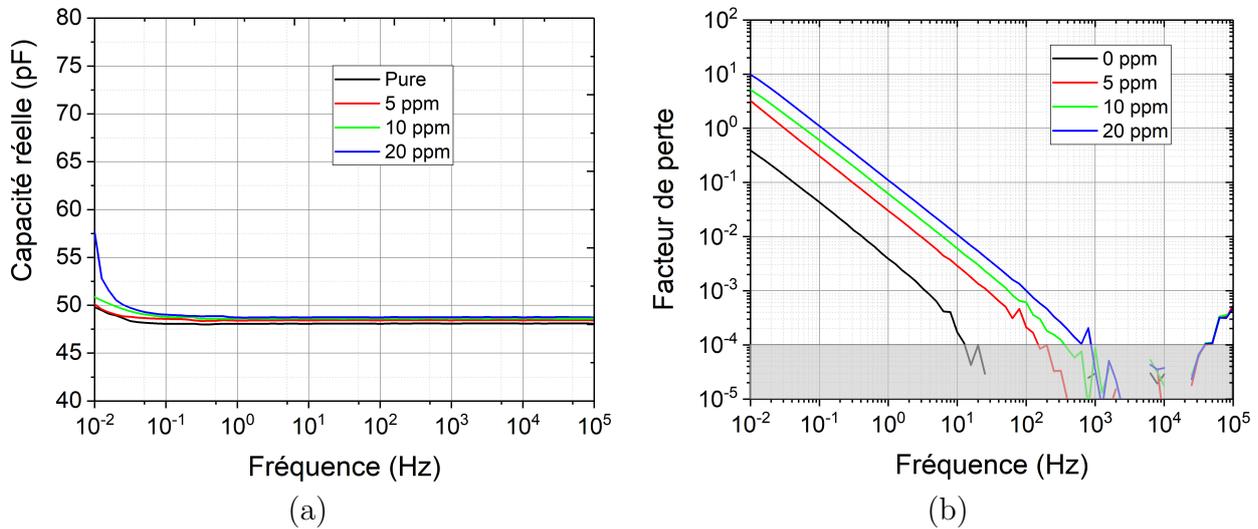


Figure 2.29: Spectres des capacités (a) et des facteurs de pertes (b) des huiles pure et additivées à température ambiante

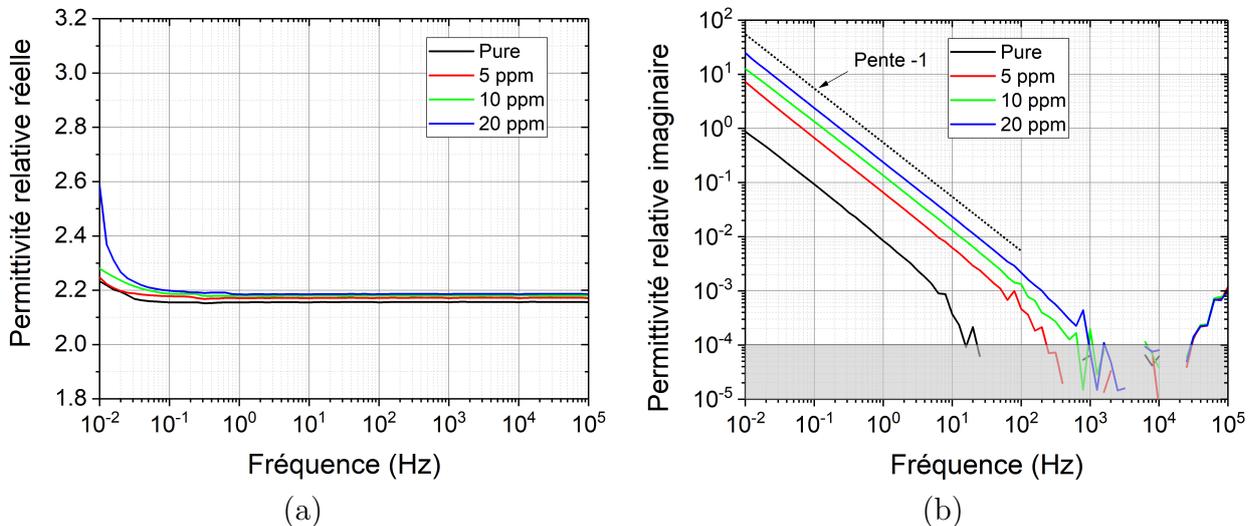


Figure 2.30: Spectres des parties réelles (a) et imaginaires (b) des permittivités des huiles pure et additivées à température ambiante

Les plateaux de conductivité réelle sur la Figure 2.31 permettent d'obtenir les valeurs de σ_{DC} pour chacun des produits. La Figure 2.32 montre l'évolution de cette conductivité en fonction de la température. Il est à noter que la conductivité augmente brusquement lorsque 5 ppm d'OLOA 218 sont ajoutés à l'huile, puis d'un facteur de deux à chaque fois que la concentration d'additif double, donc il y a une quasi-proportionnalité entre la conductivité et la concentration d'additif. Cela indique que le nombre de charges qui apparaissent dans l'huile sous l'effet de l'ajout d'additif est proportionnel à la concentration d'additif. Les valeurs

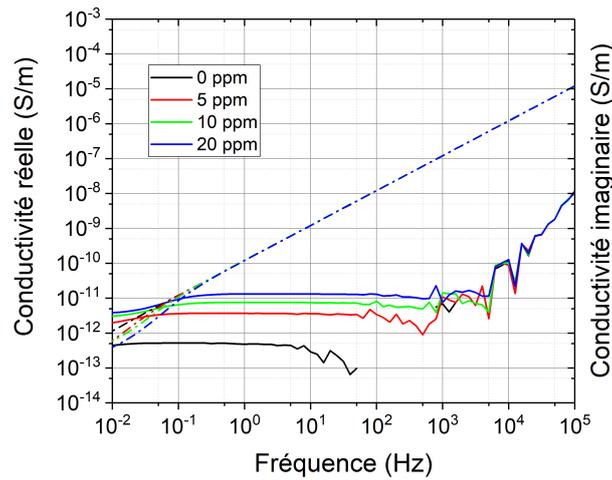


Figure 2.31: Spectres des parties réelles (en trait plein) et imaginaires (en pointillé) des conductivités électriques des huiles pure et additivées à température ambiante

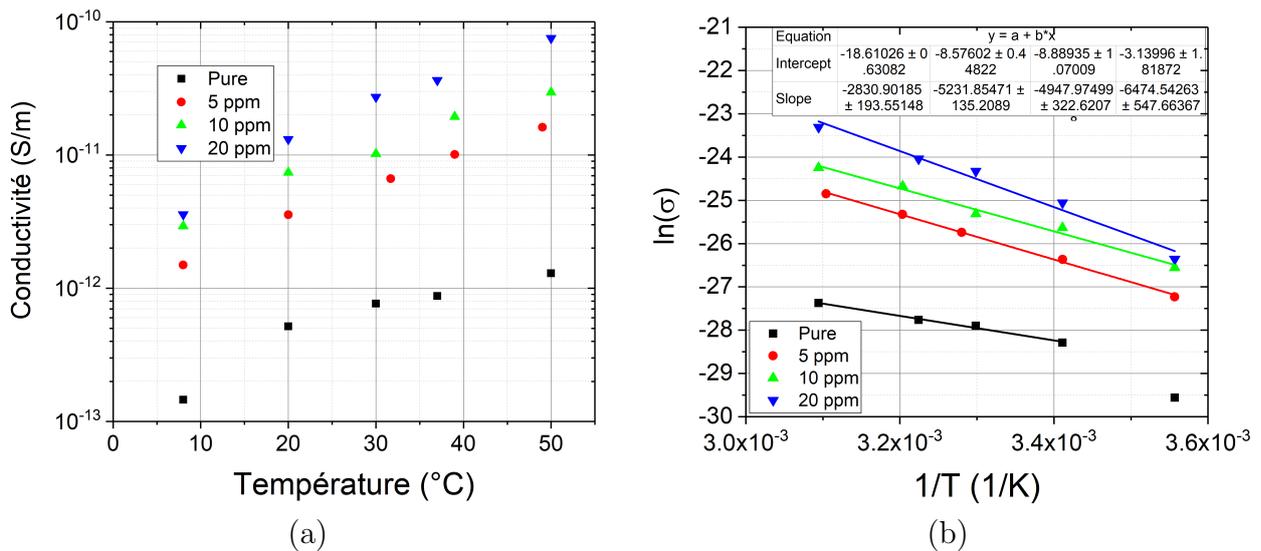


Figure 2.32: Variation de la conductivité des huiles minérales avec la température à 1 Hz en coordonnées cartésiennes (a) et coordonnées Arrhénius (b)

apparentes de mobilités ioniques et de coefficients de diffusion des ions sont également plus élevés par rapport à l'huile pure, mais dans une proportion beaucoup plus faible, confirmant, le cas échéant, que l'augmentation de la conductivité est principalement liée à l'augmentation de la densité de porteurs sous l'effet de l'additif. Les conductivités des huiles avec différentes concentrations d'additif présentent des comportements similaires avec la température et des énergies d'activation semblables (0,45 eV, 0,43 eV et 0,56 eV, respectivement), qui sont également proches de celles du cyclohexane et beaucoup plus élevées que l'énergie d'activation de la viscosité de l'huile (0,28 eV). Cela suggère qu'un comportement lié à la densité de porteurs comme celui du cyclohexane est responsable de la variation de conductivité en fonction de la température dans l'huile à laquelle l'OLOA 218 a été ajouté.

Concentration OLOA 218 (ppm)	σ_{DC} (pS.m ⁻¹)	ϵ_r	f_{seuil} (mHz)	μ_{ion} (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	D_0 (m ² .s ⁻¹)	δ_0 (μ m)
0	0,517	2,16	20	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	152
5	3,56	2,17	30	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-10}$	71
10	7,39	2,18	46	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	61
20	13,2	2,19	70	$8,6 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	56

Tableau 2.6: Propriétés électriques des huiles minérales additivées avec de l'OLOA 218 déterminées à température ambiante

Pour les mesures de courant d'écoulement sur les huiles additivées, il n'y a pas eu de rinçage à l'heptane entre chaque huile, mais seulement une vidange du système par mise sous pression d'azote. Étant donné que les mesures ont été faites par ordre croissant de concentration d'additif, chaque huile était «moins pure» que la précédente et le nettoyage à l'heptane n'a pas été jugé nécessaire.

C'est toujours le même capillaire avec un diamètre de 0,6 mm qui a été utilisé. Les limites de vitesses sont donc les mêmes que pour l'huile pure.

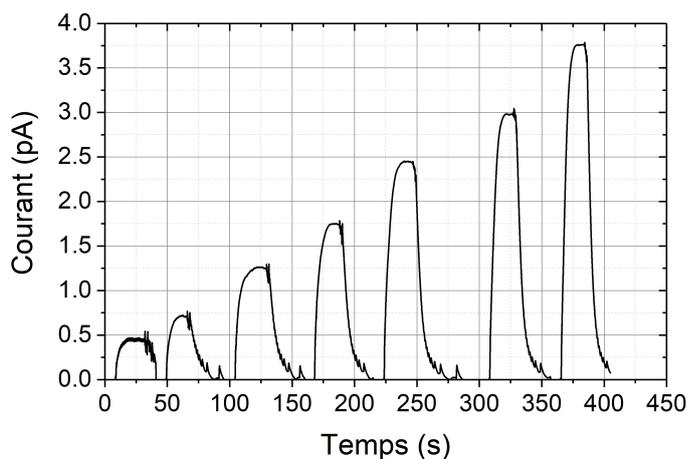
Les courants d'écoulement obtenus sur les huiles additivées pour différentes vitesses sont tracés sur la Figure 2.33. Contrairement à l'huile pure, les valeurs limites des courants d'écoulement sont atteintes sans passer par un premier pic, même pour les vitesses les plus importantes. Les conductivités semblent ainsi suffisamment importantes pour réduire les temps de réaction et considérer que les DCE sont totalement développées. En ce qui concerne l'huile additivée à 20 ppm, il est possible que le temps d'attente n'ait pas été suffisant pour que la valeur du courant d'écoulement soit atteinte pour les premières valeurs. L'analyse qui suit tiendra compte de ce facteur.

Les courbes du courant d'écoulement en fonction de la vitesse, tracés en Figure 2.34, montrent une proportionnalité entre ce courant et la vitesse pour les concentrations à 5 ppm et 10 ppm, ce qui tend à confirmer que la DCE est dans ces cas totalement développée. Tout comme pour l'huile pure, les vitesses correspondent à un régime d'écoulement laminaire. Pour l'huile à 20 ppm, le comportement montre plutôt une augmentation exponentielle du courant en fonction de la vitesse.

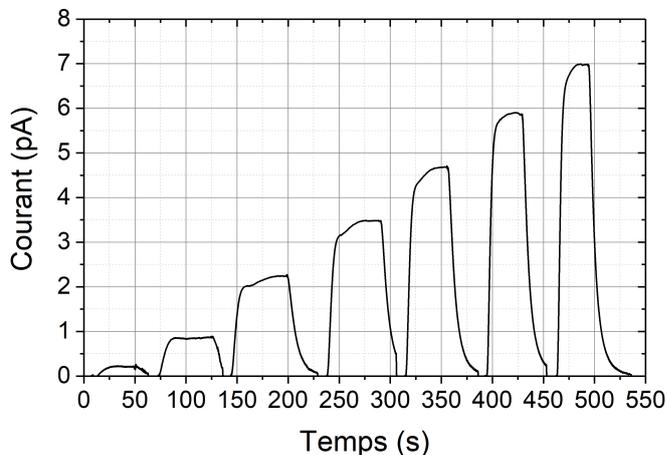
Cette tendance ne correspond pas au comportement attendu, ce qui tend à confirmer que les premières mesures n'ont pas atteint la valeur limite de courant d'écoulement. La valeur de la pente sera tout de même utilisée pour estimer la densité volumique de charge à la paroi, tout en sachant que cette valeur est sous-estimée.

Les DCE étant considérées comme totalement développées pour ces huiles, les densités volumiques de charge à la paroi ρ_{wd} ont été estimées en utilisant la pente des courbes dans la Figure 2.34. Les profils de charges sont tracés sur la Figure 2.35.

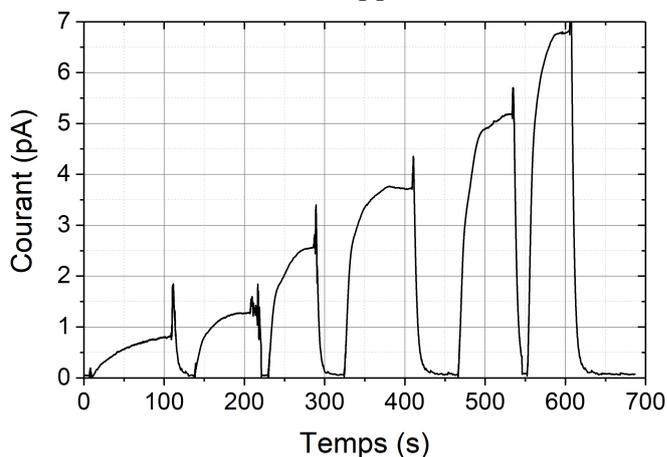
La densité volumique de charge à la paroi augmente avec la concentration en OLOA 218, sans pour autant modifier significativement la densité de charge électrique au sein de la couche diffuse (Tableau 2.7). Cela est probablement dû à l'action antagoniste des effets de la conductivité électrique du liquide. Son augmentation favorise le nombre de réactions chimiques à l'interface, de par le nombre d'espèces ioniques croissant, mais dans le même temps diminue l'épaisseur de la couche diffuse et concentre donc les charges électriques à l'interface. Selon Vazquez [153], le ratio ρ_{wd}/σ , qui caractérise la génération de charges, est sensiblement constant. Pour nos mesures il fluctue entre $0,5 \cdot 10^{-8}$ V.s.m⁻² et $2,5 \cdot 10^{-8}$ V.s.m⁻².



Huile minérale + 5 ppm OLOA 218

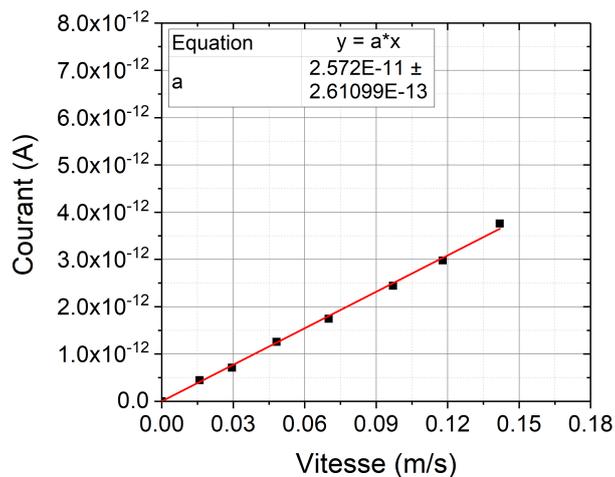


Huile minérale + 10 ppm OLOA 218

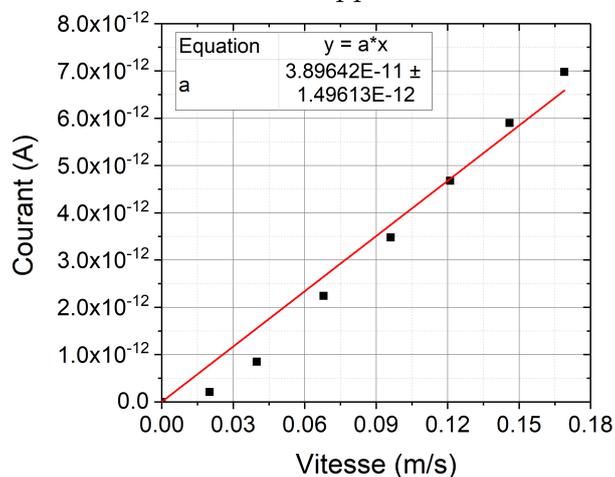


Huile minérale + 20 ppm OLOA 218

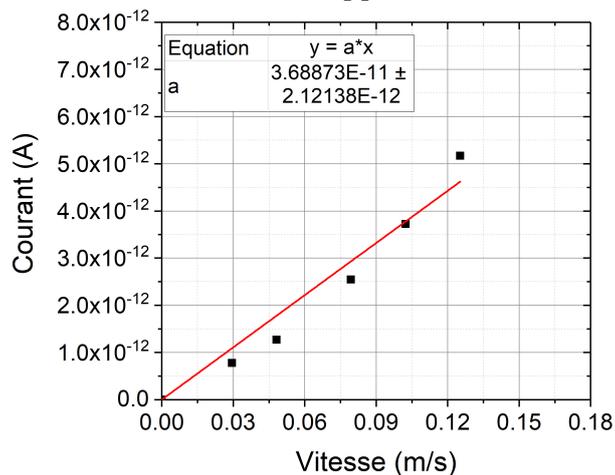
Figure 2.33: Courants d'écoulement en fonction du temps pour les huiles minérales additivées pour plusieurs vitesses, chaque créneau correspondant à une vitesse, à température ambiante



Huile minérale + 5 ppm OLOA 218



Huile minérale + 10 ppm OLOA 218



Huile minérale + 20 ppm OLOA 218

Figure 2.34: Courants d'écoulement en fonction de la vitesse pour les huiles minérales additivées

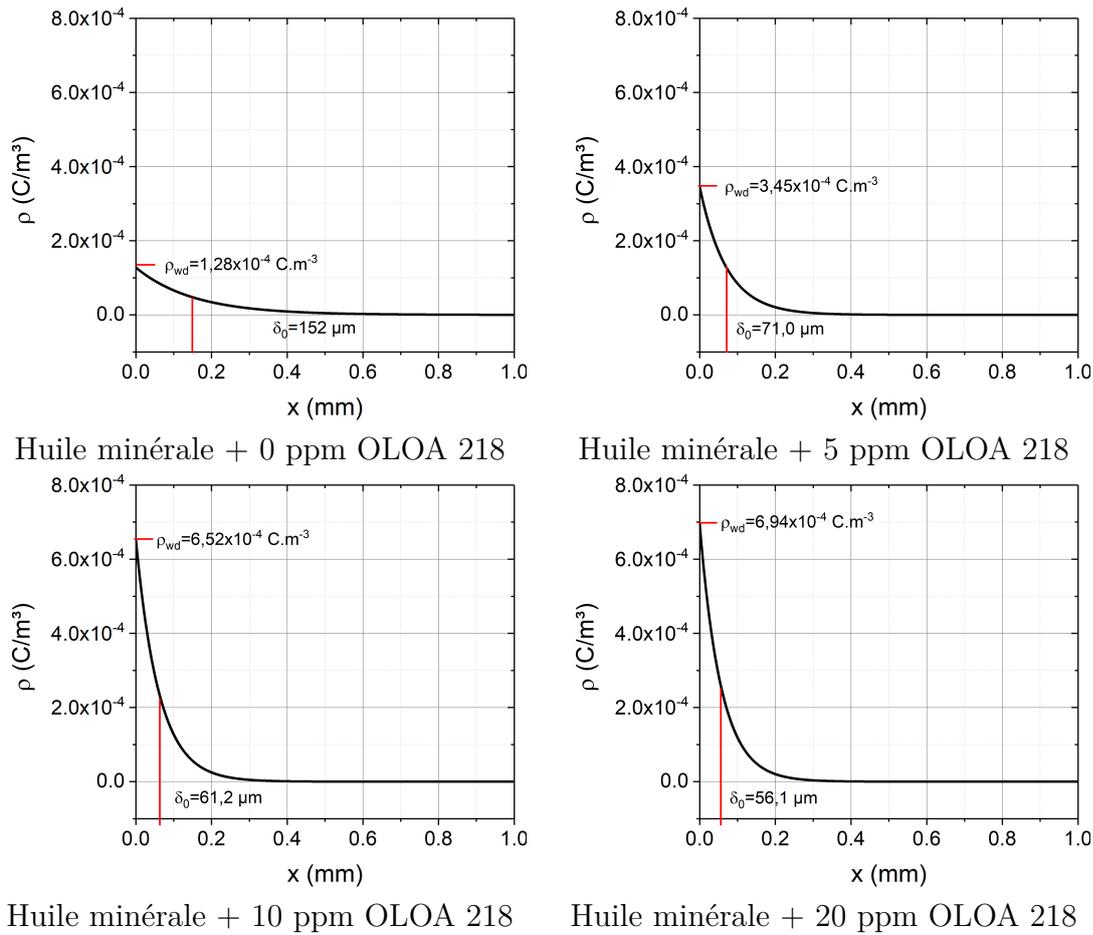


Figure 2.35: Profils de densités de charges d'espace pour des couples huiles minérales additivées/acier inoxydable dans le cas d'une plaque plane calculées avec les grandeurs déterminées expérimentalement à température ambiante

Concentration d'OLOA 218 (ppm)	σ_{DC} (pS.m ⁻¹)	δ_0 (μm)	ρ_{wd} (C.m ⁻³)	Densité totale de charges dans la couche diffuse (C.m ⁻²)
0	0,517	152	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-8}$
5	3,56	71,0	$3,45 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-8}$
10	7,39	61,2	$6,52 \cdot 10^{-4}$	$3,98 \cdot 10^{-8}$
20	13,2	56,1	$6,94 \cdot 10^{-4}$	$3,92 \cdot 10^{-8}$

Tableau 2.7: Propriétés électriques des DCE des huiles minérales additivées avec de l'OLOA 218 déterminées à température ambiante

2.4.2.5 Huile silicone

Les spectres de l'huile silicone sont présentés en Figures 2.36, 2.37 et 2.38. L'effet de la polarisation d'électrode augmente fortement avec la température, et se fait sentir à des fréquences inférieures à 0,1 Hz. La partie imaginaire de la permittivité évolue avec une pente de -1 pour des fréquences inférieures à 100 Hz ; au-delà, les valeurs sont trop faibles pour être mesurées avec l'appareillage utilisé. Le régime de conduction observable s'étale donc sur une plage de 0,1 Hz à 100 Hz. Les conductivités statiques pour chacune des températures, calculées à 1 Hz, sont représentées en Figure 2.39. Comme pour le cyclohexane et les huiles

minérales, la conductivité évolue de manière exponentielle avec la température. La conductivité statique de l'huile silicone est de $6,5 \cdot 10^{-13} \text{ S.m}^{-1}$ à température ambiante, soit du même ordre de grandeur que pour l'huile minérale pure. L'énergie d'activation de la conductivité de l'huile silicone (0,39 eV, Figure 2.39 (b)) est du même ordre de grandeur que celle du cyclohexane et des huiles minérales additivées, et bien moindre que l'énergie d'activation de $1/\mu_{dyn}$ (qui vaut autour de 0,14 eV selon les données de [140]). Ceci mène aux mêmes conclusions que pour le cyclohexane, à savoir une contribution importante de l'augmentation de la densité d'ions avec la température à l'augmentation de la conductivité de l'huile silicone.

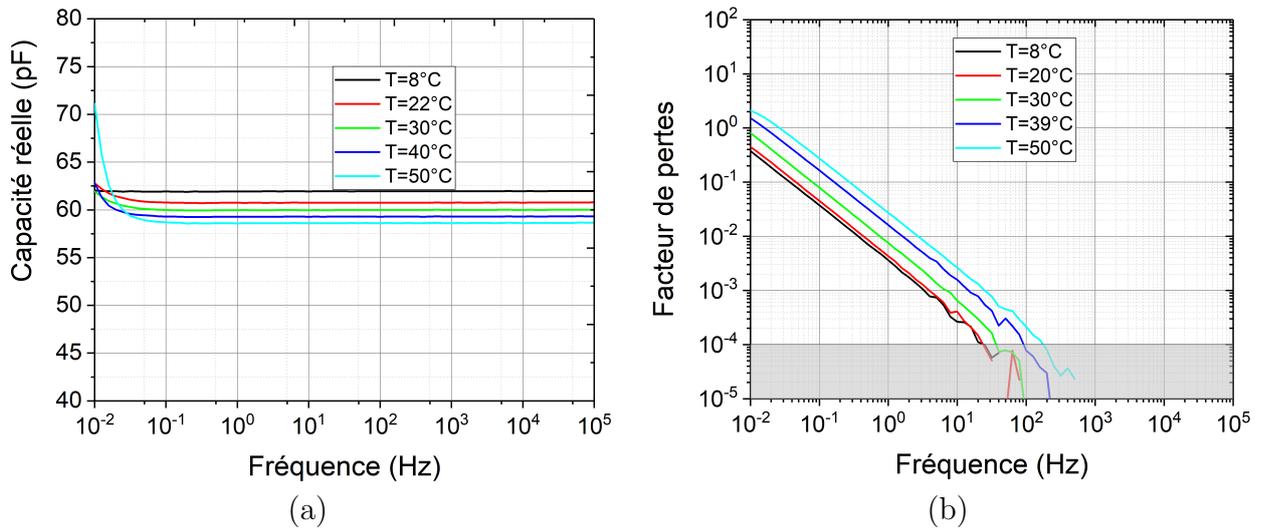


Figure 2.36: Spectres de la capacité réelle (a) et du facteur de perte (b) de l'huile silicone mesurés à plusieurs températures

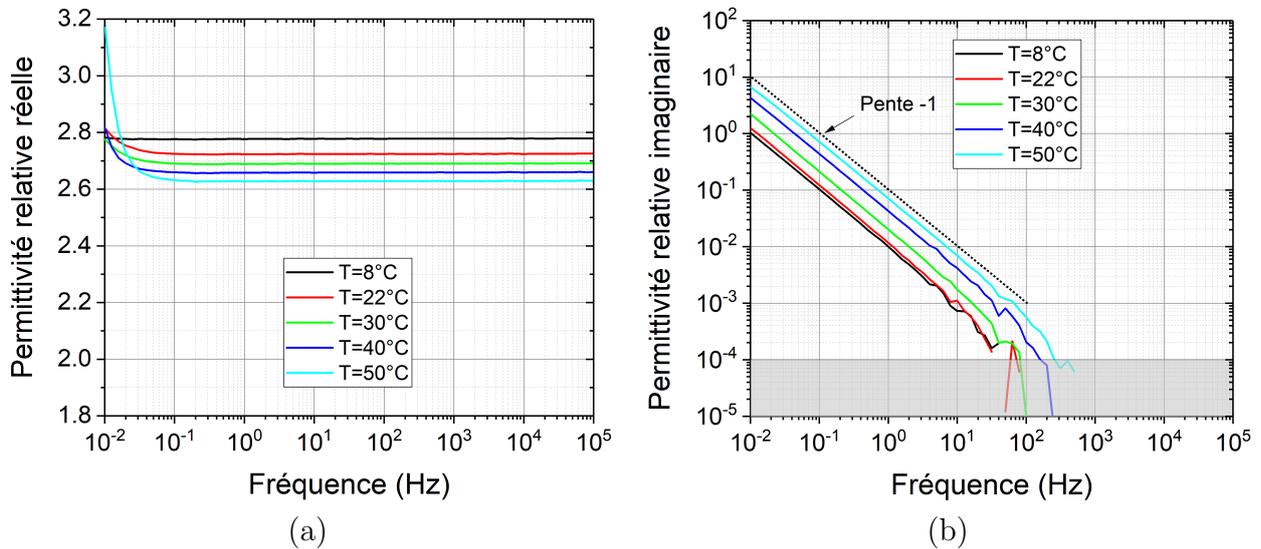


Figure 2.37: Spectres des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité de l'huile silicone mesurés à plusieurs températures

La quantité limitée d'huile silicone en notre possession ne nous a pas permis de réaliser des mesures de courant d'écoulement. Néanmoins, le signe de la charge de la DCE, connu comme étant négatif [36], permettra de réaliser des comparaisons avec les autres types de liquides lors des mesures à l'onde thermique.

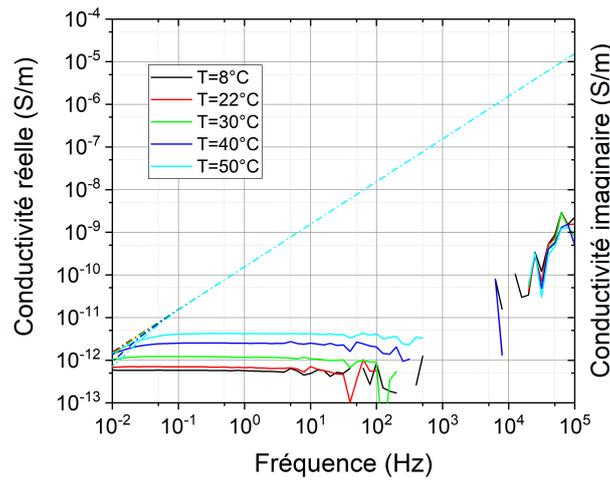


Figure 2.38: Spectre des parties réelle et imaginaire de la conductivité électrique de l'huile silicone à plusieurs températures

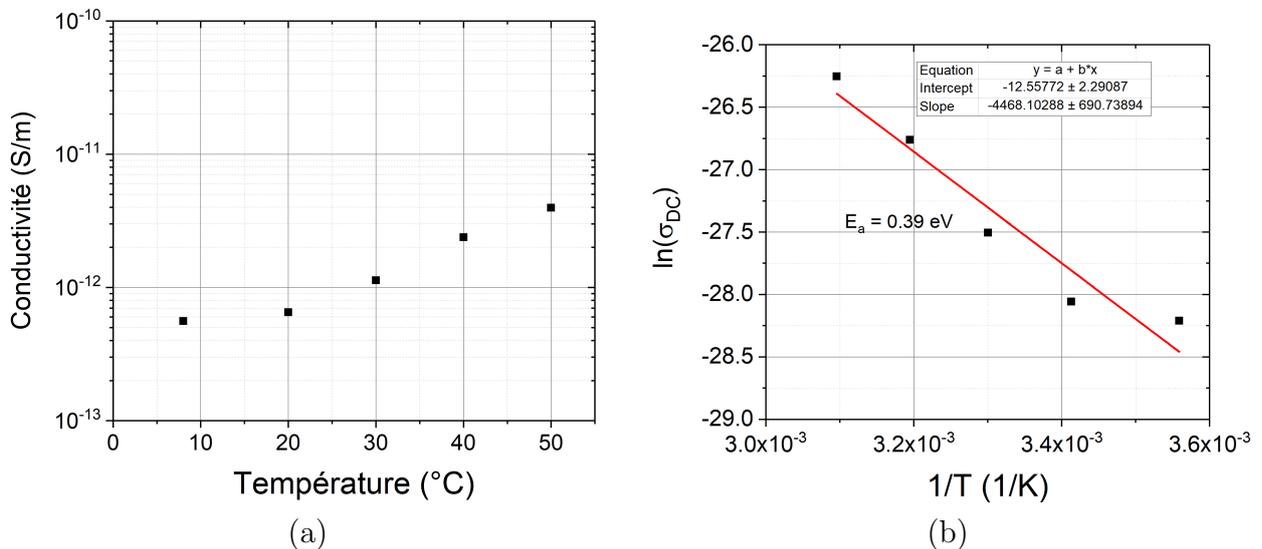


Figure 2.39: Variation de la conductivité de l'huile silicone avec la température à 1 Hz en coordonnées cartésiennes (a) et Arrhénius

2.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons recensé, dans un premier temps, les caractéristiques thermiques des liquides d'étude depuis la littérature technique et scientifique. Les principales propriétés diélectriques de ces liquides ont ensuite été déterminées à l'aide de la spectroscopie diélectrique.

La détermination de la permittivité relative et de la conductivité électrique a rendu possible l'estimation de l'épaisseur de couche diffuse pour chacun des matériaux. La méthode de mesure par électrisation par écoulement a permis de compléter la caractérisation pour obtenir les densités volumiques de charges à la paroi des couches diffuses des Doubles Couches Électriques de ces liquides isolants, en considérant le modèle dit "des faibles densités de charges" [88]. Nous avons quantifié l'effet d'un additif, l'OLOA 218, sur les propriétés de la DCE de l'huile minérale : cet additif augmente non seulement la conductivité électrique du

matériau, mais affecte aussi la quantité de charge dans la couche diffuse et notamment la densité volumique de charge à la paroi.

Ces éléments seront employés dans la suite du travail pour réaliser des simulations numériques, afin d'évaluer les signaux susceptibles d'être obtenus expérimentalement en appliquant un stimulus thermique de type échelon de température à une structure liquide isolant/solide dans laquelle une DCE s'est développée. Cet outil numérique servira également de point d'appui pour l'analyse des signaux expérimentaux.

Chapitre 3

Étude numérique sur l'application d'un stimulus thermique de type échelon de température à un liquide diélectrique

3.1 Introduction

Au travers des calculs numériques effectués à l'aide d'un logiciel multiphysiques (Comsol), nous allons nous intéresser dans ce chapitre aux différents aspects liés à la diffusion de la température dans un milieu diélectrique liquide contenant des couches de charges diffuses aux électrodes. Les effets que ce phénomène (qui inclut à la fois une composante de conduction et une composante de convection) peut induire sur les courants de déplacement seront étudiés en particulier.

Dans un premier temps, nous présenterons les problématiques liées à l'application du principe de l'onde thermique à des liquides. Nous détaillerons par la suite les modèles de calcul développés. Les résultats obtenus suite à une analyse paramétrique effectuée en l'absence de convection thermique, permettant notamment d'approcher la validité de certaines hypothèses faites lors de l'établissement des équations analytiques de la MOT dans le cas des solides, seront ensuite abordés. Une partie importante du chapitre sera dédiée à l'étude des effets de la convection thermique, avec et sans transport des charges de la couche diffuse de la double couche électrique par le liquide en convection (p.128). La couche compacte ne sera pas étudiée, faute de connaissances précises sur ses propriétés. Elle concernera deux types génériques de liquides : l'un peu visqueux (avec des propriétés proches du cyclohexane) et l'autre visqueux (représentatif des huiles minérales). Des simulations réalisées en utilisant les paramètres exacts des liquides d'étude, déterminés au Chapitre 2, seront également présentées et discutées à la fin du chapitre. Ceci permettra de mettre en évidence les effets spécifiques aux liquides et de tirer des conclusions utiles pour l'analyse et l'interprétation de signaux expérimentaux.

3.2 Problématiques liées à l'application du principe de l'onde thermique à des liquides

Dans l'absolu, l'application d'un stimulus thermique à un liquide contenant une charge d'espace $\rho(x)$ distribuée dans son volume doit résulter, comme dans le cas des solides, en l'apparition d'un courant $I(t)$ dans le circuit extérieur, en raison du rééquilibrage des charges d'influence Q_{i1} et Q_{i2} suite aux déséquilibres induits par le passage de "l'onde thermique" (voir section 1.12) :

$$I(t) = -\frac{dQ_{i2}}{dt} = \frac{dQ_{i1}}{dt} \quad (3.1)$$

Quelle que soit la forme de l'échantillon et des électrodes, ce courant représente l'intégrale sur la surface des électrodes de la densité de courant $\vec{J}(t)$, qui comporte trois composantes : une liée à la conduction $\vec{J}_C(t)$, une liée à la diffusion $J_{diff}(t)$ et une liée au déplacement $\vec{J}_D(t)$:

$$I(t) = \int_S \vec{J}(t) dS \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \vec{J}(t) &= \vec{J}_C(t) + J_{diff}(t) + \vec{J}_D(t) \\ &= \sigma(t)\vec{E}(t) - \sum_i z_i e_0 D_i \vec{\nabla} n_i(t) + \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon(t)\vec{E}(t)] \end{aligned} \quad (3.3)$$

où les notations des grandeurs sont celles du Chapitre 1 : σ est la conductivité électrique, \vec{E} le champ électrique, z_i la valence d'un porteur i , D_i son coefficient de diffusion, n_i la concentration de porteurs i , e_0 la charge élémentaire et ε la permittivité diélectrique.

Dans le cas des solides isolants, les effets de la diffusion sont négligeables en raison des faibles concentrations et mobilités des porteurs, très majoritairement électroniques. Les effets de la conduction le sont également, d'une part parce que les valeurs des conductivités sont faibles et d'autre part car les variations de la conductivité dans les plages de températures concernées par les stimuli thermiques appliqués sont également très réduites. Compte tenu des valeurs mesurées au Chapitre 2, ces hypothèses peuvent également être faites pour nos liquides. Il a ainsi été montré numériquement [125] que la contribution des termes de conduction et de diffusion à la réponse à un échelon thermique de 20 K d'un liquide tel que l'huile minérale est deux ordres de grandeur en-dessous de celle du terme de déplacement. Dans le cas des solides, le transfert de chaleur se fait uniquement par conduction. Dans le cas des liquides, des mouvements de convection plus ou moins importants peuvent apparaître en fonction de la viscosité du liquide et de sa variation de densité volumique avec la température. Même à un degré moindre et en présence d'une très faible convection, on peut donc estimer, en première approche, la contribution de ces termes au courant total comme négligeable. Cette hypothèse et sa validité seront par ailleurs débattues lors de la discussion des résultats expérimentaux au Chapitre 4. Néanmoins, la convection des charges de la double couche électrique lors des mouvements éventuels du liquide sera prise en compte dans les simulations présentées plus loin dans ce chapitre, sans toutefois prendre en compte la génération de nouveaux porteurs à l'interface, qui sera considérée négligeable compte tenu des faibles vitesses de déplacement du fluide à cet endroit. Cette hypothèse sera également discutée et évaluée lors de la discussion des résultats expérimentaux.

Avec ces considérations, la densité de courant apparaissant sur la frontière électrode/isolant liquide lors de la diffusion d'une perturbation thermique dans le diélectrique s'écrit, en tout

point :

$$\vec{J}(t) = \frac{\partial (\varepsilon(t)\vec{E}(t))}{\partial t} = \varepsilon(t)\frac{\partial \vec{E}(t)}{\partial t} + \vec{E}(t)\frac{\partial \varepsilon(t)}{\partial t} \quad (3.4)$$

C'est cette grandeur qui sera simulée dans ce chapitre, le courant total étant obtenu par intégration de $\vec{J}(t)$ sur la surface de l'une des électrodes. Comme nous l'avons expliqué pour le cas des solides, elle résulte de la variation hétérogène dans le temps des abscisses, qui modifie faiblement et localement \vec{E} , et de celle de la permittivité. Les mouvements convectifs potentiellement présents peuvent influencer le transfert de chaleur à travers le liquide, donc la réponse à l'onde thermique. De plus, ces mouvements de thermo-convection peuvent entraîner les charges électriques présentes dans le liquide, en modifiant de façon plus ou moins importante leur répartition et celle du champ associé. Si ces variations de champ deviennent trop importantes, l'hypothèse d'une quasi-invariance du champ électrique en temps et en espace qui résulte de la très faible variation de la densité de charge $\rho(x)$ pendant la mesure n'est plus valable. Les expressions analytiques établies pour le courants d'onde thermique ne peuvent plus être utilisées, notamment pour déterminer la répartition du champ électrique à travers l'échantillon. De la même manière, si les valeurs des coefficients α_x et α_ε ne se retrouvent plus dans les ordres de grandeur considérés dans les équations (1.68) et (1.69), les expressions analytiques (1.90) et (1.135) ne sont plus valables. Ces deux problématiques peuvent de surcroît être en synergie, à savoir qu'une thermo-convection, même faible, couplée à un fort coefficient de dilatation α_x peut donner des variations spatio-temporelles du champ trop importantes pour pouvoir être négligées, avec les mêmes conséquences en termes de validité des expressions analytiques du courant "d'onde thermique". L'étude par simulation de tous ces effets fait l'objet de la suite de ce chapitre.

3.3 Modèle de calcul

3.3.1 Domaine de calcul

Pour le calcul des signaux électriques issus du passage d'une onde thermique dans nos échantillons, nous avons considéré une cellule de mesure de forme cylindrique, représentée en Figure 3.1. La géométrie et les dimensions ont été définies suite à des considérations théoriques et pratiques.

Le signal d'onde thermique étant proportionnel à la capacité de l'échantillon, la capacité de la cellule remplie de liquide à étudier doit être la plus forte possible. Ceci implique soit une faible distance entre électrodes, soit une grande surface d'électrodes, soit les deux. La réalisation pratique d'une cellule plane, à savoir avec des dimensions comparables à des échantillons solides que nous avons pris pour référence, où la distance entre les électrodes est inférieure au millimètre et où la surface des électrodes est grande (diamètre de plusieurs dizaines de millimètres), n'est pas aisée. De plus, si l'on souhaite que les charges des deux couches diffuses situées près de chaque électrode n'interagissent pas, les électrodes doivent être espacées d'au moins deux fois la valeur $5 \times \delta_0$ (distance pour laquelle l'exponentielle qui décrit la variation avec la distance de la charge dans la couche diffuse tend vers 0). Pour une valeur maximum de $\delta_0 = 152 \mu m$, obtenue expérimentalement au Chapitre 2 pour l'huile minérale, la distance inter-électrodes doit alors être au minimum de $2 \times 5 \times 152 \mu m = 1,52 \text{ mm}$. Obtenir dans ce cas un échantillon avec une capacité de l'ordre de 100 pF (dans l'ordre de grandeur de celles habituellement mesurées à l'onde thermique) nécessite des électrodes de 70 mm de diamètre, à placer des deux côtés de la couche de liquide d'essai. L'épaisseur de ces électrodes doit être la plus faible possible afin de favoriser l'échange

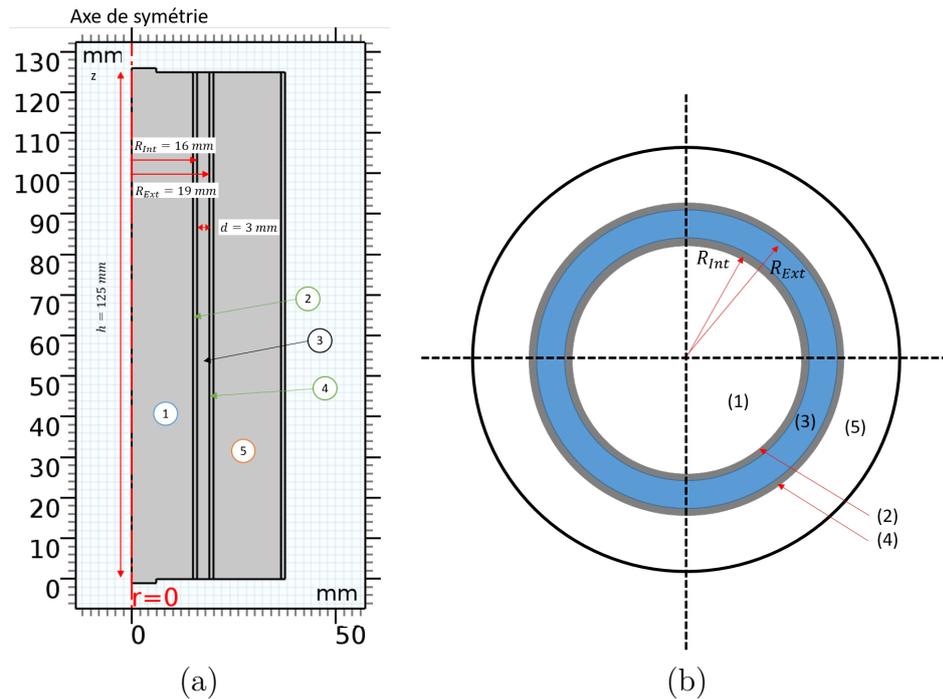


Figure 3.1: Domaine de calcul représentant une cellule de mesure MOT en géométrie cylindrique en vue de côté (a) et de dessus (b). (1) : Fluide caloporteur, (2) et (4) : Parois en acier inoxydable, (3) : Liquide d'étude, (5) : Air

thermique entre le liquide caloporteur et l'échantillon. Enfin, aucun autre support ou écarteur ne doit être placé entre les électrodes pour ne pas introduire des charges parasites. Le contact entre le liquide et d'autres surfaces que celle des électrodes doit être réduit au minimum près de la zone de mesure, ce qui est quasi-impossible dans la réalité car les électrodes devront nécessairement s'appuyer sur des surfaces isolantes, qui seraient forcément en contact avec le liquide. Une telle structure doit supporter les dilatations différentielles significatives entre les électrodes métalliques et le reste de la cellule (nécessairement en matière isolante) tout en gardant son étanchéité, et surtout en gardant intacte la distance entre les électrodes lors de leur dilatation asymétrique. Toutes ces contraintes induites par les exigences en termes de propriétés mécaniques, thermiques et électriques sont difficilement conciliables en pratique sur une structure plane.

En revanche, la structure cylindrique présentée en Figure 3.1 permet de répondre à la plupart de ces exigences. Elle permet également d'améliorer le rapport surface/volume par rapport à une configuration plane. D'autre part, le contact entre le liquide diélectrique (échantillon) et le reste de la cellule constitué de matériaux non-conducteurs est réduit au minimum grâce à de très petites surfaces séparatrices entre les cylindres ; la possibilité d'introduire dans le liquide des charges autres que celles provenant de la DCE est donc quasi-nulle. Enfin, sa hauteur significative et sa symétrie axiale permettent d'approcher plus facilement les phénomènes de convection.

La cellule qui définit le domaine de calcul est composée de trois tubes cylindriques en acier inoxydable d'épaisseur de toise de 1 mm, qui forment trois chambres : une dédiée au fluide caloporteur qui sert à appliquer l'échelon de température (sous-domaine (1)), une qui correspond à l'échantillon de liquide isolant (sous-domaine (3)) et une qui contient de l'air assurant l'isolation thermique avec le milieu extérieur (sous-domaine (5)). Les sous-domaines (2) et (4) correspondent aux cylindres servant d'électrodes, entre lesquels le courant d'onde

thermique s'établit. Les dimensions de la structure sont indiquées en Figure 3.1. La valeur du rayon de la chambre interne $R_{int} = 16$ mm a été choisie pour que l'épaisseur de la couche diffuse des liquides étudiés (environ $100 \mu\text{m}$, comme nous l'avons vu au Chapitre 2) soit négligeable devant celui-ci ($\delta_0 \ll R_{int}$), afin de se rapprocher le plus possible d'une configuration plan-plan et de permettre l'utilisation d'expressions analogues au cas plan pour la répartition de la charge dans la couche diffuse [39], dans le but de simplifier les calculs. Les phénomènes et grandeurs étudiés n'ayant pas de dépendance angulaire, les calculs se font en configuration axisymétrique.

3.3.2 Équations résolues

Les simulations présentées dans ce chapitre s'appuient sur trois types de physiques : transfert thermique, écoulement de liquide et électrostatique. Les équations correspondantes sont utilisées de façon individuelle ou couplée selon les besoins imposés par les différents sous-domaines de calcul et par l'analyse des différents effets (Tableau 3.1).

Sous-domaines	(1)	(2) et (4)	(3)	(5)
Physiques	Conduction thermique, Écoulement turbulent, Convection thermique par couplage	Conduction thermique	Conduction thermique, Électrostatique, Écoulement laminaire, Transport des charges par couplage	Conduction thermique

Tableau 3.1: Récapitulatif des physiques calculées dans les différents sous-domaines

Dans tous les cas et dans tous les sous-domaines de la Figure 3.1, le transfert thermique par conduction a été calculé avec l'équation de la chaleur :

$$\rho_m C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T = \dot{q}_V \quad (3.5)$$

où \dot{q}_V est la source de chaleur volumique.

Le stimulus de température correspond à un apport de chaleur à travers le mouvement du fluide caloporteur dans le sous-domaine (1). Le mouvement de ce fluide obéit aux équations de Navier-Stokes (3.6) en écoulement incompressible (3.7) avec un modèle de turbulence k- ϵ . Ce modèle permet de prendre en compte les variations spatiales de la turbulence, mais il est mal adapté aux écoulements complexes. Cet écoulement n'étant pas l'objet principal de cette étude, l'utilisation de ce modèle ne pose pas de problème particulier.

$$\rho_m \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p + \nabla \cdot \left\{ \mu_{dyn} \left[\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \mathbf{I} \right] \right\} + \rho_m \vec{g} \quad (3.6)$$

$$\nabla \cdot (\vec{v}) = 0 \quad (3.7)$$

Dans le sous-domaine correspondant au fluide caloporteur (1), la chaleur se transmet par conduction thermique, mais aussi par convection. Le couplage de l'équation de la chaleur

(3.5) avec le champ de vitesse \vec{v} donne :

$$\rho_m C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_m C_p \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T - \lambda \vec{\nabla}^2 T = \dot{q}_V \quad (3.8)$$

La chaleur se transmet par conduction dans la première paroi en inox (2) pour atteindre le sous-domaine (3), correspondant à l'échantillon. Ce sous-domaine est le seul dans lequel sont résolues les équations électriques. Ces équations ne sont pas résolues dans les parois en inox (2)(4) qui servent d'électrodes dans le montage expérimental, car les signaux électriques transitoires induits par le passage d'une onde thermique dans des conducteurs sont trop rapides pour pouvoir être détectés avec les appareils de mesure utilisés.

Au vu des dimensions du sous-domaine (3), nous faisons l'hypothèse des faibles densités volumiques de charges et considérons que le profil des charges est assimilable à celui qui s'établit entre des plaques parallèles [29]. En effet, les longueurs de Debye des liquides caractérisés sont très faibles devant les rayons de courbure des tubes (quelques dizaines de micromètres contre plusieurs millimètres). Boumans [39] a montré que, pour de telles configurations, le profil de charge est analogue à celui d'une paroi plane, comme l'illustre la Figure 3.2. Les expressions suivantes ont donc été utilisées :

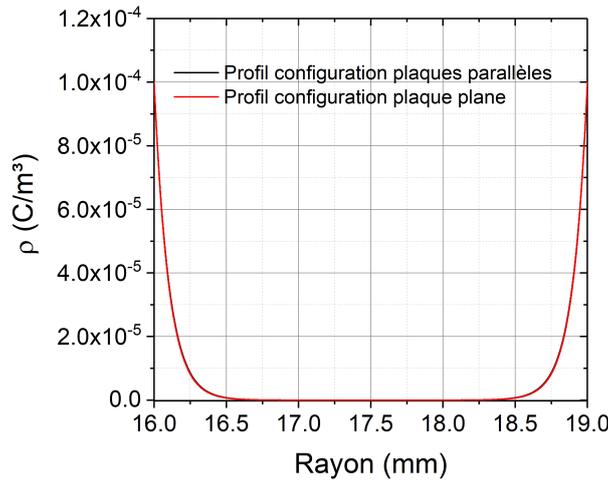


Figure 3.2: Profils de charges dans des configurations de plaques parallèles et avec des plaques planes

Sur $[R_{int} : (R_{int} + R_{Ext})/2]$

$$\rho(r) = \rho_{wd} \cdot \exp\left(-\frac{r - R_{int}}{\delta_0}\right) \quad (3.9)$$

et sur $[(R_{int} + R_{Ext})/2 : R_{Ext}]$

$$\rho(r) = \rho_{wd} \cdot \exp\left(\frac{r - R_{Ext}}{\delta_0}\right) \quad (3.10)$$

avec $R_{int} = 16$ mm et $R_{Ext} = 19$ mm respectivement les rayons intérieur et extérieur de la chambre intermédiaire.

Le calcul du champ électrique \vec{E} et du potentiel U à travers l'échantillon est fait à travers les équations de Poisson et du potentiel électrostatique :

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}) = \rho \quad (3.11)$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}U \quad (3.12)$$

Pour respecter la condition de court-circuit, les potentiels des deux extrémités latérales du sous-domaine (3) sont fixé à 0 V.

La loi de variation de ε_r avec la température suivante est imposée dans les propriétés du matériau :

$$\varepsilon_r(x, t) = \varepsilon_{rT_0}(1 + \alpha_\varepsilon \times (T(x, t) - T_0)) \quad (3.13)$$

La réponse du matériau à cette variation induit un courant de déplacement de densité \vec{J}_D (3.14). Le courant MOT est obtenu en intégrant cette densité de courant sur la surface de l'une ou l'autre des électrodes.

$$\vec{J}_D(t) = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.14)$$

$$I(t) = \int_S \vec{J}_D d\vec{S} \quad (3.15)$$

Dans un premier temps, la convection thermique dans l'échantillon est négligée ; dans ce cas, dans le sous-domaine (3) ne sont résolues que l'équation de la chaleur et l'équation de Poisson. Par la suite, la convection thermique est prise en compte dans le sous-domaine (3), en ajoutant les équations de Navier-Stokes et l'équation de conservation de la masse pour un écoulement compressible ou pour un écoulement incompressible. Dans un troisième temps, pour prendre en compte la convection des charges électriques dans ce sous-domaine (3) correspondant au liquide diélectrique, est ajouté aux équations précédentes une équation de transport de charges.

Les conditions aux limites dans chacun des sous-domaines sont données ci-après sous-domaine par sous-domaine.

3.3.3 Conditions aux limites et maillage

3.3.3.1 Fluide caloporteur (Sous-domaine 1)

L'écoulement se fait avec une entrée par le haut de la cellule et une sortie par le bas. La sortie est à pression nulle, avec une suppression du reflux. La condition d'entrée est faite avec une vitesse normale $v_n^* = 5 \text{ m.s}^{-1}$, correspondant à des valeurs pratiques dans les mises en œuvre expérimentale que nous expliquerons au Chapitre 4.

Pour initialiser le profil de vitesse, un calcul stationnaire de l'écoulement turbulent à la température initiale T_0 est effectué avant de lancer le calcul de l'étape temporelle dans laquelle l'échelon de température est appliqué.

L'application du stimulus thermique est simulée par une condition de température définie à l'entrée de la cellule par la température initiale T_0 et par l'amplitude de l'échelon ΔT . Le flux thermique est ensuite transmis à l'ensemble des éléments de la géométrie.

Les propriétés du fluide caloporteur utilisé (éthanol) sont répertoriées dans le Tableau 3.2.

ρ_m (kg.m^{-3})	C_p ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	μ_{dyn} (Pa.s)	λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
808	2,4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,168

Tableau 3.2: Grandeurs caractéristiques de l'éthanol à température ambiante (données issues de Comsol)

Le maillage dans ce sous-domaine est optimisé pour la dynamique des fluides. Il est composé de quadrangles de grande taille dans le centre du volume. Les mailles sont raffinées au niveau des parois car ce sont les lieux où les gradients de vitesse sont les plus importants. C'est aussi au niveau des parois que se situent les interfaces avec les autres matériaux et donc que les gradients de températures sont importants, d'où le besoin d'un maillage raffiné à ces endroits. Le maillage du sous-domaine (1) est représenté en Figure 3.3. Le vecteur \vec{g} correspond l'accélération de la pesanteur.

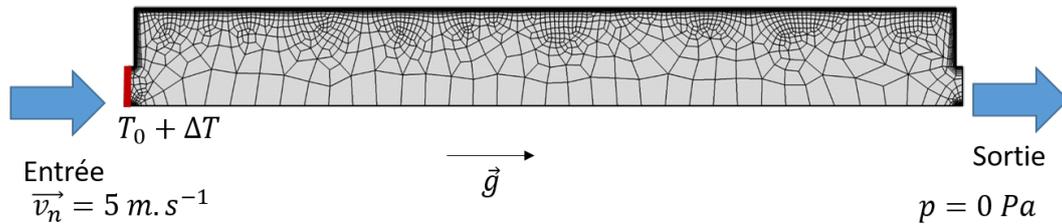


Figure 3.3: Maillage dans le sous-domaine (1) du fluide caloporteur avec en rouge le lieu correspondant à l'application du stimulus par la mise en mouvement du fluide

Le profil de vitesse de l'éthanol a été calculé pour des températures de 0°C, 20°C et 40°C en faisant varier les grandeurs données dans le Tableau 3.2 avec la température selon les lois implémentées dans Comsol. La norme du champ de vitesse est représentée en Figure 3.4. La variation de vitesse est inférieure à 1% entre des températures de 0°C à 40°C. Pour cette raison et dans le but d'optimiser le calcul, le profil de vitesse est déterminé en étape stationnaire. Dans l'étape temporelle, le mouvement de fluide dans ce sous-domaine n'est plus calculé, le profil de vitesse reste celui déterminé dans l'étape stationnaire et est imposé en condition initiale.

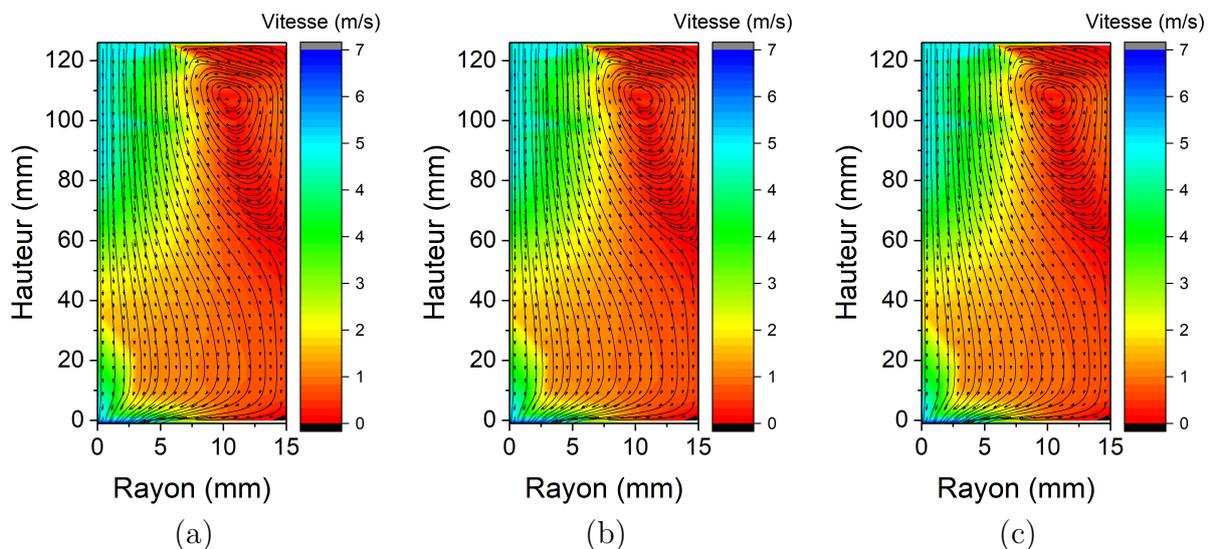


Figure 3.4: Champs de vitesse du fluide caloporteur en régime stationnaire à 0°C (a), 20°C (b), 40°C (c)

3.3.3.2 Parois en inox (Sous-domaines 2 et 4)

Dans les parois en inox, seule l'équation de la chaleur est résolue. Les caractéristiques thermodynamiques à température ambiante que nous avons utilisées sont répertoriées dans

le Tableau 3.3.

ρ_m ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
7780	540	19,83

Tableau 3.3: Grandeurs caractéristiques de l'acier inoxydable à température ambiante (données issues de Comsol)

Le maillage dans les parois en inox est conditionné par les sous-domaines du fluide caloporteur et de l'échantillon. Ces sous-domaines sont l'objet de calculs nécessitant un maillage particulier et contraignent le maillage des parois, qui nécessitent seulement quelques mailles dans le sens du flux de chaleur pour que le calcul converge (Figure 3.5).

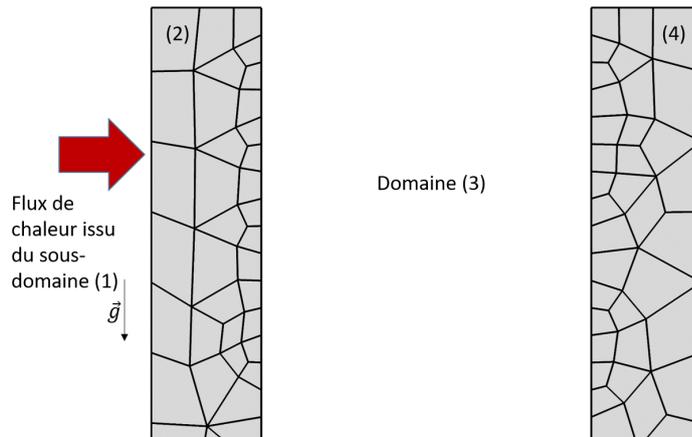


Figure 3.5: Maillage dans les parois en inox d'épaisseur de 1 mm (sous-domaines (2) et (4)) pour une hauteur z comprise entre 121 mm et 125 mm

3.3.3.3 Échantillon de liquide diélectrique (Sous-domaine 3)

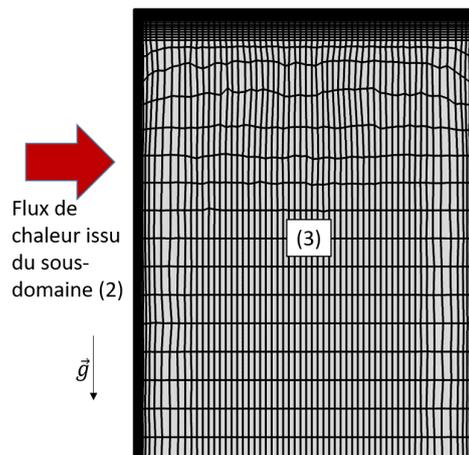


Figure 3.6: Maillage dans le sous-domaine de l'échantillon (sous-domaine (3)) pour une hauteur z comprise entre 121 mm et 125 mm

La variable résolue par COMSOL dans les équations de l'électrostatique est le potentiel électrique U . Pour connaître le profil spatial de U à l'instant initial, il est nécessaire de réaliser

une étude stationnaire. Ceci permet de déterminer le potentiel électrique en tout point du sous-domaine à partir des équations (3.11) et (3.12) avant de lancer le calcul du transitoire, pour éviter des bruits numériques liés au calcul du potentiel, qui peuvent apparaître aux premiers instants du calcul temporel.

Dans ce sous-domaine, le maillage est adapté pour chaque échantillon. Au niveau des parois où se développent les DCE, le maillage est composé de couches limites (Figure 3.6). Le taux de croissance des couches et la taille de la première maille sont définis de manière à ce que le profil de charge de l'échantillon ait une bonne résolution spatiale quelle que soit l'épaisseur de la couche diffuse. Dans le sens de la hauteur, les mailles ont une dimension de 0,5 mm.

3.3.3.4 Chambre extérieure remplie d'air (Sous-domaine 5)

La dernière chambre est remplie d'air à la température $T_0 = T_{ambient}$ et agit comme un écran pour isoler la cellule de l'air ambiant. Ici, comme dans les parois en inox, seul l'équation de la chaleur est résolue. La condition sur la frontière extérieure est une condition dite "de frontière ouverte", à savoir :

- Si le flux de chaleur "rentre" dans la cellule, alors la température extérieure est la température T_0 :

$$T = T_0 \quad (3.16)$$

- sinon le flux de chaleur \vec{q}_{ch} sortant est nul :

$$-\vec{n} \cdot \vec{q}_{ch} = 0 \quad (3.17)$$

avec \vec{n} le vecteur normal à la paroi.

Dans ce sous-domaine, le maillage est très peu raffiné. Le flux de chaleur n'a pas le temps d'atteindre ce sous-domaine, il ne sert que de condition aux limites pour le reste de la géométrie.

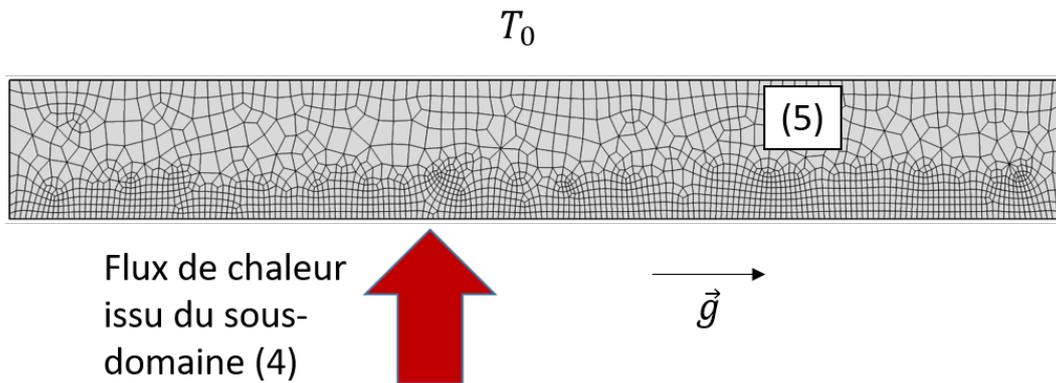


Figure 3.7: Maillage dans le sous-domaine (5) de l'air

Pour optimiser le calcul, deux étapes de calculs, une stationnaire et une temporelle, ont été définies où toutes les physiques ne sont pas résolues en même temps. Dans l'étape stationnaire, les profils de vitesse du fluide caloporteur et du potentiel électrique dans le liquide d'étude sont calculés. Ces résultats sont ensuite utilisés comme conditions initiales de l'étape temporelle, pendant laquelle sont calculées la diffusion de température et la variation du potentiel électrique due au passage de l'onde thermique (Figure 3.8).

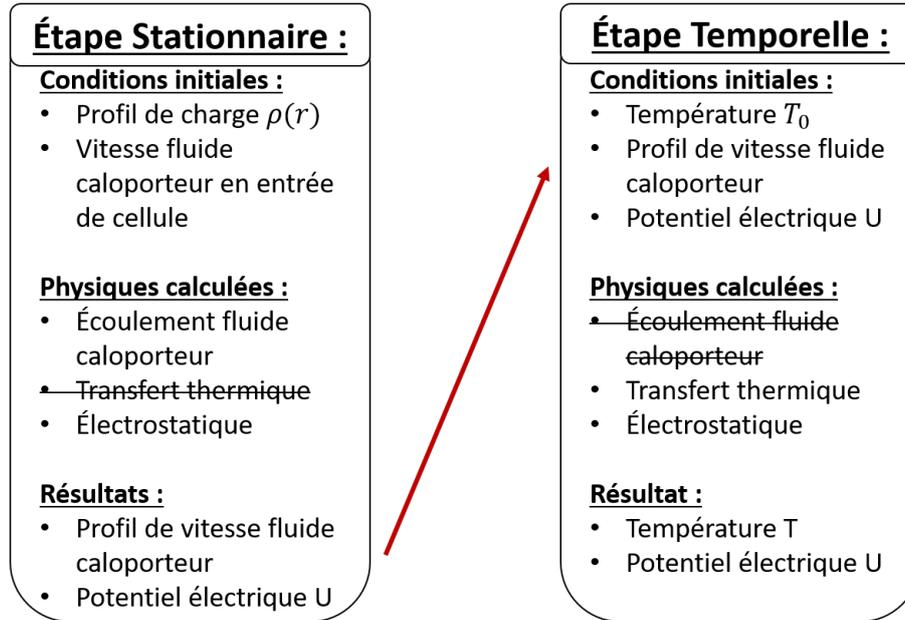


Figure 3.8: Schéma bloc du calcul sous Comsol avec l'étape stationnaire et l'étape temporelle

3.4 Réponse d'un liquide isolant comportant une DCE à l'application d'un échelon de température en l'absence de convection thermique

3.4.1 Hypothèses et grandeurs considérées

Dans cette étude, nous avons considéré comme échantillon une couche de liquide dont les propriétés thermiques et mécaniques sont celles du cyclohexane à température ambiante (voir section 2.3). Les variations de masse volumiques en dessous de la température de solidification ($\approx 6,5^\circ\text{C}$) sont extrapolées en conservant une loi linéaire. La distribution de charge imposée a la forme de la Figure 3.9, correspondant aux couches diffuses qui se créent au contact du liquide avec deux parois métalliques situées à $R_{int} = 16$ mm et $R_{Ext} = 19$ mm, selon les expressions (3.9) et (3.10). La densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd} a été fixée à 10^{-4} C.m $^{-3}$, en accord avec les observations expérimentales du chapitre 2, sauf pour l'étude paramétrique de son influence sur le signal (section 3.4.3.3). Dans cette dernière situation, elle est comprise entre 10^{-4} C.m $^{-3}$ et 10^{-2} C.m $^{-3}$, en ajoutant un cas avec une DCE dont les charges seraient négatives dans le liquide et de densité -10^{-4} C.m $^{-3}$. De la même manière, la longueur de Debye δ_0 est fixée à 100 μm , sauf à la section 3.4.3.2 qui traite de son effet sur le courant d'onde thermique, où elle varie entre 20 μm et 200 μm .

La valeur par défaut du paramètre α_ϵ , qui définit la variation de la permittivité de l'échantillon avec la température, est fixée par défaut à -10^{-4} K $^{-1}$, selon les variations de permittivité observées expérimentalement au Chapitre 2. Les variations de capacité avec la température observées dans le chapitre précédent correspondent essentiellement à des variations de permittivité, car les variations de coordonnées dû à la dilatation des électrodes sont d'au moins un ordre de grandeur inférieures à celles de la permittivité et la surface de contact ne varie pas car les électrodes sont toujours immergées dans le liquide. Néanmoins, les valeurs mesurées tiennent bien sûr compte de tous les effets : on simule en fait, en fixant

α_ε , les variations globales $\alpha_x - \alpha_\varepsilon$, mais sans déformations mécaniques de la structure.

Lors de l'étude paramétrique, l'intervalle de variation de α_ε est $[-10^{-4} \text{ K}^{-1}; -5 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}]$.

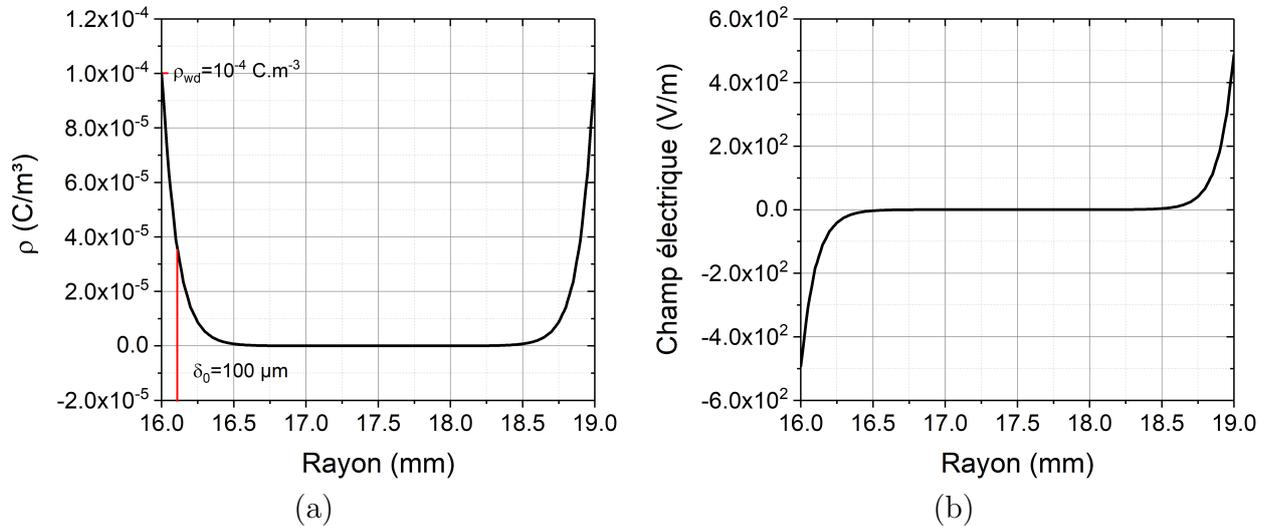


Figure 3.9: Profil de couche diffuse utilisé comme référence dans l'analyse paramétrique (a) et champ électrique correspondant (b)

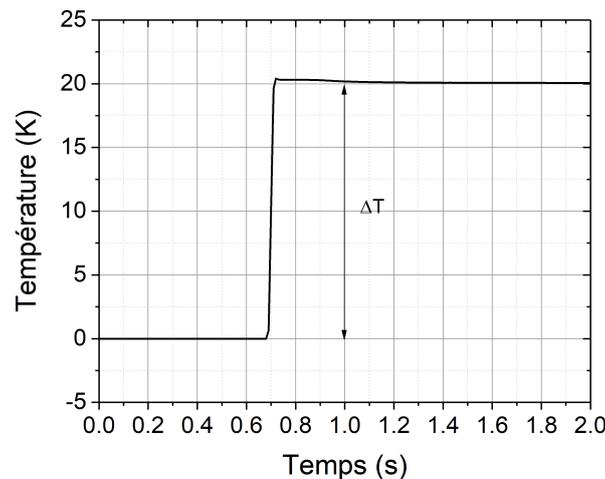


Figure 3.10: Échelon de température imposé à l'entrée de la cellule

La forme du stimulus thermique imposé au liquide caloporteur à l'entrée de la cellule est illustrée en Figure 3.10. Le temps de variation entre les niveaux T_0 et $T_0 + \Delta T$ ne peut pas être choisi infiniment court sous peine de voir diverger les calculs ; il a été fixé à 0,03 s, valeur limite pour assurer la convergence des calculs dans des temps raisonnables (de quelques heures pour les cas les plus simples à 12 heures lorsque plusieurs physiques sont résolues dans l'ensemble des domaines de calcul). Cette valeur est largement suffisante pour considérer que le stimulus s'apparente à un échelon de température. Les calculs débutent 0,7 s avant l'application de l'échelon afin de pouvoir bien distinguer toutes les phases de variation du signal d'onde thermique. Sauf exception précisée par la suite, l'amplitude de l'échelon thermique a été fixée à $\Delta T = 20 \text{ K}$ (ordre de grandeur de ce que l'on applique en pratique lors d'une expérience MOT). La variation de température dans l'échantillon débute à $R_{int} = 16 \text{ mm}$.

3.4.2 Méthodes de calcul du signal électrique d'onde thermique et tests de validation

Le calcul du courant d'onde thermique généré suite à l'application du stimulus de température à l'échantillon est calculé par intégration de la densité de courant de déplacement $\vec{J}_D(t) = \frac{\partial D_{\text{elec}}}{\partial t}$ sur l'une ou l'autre des deux frontières séparant le liquide d'étude des électrodes, à savoir soit sur la frontière entre les sous-domaines 3 et 2, soit sur la frontière séparant le sous-domaine 3 du sous-domaine 4 : $I(t) = \int_S \vec{J}_D(t) d\vec{S}$ (Figure 3.1). Comme le montre la Figure 3.11, les signaux calculés sur les deux frontières sont identiques. La partie positive du courant correspond à la contribution de la région où le champ est négatif. Cette contribution est très forte au début car "l'onde thermique" n'est pas encore amortie suite à sa diffusion dans le volume de l'échantillon. Au fur et à mesure que la température diffuse dans l'isolant, l'amplitude de "l'onde thermique" diminue, et la valeur du courant également. Par ailleurs, la diminution du courant dans le temps est également de plus en plus favorisée par l'arrivée du front thermique sur l'électrode opposée où le signe du champ électrique est inversé. En se rapprochant encore plus de cette électrode, l'influence du champ électrique induite par cette électrode domine induisant un changement de signe du courant. Même si "l'onde thermique" dans cette région est très "affaiblie" et que les valeurs du courant sont très faibles, le passage en négatif du courant est clair à partir de $t = 14$ s sur la Figure 3.11.

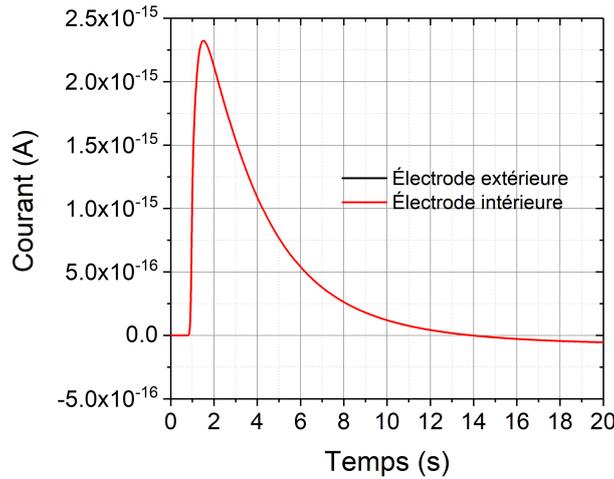


Figure 3.11: Courants de déplacement calculés numériquement aux électrodes intérieure et extérieure

À des fins de validation, nous avons comparé les signaux simulés entièrement numériquement de la Figure 3.11 avec les résultats d'un calcul "pseudo-analytique". Le courant "pseudo-analytique" représente la moyenne des n courants I_i , $i = 1..n$, calculées par intégration, à une hauteur h_i , du champ électrique $E(r)|_{h=h_i}$ et de la dérivée de la température $\frac{\partial \Delta T(r,t)}{\partial t}|_{h=h_i}$ (Figure 3.12) :

$$I_i(t) = -\alpha C \int_{R_{int}}^{R_{ext}} E(r)|_{h=h_i} \frac{\partial \Delta T(r,t)}{\partial t} |_{h=h_i} dr \quad (3.18)$$

$$I(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i(t) \quad (3.19)$$

À moins de définir autant de lignes de coupe qu'il y a de mailles dans la hauteur du sous-domaine de calcul, cette méthode est moins rigoureuse et nécessite aussi un temps de traitement plus important (plusieurs dizaines de minutes contre quelques secondes). Cependant, il est intéressant de comparer ces deux techniques dans des buts de validation des approches.

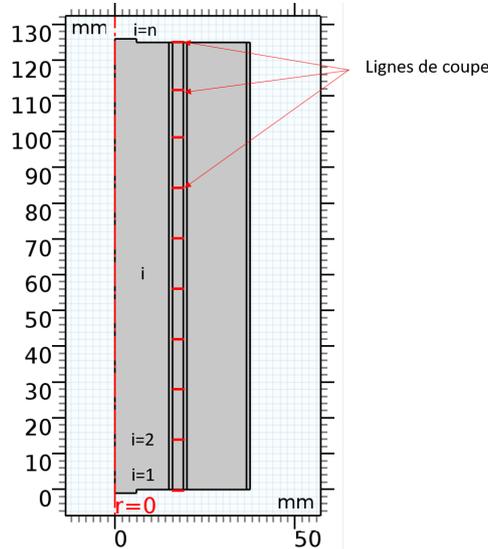


Figure 3.12: Schéma représentant les lignes de coupe sur lesquelles sont calculées l'expression analytique de la MOT

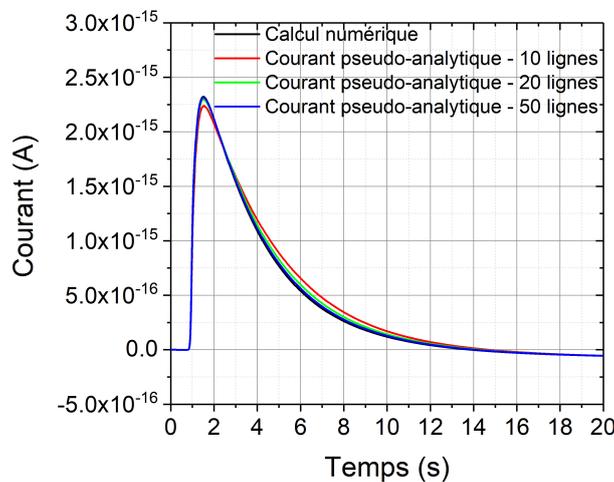


Figure 3.13: Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes de calcul du courant MOT

Des courants "pseudo-analytiques" ont été calculés à l'aide de moyennes faites sur 10, 20 et 50 lignes de coupe réparties uniformément sur la hauteur du sous-domaine. La Figure 3.13 montre que les résultats obtenus par les deux méthodes sont très proches. Les différences s'expliquent par le fait que les courants pseudo-analytiques sont calculés avec un nombre limité de lignes de coupe pour éviter un temps d'exportation des résultats trop long. Lorsque le nombre de ligne de coupe est augmenté, les résultats se superposent.

Pour pouvoir tenir compte des effets de la thermo-convection, la méthode numérique (intégration du courant de déplacement sur l'une des frontières du sous-domaine (3)) sera employée par la suite.

3.4.3 Analyse et validation paramétrique

3.4.3.1 Influence de l'échelon de température ΔT

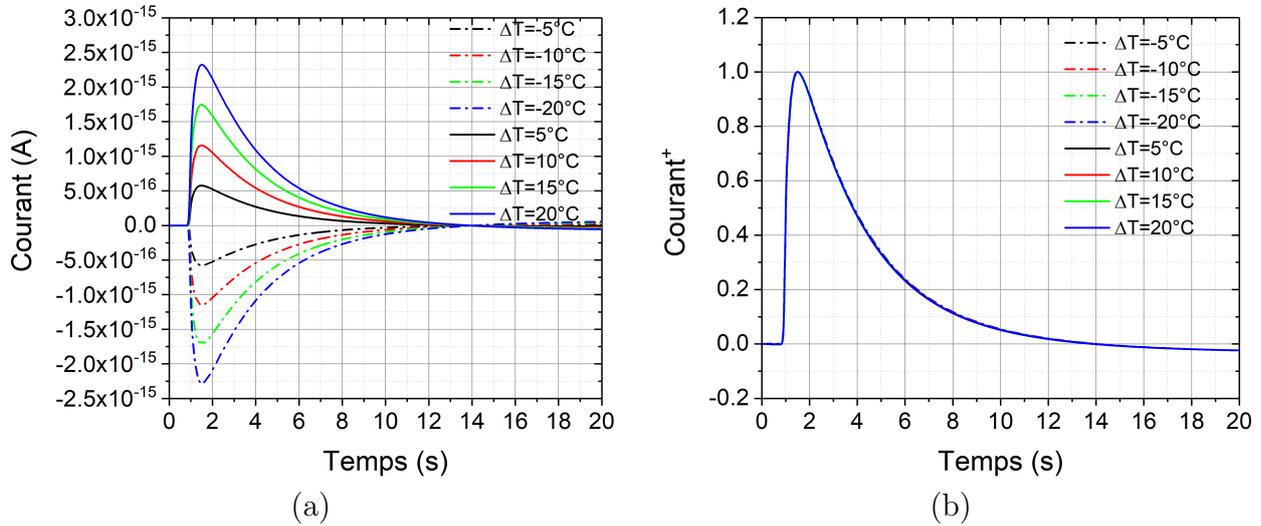


Figure 3.14: Courants d'onde thermique simulés avec différents échelons de température (a) et courants adimensionnés (b)

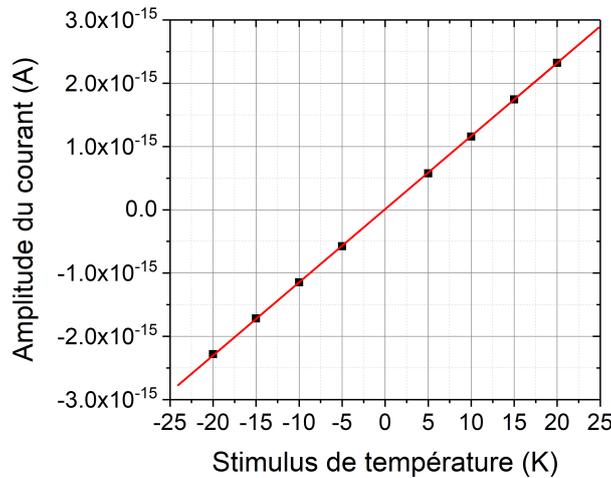


Figure 3.15: Évolution de l'amplitude du courant MOT en fonction de l'échelon de température

Des simulations sur l'influence de l'échelon de température ont été réalisées en utilisant les paramètres de référence définis à la section 3.4.1. La plage de variation de l'échelon est de -20 K à 20 K, par pas de 5 K. Chaque échelon met la même durée pour atteindre la consigne et intervient au même moment.

Les résultats obtenus sont tracés en Figure 3.14 et 3.15. Ces figures montrent clairement que l'amplitude de l'échelon influe dans une proportion identique sur l'amplitude du courant d'onde thermique, tel que prédit par l'expression analytique (1.135), où $\frac{\partial \Delta T}{\partial t}$ est proportionnelle à ΔT . Ceci est bien illustré dans la Figure 3.14(b), où tous les courants ont été adimensionnés en les divisant par leur amplitude : les courbes sont parfaitement superposées. La Figure 3.15 montre la proportionnalité entre les amplitudes des courants et celles

des échelons, et les Figures 3.16 et 3.17 permettent d'avoir un aperçu de la température et de "l'onde thermique" à travers l'échantillon à différents instants. D'autre part, pour deux échelons de températures de 20°C et -20°C (Figure 3.16), la Figure 3.17 permet d'avoir un aperçu "l'onde thermique" à travers l'échantillon à différents instants. L'onde thermique après quelques secondes est très affaiblie, la contribution de la deuxième double couche électrique (côté opposé à l'électrode excitée) sur courant d'onde thermique est très faible.

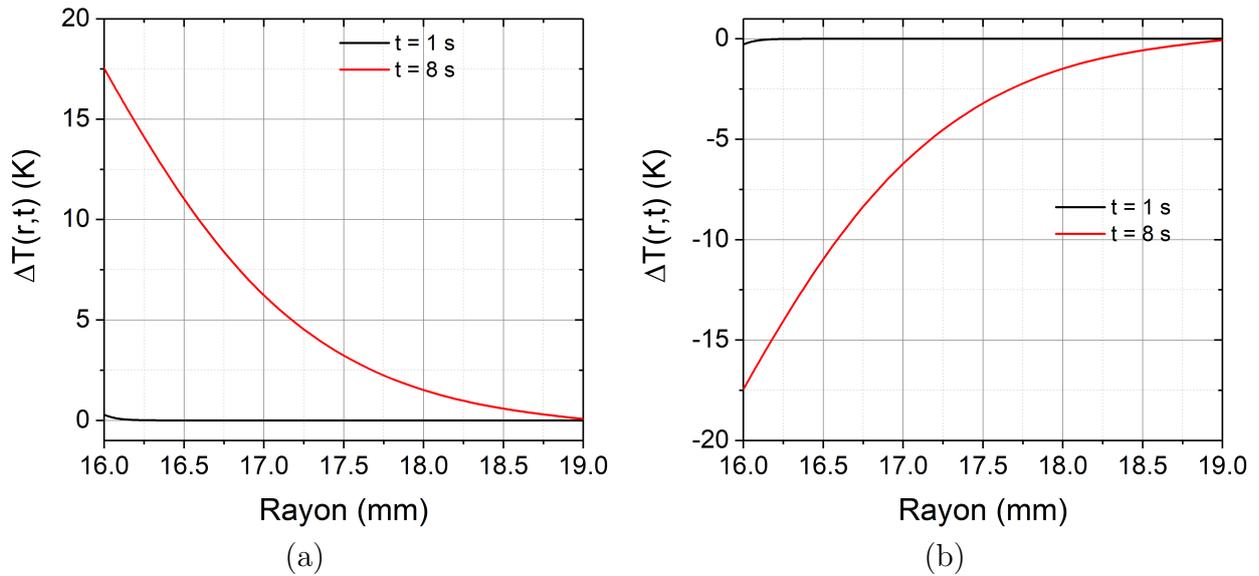


Figure 3.16: Échelon de température à $t = 1$ s et $t = 8$ s dans l'échantillon à $z = \text{hauteur}/2$ pour un stimulus de 20 K (a) et -20 K (b)

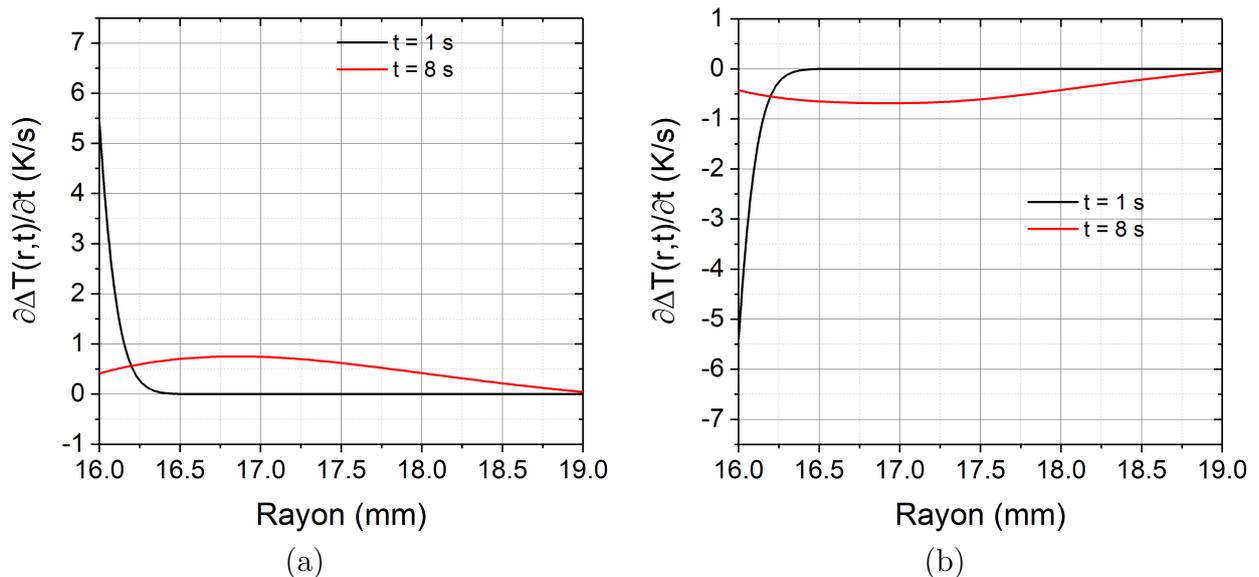


Figure 3.17: Ondes thermiques à $t = 1$ s et $t = 8$ s dans l'échantillon à $z = \text{hauteur}/2$ pour un stimulus de 20 K (a) et -20 K (b)

3.4.3.2 Influence de la longueur de Debye δ_0

La Figure 3.18(a) montre l'évolution temporelle des courants MOT calculés pour différentes épaisseurs de couche diffuse pour un échelon de 20 K. Au fur et à mesure que δ_0 augmente, l'amplitude du courant d'onde thermique augmente et son maximum est atteint de plus en plus tard. Afin d'expliquer ces résultats, il faut prendre en compte à la fois la variation de la répartition de la charge (et du champ, Figure 3.19) et la diffusion de "l'onde thermique" (à travers l'équation analytique). En effet, le paramètre constant de la DCE est ici $\rho_{wd} = 10^{-4} \text{ C.m}^{-3}$. En conservant ρ_{wd} constant et en augmentant l'épaisseur de la couche diffuse, la valeur du champ électrique E et la zone sur laquelle ce champ est non-nul augmente; par conséquent, la contribution du produit $E(r) \frac{\partial \Delta T}{\partial t}$ augmente pour un t donné. Comme le courant est l'intégrale de ce produit sur la distance inter-électrodes, l'amplitude du courant augmente et il s'étale de plus en plus.

La longueur δ_0 est donc un paramètre qui, à ρ_{wd} constant, agit à la fois sur la dynamique du courant et sur son amplitude.

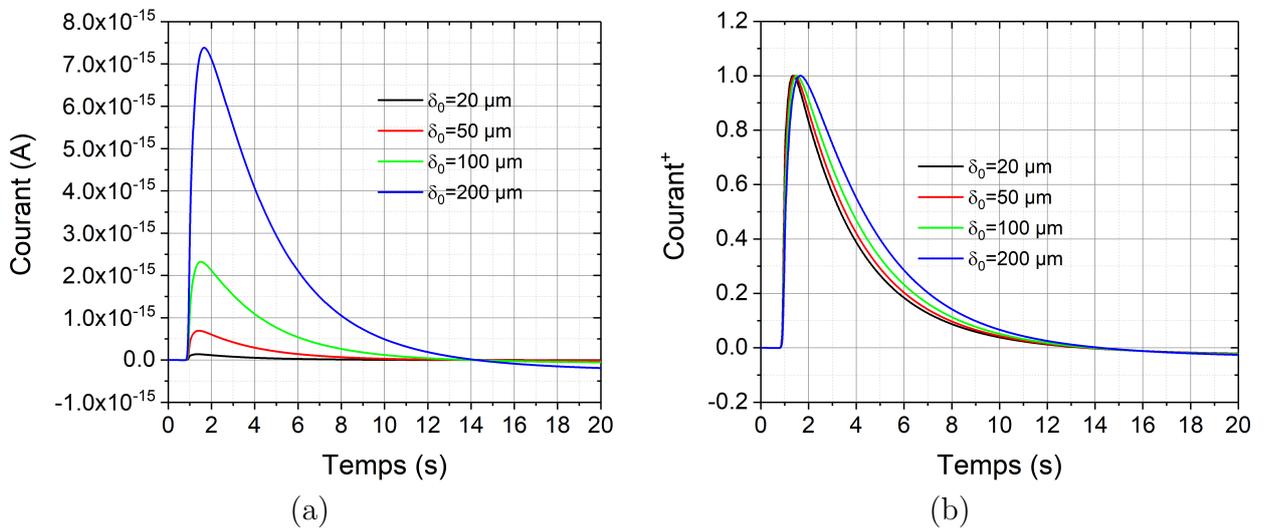


Figure 3.18: Courants d'onde thermique simulés avec différentes épaisseurs de couche diffuse δ_0 avec $\rho_{wd} = 10^{-4} \text{ C.m}^{-3}$ et un échelon de 20 K (a) et courants adimensionnés (b)

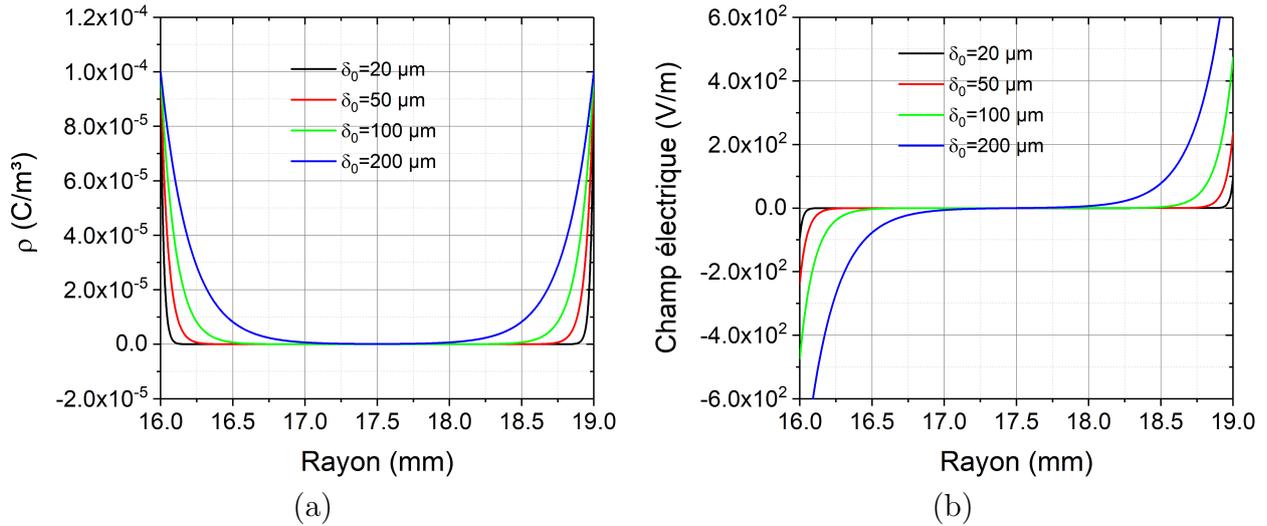


Figure 3.19: Profils de couche diffuse utilisés pour calculer les courants de la Figure 3.18 (a) et champs électriques correspondants (b)

3.4.3.3 Influence de la densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd}

Les Figures 3.20 et 3.21 montrent l'influence de la valeur de densité de charge à la paroi ρ_{wd} sur les signaux d'onde thermique. Ce paramètre n'agit pas sur la forme des signaux, la valeur du courant à un instant donné étant strictement proportionnelle à ρ_{wd} . Ceci est tout à fait en accord avec ce qui peut être attendu, la forme de la répartition du champ et de la charge n'étant pas modifiés par le changement de ρ_{wd} ; seules leurs amplitudes sont modifiées, et le courant MOT doit donc varier dans la même proportion.

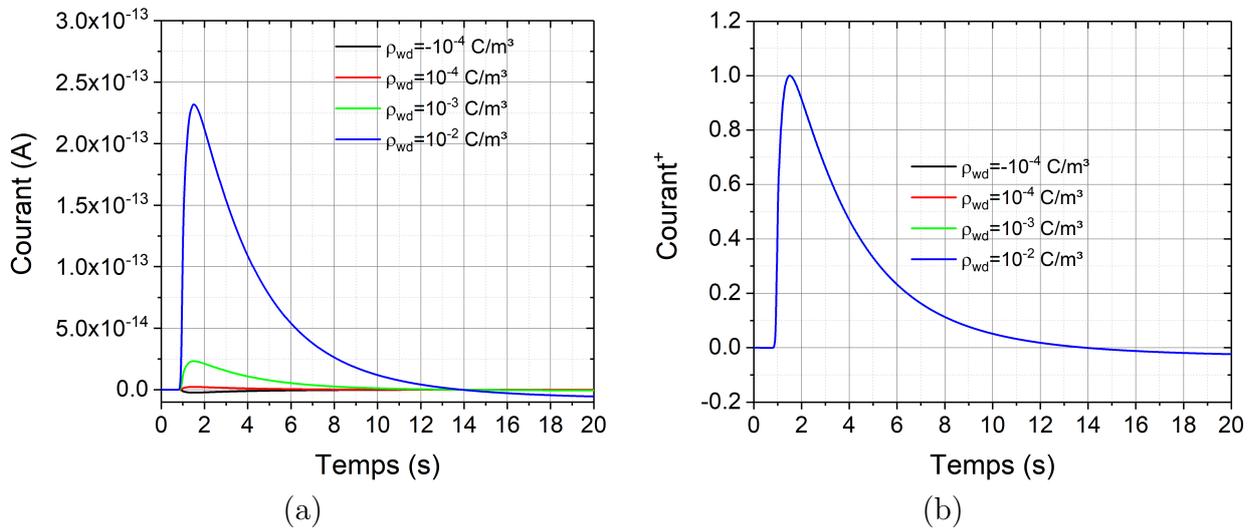


Figure 3.20: Courants d'onde thermique simulés avec différentes densités volumiques de charge à la paroi ρ_{wd} (a) et courants adimensionnés (b)

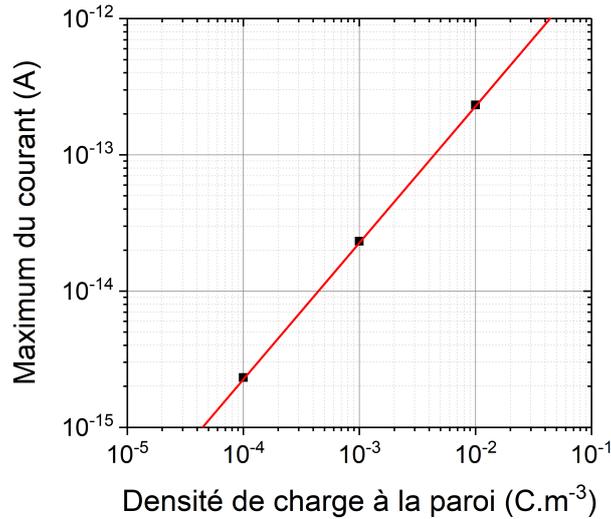


Figure 3.21: Évolution du maximum de courant MOT en fonction de la densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd}

3.4.3.4 Influence du coefficient de variation relative de la permittivité avec la température α_ε

Dans les figures 3.22 et 3.23 sont présentées des résultats de simulations de courants transitoires obtenus avec un stimulus thermique $\Delta T = 20$ K appliqué à un échantillon contenant une charge dont la répartition est celle de la Figure 3.9.

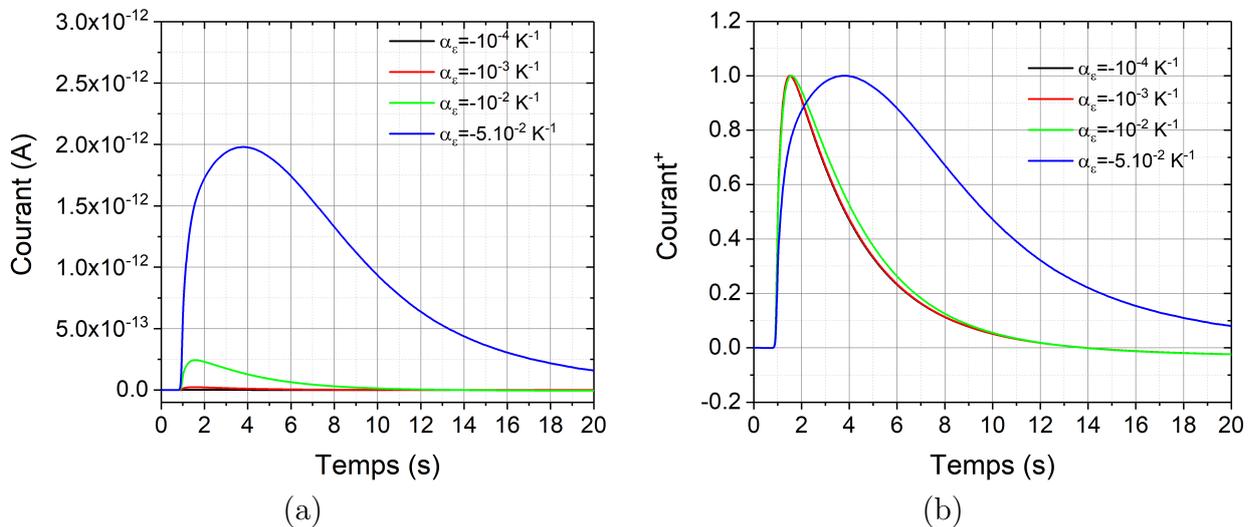


Figure 3.22: Courants d'onde thermique simulés avec différentes valeurs du paramètre α_ε (a) et courants adimensionnés (b)

Les courants ont été obtenus avec des valeurs du coefficient α_ε de -10^{-4} K⁻¹, -10^{-3} K⁻¹, -10^{-2} K⁻¹ et $-5 \cdot 10^{-2}$ K⁻¹. Pour $|\alpha_\varepsilon| < 10^{-2}$ K⁻¹, les valeurs des courants varient bien dans les mêmes proportions que α_ε , en accord avec l'équation classique de la MOT (1.135), mais pour des valeurs absolues supérieures à 10^{-2} K⁻¹, cette proportionnalité n'est plus respectée : les courants ont tendances à s'étaler de plus en plus, et leurs amplitudes à augmenter plus vite que l'augmentation de $|\alpha_\varepsilon|$ (Figures 3.23 et 3.22(b)).

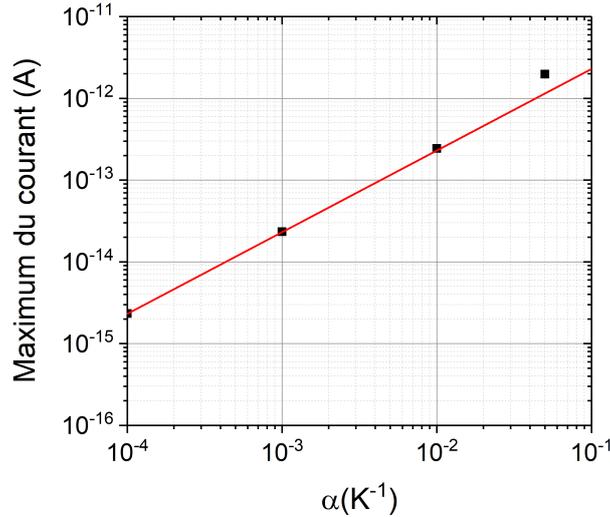


Figure 3.23: Évolution du maximum de courant MOT en fonction de α_ε

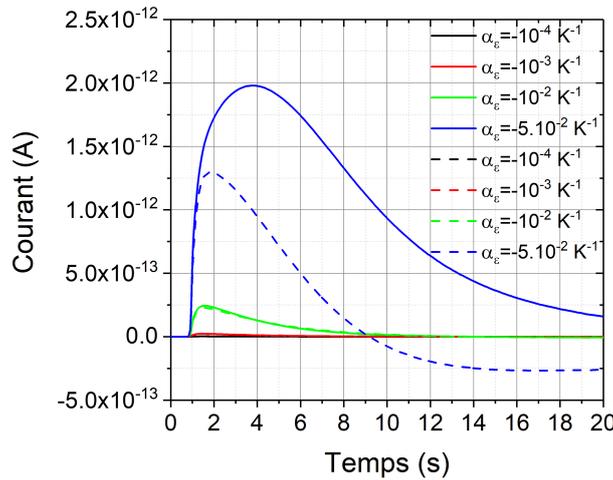


Figure 3.24: Comparaison des courants MOT calculés numériquement (traits pleins) et des courants obtenus avec l'expression analytique de la MOT (1.133) (pointillés) en faisant varier α_ε

Afin d'expliquer cette déviation du comportement prévu par l'expression analytique classique (1.135), il faut tenir compte de conditions dans lesquelles cette expression, ou celle encore plus générale (1.133), ont été établies. Ces expressions analytiques ont été obtenus en considérant que $|\alpha| < 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $|\Delta T| < 30 \text{ K}$ [128]. En comparant les courants de déplacement aux courant MOT (Figure 3.24), les deux types de courants sont identiques jusqu'à environ $\alpha \approx 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. Au-dessus de cette valeur, le courant MOT n'est plus proportionnel à α , car l'hypothèse citée n'est plus respectée.

3.4.3.5 Influence de la distribution des charges

Les huiles minérales additivées ont sensiblement la même quantité de charges Q_{CD} , avec des profils de couche diffuse différents. Nous avons souhaité analyser comment se comporte les signaux d'onde thermique pour de tels profils. La quantité de charges dans une couche

diffuse est calculée avec le profil imposé :

$$\rho(x) = \rho_{wd} \cdot \exp\left(-\frac{x}{\delta_0}\right) \quad (3.20)$$

avec $x = r - R_{int}$. La quantité de charge par unité de surface dans la couche diffuse Q_{SCD} s'obtient en intégrant l'équation précédente entre 0 et $+\infty$:

$$\int_0^{+\infty} \rho(x) dx = -\rho_{wd}\delta_0 \left[\exp\left(-\frac{x}{\delta_0}\right) \right]_0^{+\infty} = Q_{SCD} = \text{constante} \quad (3.21)$$

$$Q_{SCD} = -\rho_{wd}\delta_0 (\exp(-\infty) - \exp(0)) = \rho_{wd}\delta_0 \quad (3.22)$$

Pour conserver une quantité de charge constante Q_{SCD} , le produit $\rho_{wd}\delta_0$ doit être constant [153]. Nous avons établi deux profils en plus du profil de référence : un en "proche paroi", avec $\rho_{wd} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ C.m}^{-3}$ et $\delta_0 = 50 \mu\text{m}$, et l'autre plus diffus, avec $\rho_{wd} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ C.m}^{-3}$ et $\delta_0 = 200 \mu\text{m}$ (Figure 3.25).

Les signaux d'onde thermique simulés avec ces profils sont présentés en Figure 3.26. À quantité de charges constante dans la couche diffuse, plus le δ_0 est faible, plus le pic de courant intervient tôt, comme évoqué dans la section 3.4.3.2. L'amplitude du courant d'onde thermique est plus importante pour le profil le plus diffus et diminue à mesure que le profil se rapproche de l'interface. Ce comportement s'explique par le champ électrique qui a une valeur qui tend vers 0 plus rapidement lorsque δ_0 est faible. Le produit de $E(x, t) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t}$ diminue plus rapidement pour les longueurs de Debye les plus faibles, amortissant ainsi plus rapidement le signal d'onde thermique.

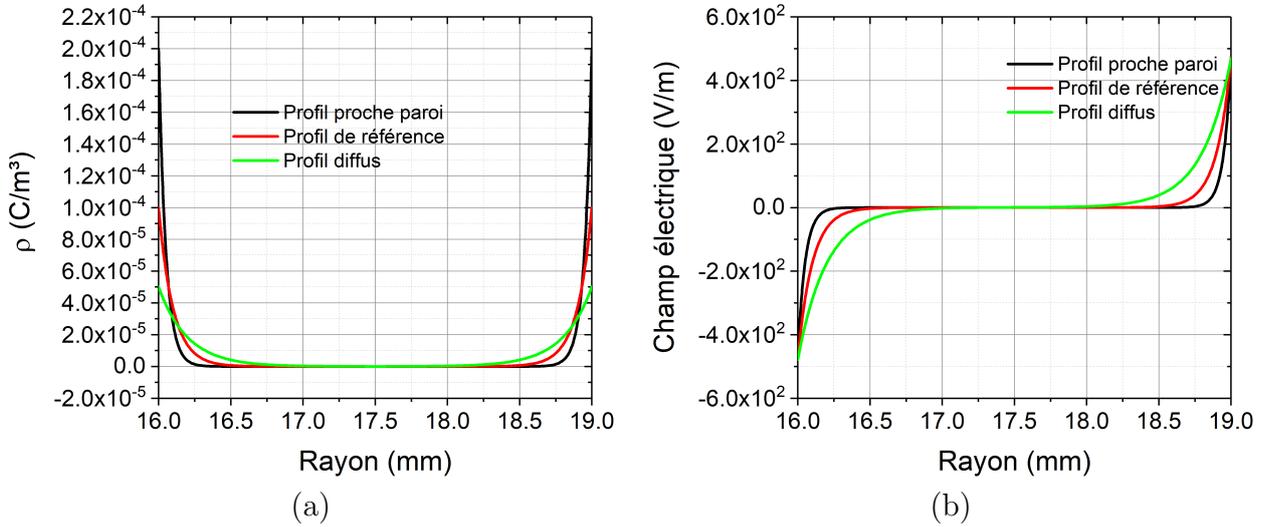


Figure 3.25: Profils de couche diffuse à charge constante $Q_{SCD} = \rho_{wd}\delta_0$ utilisés dans l'analyse paramétrique (a) et champs électriques correspondant (b)

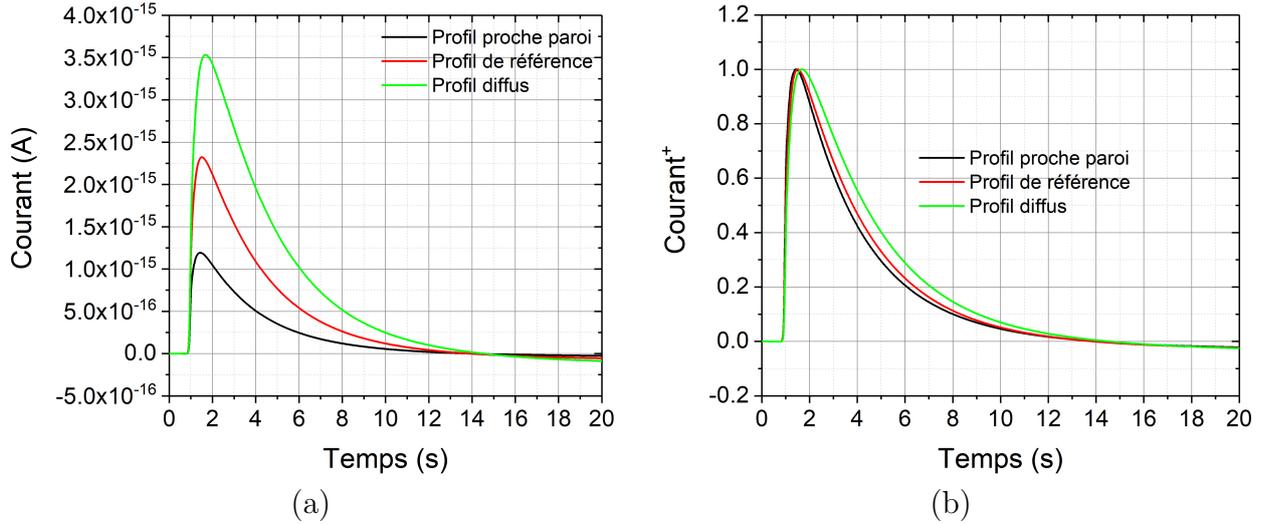


Figure 3.26: Courants d'onde thermique simulés avec différents profils de couche diffuse en variant l'épaisseur de couche diffuse δ_0 et la densité de charge à la paroi ρ_{wd} à charge constante $Q_{SCD} = \rho_{wd}\delta_0$ (a) et courants adimensionnés (b)

3.4.3.6 Influence de la position de la zone chargée

Afin d'analyser l'effet de la position des charges sur les signaux expérimentaux, nous avons réalisé plusieurs simulations dans lesquelles l'interface est virtuellement déplacée en profondeur de l'échantillon de $50 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$ (Figure 3.27). Nous avons été cependant dans l'impossibilité de décaler les charges d'une distance de quelques dizaines de nanomètres (correspondant aux épaisseurs de couches compactes théoriques) en raison de problèmes de convergence liés au maillage. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.28.

On constate que l'amplitude du courant diminue sensiblement lorsque la zone chargée s'écarte de l'électrode et que les signaux s'étalent de plus en plus. Ceci est relié à l'écrasement de l'onde thermique au fur et à mesure qu'elle diffuse dans le matériau, qui fait que le produit $E(r) \frac{\partial \Delta T(r,t)}{\partial t}$ devient de plus en plus faible lorsque le plan de charge s'éloigne de la frontière (Figure 3.29).

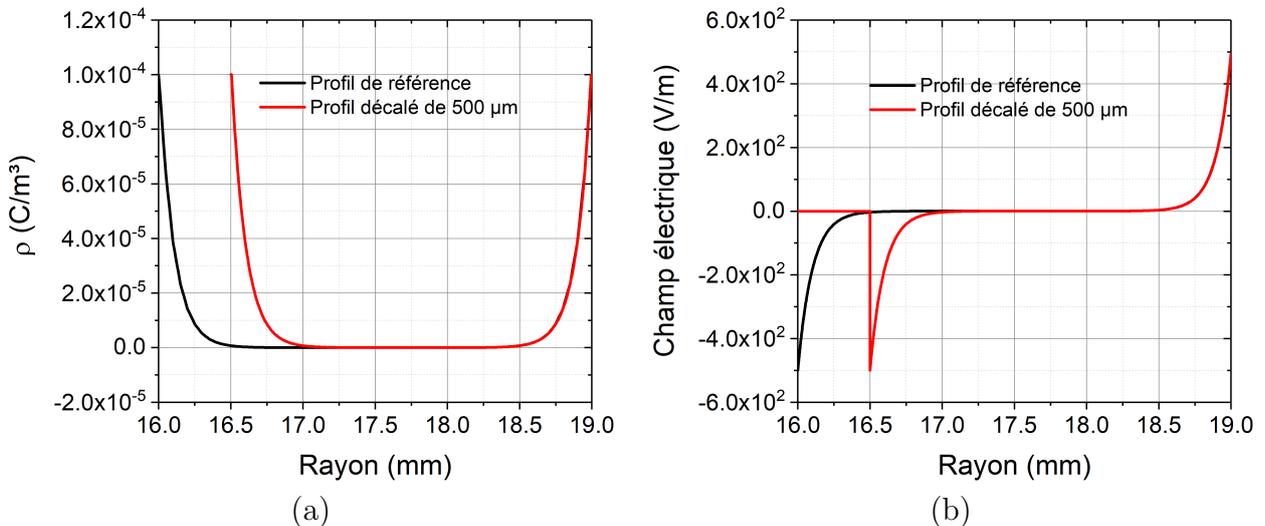


Figure 3.27: Profils de couche diffuse de référence et décalé de $500 \mu\text{m}$ de l'électrode (a) et champs électriques correspondant (b)

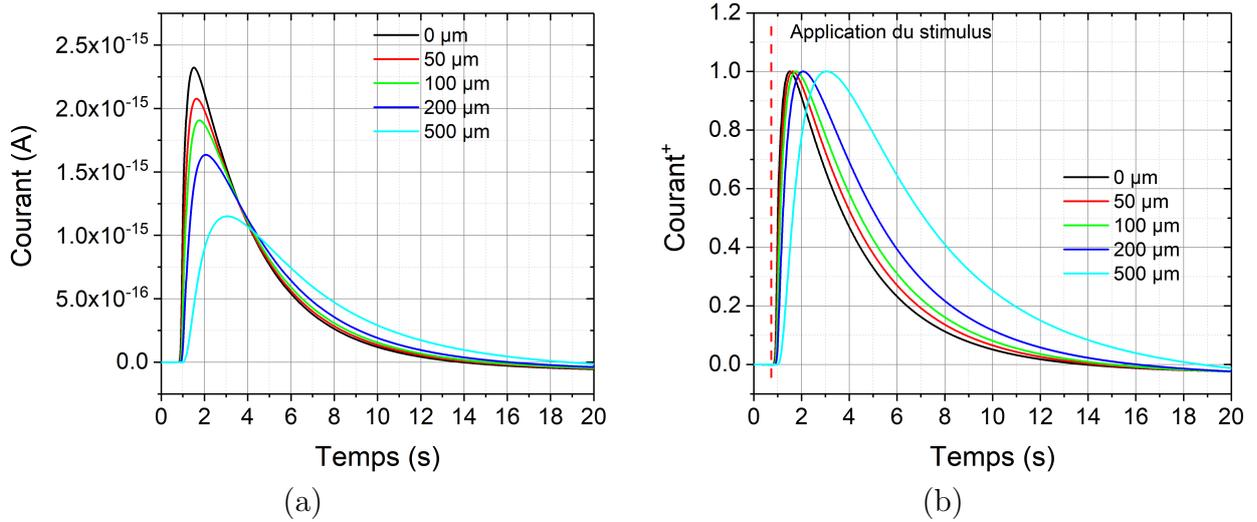


Figure 3.28: Évolution du courant MOT (a) et du courant adimensionné (b) en faisant varier la position du plan de charge

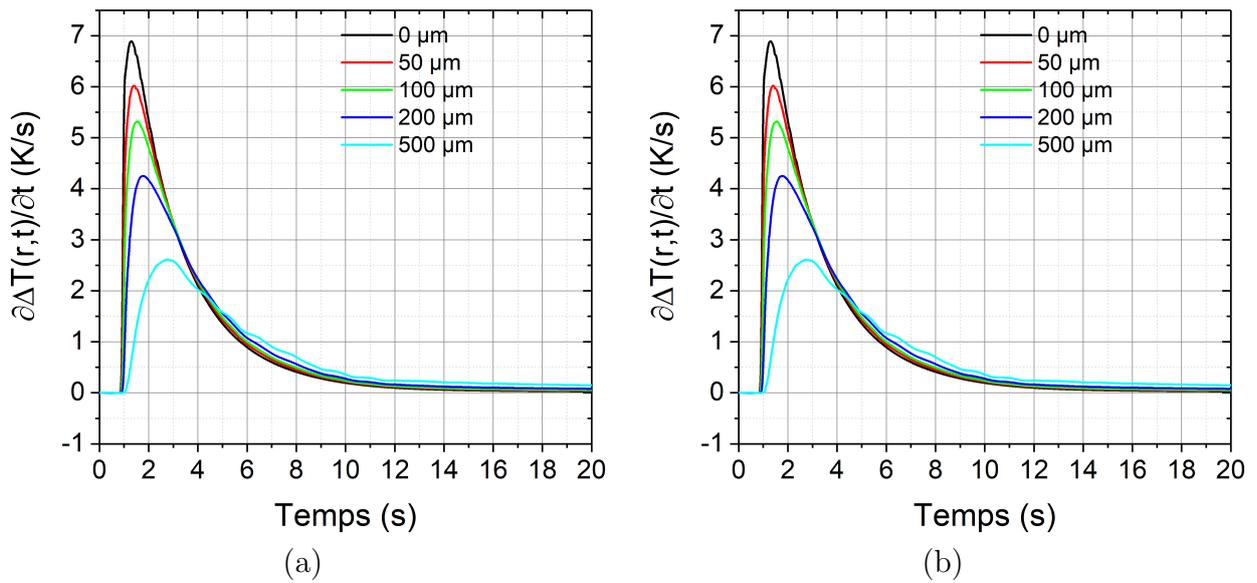


Figure 3.29: Ondes thermiques à $r = R_{int}$, $r = R_{int} + 50 \mu\text{m}$, $r = R_{int} + 100 \mu\text{m}$, $r = R_{int} + 200 \mu\text{m}$ et $r = R_{int} + 500 \mu\text{m}$ à $z = \text{hauteur}/2$ pour un stimulus de 20 K (a) et -20 K (b)

3.4.3.7 Conclusions

Cette étude par simulation, réalisée dans une configuration sans convection thermo-électrique et de ce fait proche de celle d'un échantillon solide, nous a permis, d'une part, de valider la méthode de calcul numérique proposée, et d'autre part d'obtenir des informations liées à l'évolution des signaux selon plusieurs paramètres liés au matériau et à la DCE, qui seront utiles lors de l'analyse et de l'interprétation des résultats expérimentaux.

Les calculs ont pu montrer, quantitativement et qualitativement, de quelle manière la distribution des charges dans la couche diffuse régit la dynamique et l'amplitude des signaux électriques transitoires. Ils ont fait ressortir que la dynamique est principalement régie par l'épaisseur de la couche diffuse, alors que l'amplitude est déterminée à la fois par la densité

de charge à la paroi, la longueur de Debye et le paramètre α_ε . Les limites du modèle analytique utilisé classiquement ont pu être approchées et analysées, notamment par rapport au paramètre α_ε .

Dans la section suivante, nous analyserons plus en profondeur le comportement d'un liquide soumis à un échelon de température et les signaux susceptibles d'être mesurés expérimentalement, en tenant compte des phénomènes de thermo-convection.

3.5 Étude des effets de la convection thermique

Les calculs précédents n'ont pas tenu compte des effets de convection qui sont susceptibles d'apparaître dans les liquides. L'apparition et les effets de la convection thermique dépendent notamment des valeurs de la viscosité et des variations de la masse volumique des liquides avec la température. Compte tenu de la nature du stimulus appliqué et des matériaux étudiés, il convient de les analyser et de les quantifier.

L'application d'un gradient de température à un liquide peut provoquer sa mise en mouvement, suite à des variations localisées de masse volumique. Le cas d'école de ce problème est l'instabilité de Rayleigh-Bénard. Un liquide est maintenu à une température T_1 à une hauteur $z = 0$ et à une température $T_0 < T_1$ à une hauteur $z = h$ (Figure 3.30 (a)). Le gradient de température est ainsi dans le même sens que celui de la gravité. La masse volumique à haute température étant plus faible que celle à basse température, le fluide chaud va remonter sous l'effet de la poussée d'Archimède et le fluide froid va descendre sous l'effet de la gravité. Ces deux effets combinés vont créer des cellules de convection (Figure 3.30 (b)).

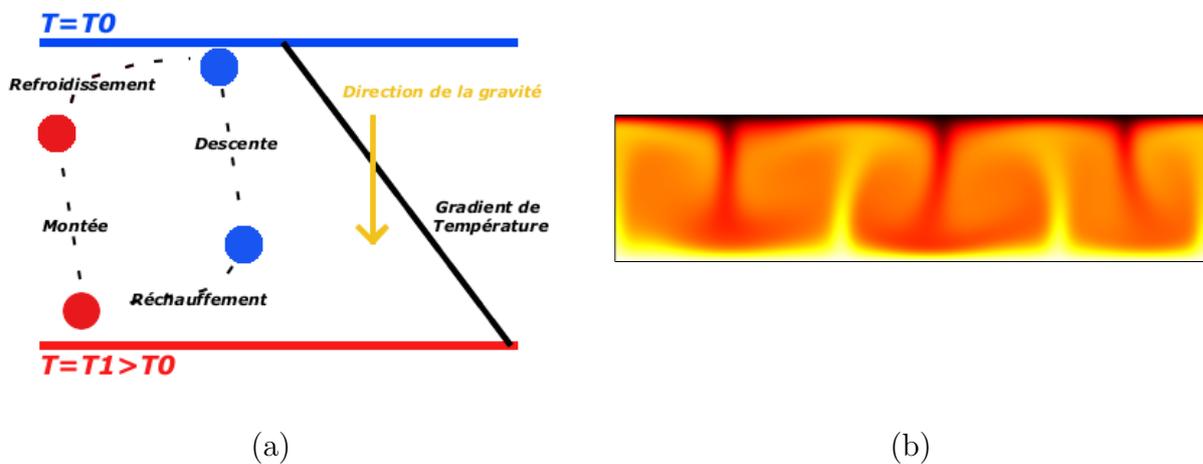


Figure 3.30: Schéma de l'instabilité de Rayleigh-Bénard [154] (a) et illustration de cellules convectives de Rayleigh-Bénard (b)

La stabilité de ce problème est déterminée à l'aide du nombre de Rayleigh :

$$\text{Ra} = \frac{\beta g L_c^3 (T_1 - T_0) W}{\nu} \quad (3.23)$$

avec $\beta = \frac{1}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T}$ le coefficient de dilatation volumique du liquide en K^{-1} , L_c la longueur caractéristique de la géométrie en m, ν la viscosité cinématique en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $W = \rho_m C_p / \lambda$ l'inverse de la diffusité thermique en $\text{s} \cdot \text{m}^{-2}$.

Lorsque ce nombre a une valeur inférieure à 1709 dans le cas d'un volume fermé, les transferts thermiques se font uniquement par conduction. Quand ce nombre dépasse 1709, un mouvement convectif se crée, en générant des cellules dites "de Bénard".

Dans notre configuration, nous refroidissons/réchauffons une paroi verticale, tandis qu'une autre paroi verticale est à la température initiale du liquide d'étude. Plusieurs travaux ont été effectués pour étudier les mouvements convectifs dans des configurations similaires [155, 156, 157]. En plus du nombre de Rayleigh, un autre paramètre a alors été défini par les auteurs pour caractériser la mise en mouvement du liquide dans des configurations de parois verticales différentiellement tempérées : le rapport $A = \frac{\text{hauteur}}{\text{épaisseur}}$. Dans notre cas, $A \approx 41$, et cette valeur de paramètre a été peu étudiée ; la plupart des travaux de la littérature donnent des résultats pour des rapports n'excédant pas 40. Une étude expérimentale et numérique a été faite sur une configuration suffisamment proche de la nôtre pour pouvoir servir de référence [155] ($A = 40$). Que ce soit pour les résultats expérimentaux ou numériques, les auteurs ont montré que, pour des nombres de Rayleigh supérieurs à 3550, des mouvements convectifs sont présents dans le fluide, sans pour autant préciser la valeur critique pour laquelle ils commencent à s'établir. En régime établi et pour des nombres de Rayleigh supérieurs à 6800, la structure convective se complexifie et se scinde en plusieurs cellules de convection.

Les signaux MOT étant de relativement courte durée, il est peu probable que le mouvement convectif s'établisse totalement pendant la mesure. Nous faisons l'hypothèse que pendant la mesure nous avons une configuration analogue à un modèle à deux sources de température.

Pour les échantillons considérés, la longueur caractéristique vaut $L_c = 3$ mm, ce qui correspond à l'espace inter-électrodes. Pour le cyclohexane, le coefficient de dilatation volumique est déterminé à partir de la loi de variation de sa masse volumique (2.1) : il vaut $\beta_{C_6H_{12}}^+ = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour un échelon de température $\Delta T = +20 \text{ K}$ et $\beta_{C_6H_{12}}^- = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour un échelon de température $\Delta T = -15 \text{ K}$. Le stimulus négatif considéré est plus faible que le positif à cause du haut point de solidification de ce liquide ($\approx 6,5^\circ\text{C}$) qui empêche de descendre plus bas en température. Ces conditions donnent un nombre de Rayleigh d'environ 36800 pour l'échelon positif et d'environ 29700 pour l'échelon négatif. Au vu de ces valeurs, il est probable que des mouvements de convection soient générés dans le cyclohexane durant l'application de tels échelons de température.

Pour l'huile minérale, qui est plus visqueuse (17 mPa.s contre 0,976 mPa.s pour le cyclohexane) et donc plus difficile à mettre en mouvement, le nombre de Rayleigh vaut 2000 pour un échelon de $\pm 20 \text{ K}$ (la variation de masse volumique de l'huile minérale est linéaire sur la plage choisie et deux fois plus faible que celle du cyclohexane). La présence de cellules de convection est donc moins probable. Nous allons cependant vérifier cette hypothèse, au vu de la valeur du nombre de Rayleigh, qui est proche de la valeur critique pour une configuration similaire à la nôtre.

3.5.1 Étude par simulation de la convection thermique sans transport de charge de la couche diffuse de la DCE

3.5.1.1 Modèles de calcul

Pour intégrer les éventuels mouvements convectifs dans la simulation, il faut calculer le déplacement de fluide lié au gradient de température, mais également tenir compte de la convection du champ de température par le champ de vitesse (3.8). Pour cela, nous avons ajouté une physique d'écoulement laminaire au sous-domaine de l'échantillon, qui est couplée

avec la température. Pour simuler ce mouvement convectif, il existe plusieurs possibilités : nous en avons retenu 2. La première consiste à considérer l'écoulement de fluide comme étant compressible. Il s'agit alors de résoudre les équations de Navier-Stokes (3.6) avec l'équation de conservation de la masse pour un écoulement compressible (3.24) :

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_m \vec{v}) = 0 \quad (3.24)$$

La seconde possibilité revient à utiliser l'approximation de Boussinesq [158]. Elle permet de simplifier les équations de Navier-Stokes en ne tenant compte que des variations de masse volumique liées à la température, et d'y rajouter l'équation de conservation pour un écoulement incompressible ($\vec{\nabla} \cdot (\vec{v}) = 0$) au lieu de l'équation (3.24). De cette manière, les équations à résoudre sont réduites aux équations (3.7) et (3.25).

$$\rho_{m_0} \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right] = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \mu_{dyn} \vec{\nabla}^2 \vec{v} + \rho_{m_0} \beta (T - T_0) \vec{g} \quad (3.25)$$

avec ρ_{m_0} la masse volumique à la température initiale T_0 . Nous allons comparer ces deux approches.

Quel que soit le cas choisi, le solveur a besoin d'une référence ponctuelle de pression relative. Nous avons choisi de placer cette référence à la surface haute de l'échantillon, sur l'électrode extérieure, avec une valeur de 0 Pa. De plus, il convient de rajouter aux termes du membre droit de l'équation (3.6) et (3.25) la contribution des forces électro-hydro-dynamique, à savoir :

$$\vec{f}_{EHD} = \rho \vec{E} - \frac{1}{2} E^2 \vec{\nabla} \varepsilon + \frac{1}{2} \vec{\nabla} \left(\rho_m \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_m} E^2 \right) \quad (3.26)$$

avec $\rho \vec{E}^2$ la force de Coulomb, $-\frac{1}{2} E^2 \vec{\nabla} \varepsilon$ la force diélectrophorétique et $\frac{1}{2} \vec{\nabla} \left(\rho_m \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_m} E^2 \right)$ la force d'électrostriction. Néanmoins, compte tenu des valeurs de charges, des champs électriques, des gradients de permittivité dans les liquides étudiés, et bien que ce soit ce terme qui est à l'origine du courant de déplacement que nous allons simuler, les forces EHD sont bien plus faibles devant les autres termes et n'ont pas d'influence sur l'écoulement du liquide étudié. Elles peuvent donc être négligées. Nous verrons par la suite (au chapitre 4), que cette hypothèse est tout à fait justifiée.

Le calcul des nombres de Rayleigh a montré qu'en fonction de la viscosité des liquides, les effets thermo-convectifs peuvent être plus ou moins importants. Pour étudier l'importance de ces effets, deux liquides sont étudiés : l'un peu visqueux, avec les propriétés du cyclohexane, et l'autre visqueux, avec les propriétés de l'huile minérale.

3.5.1.2 Cas d'un fluide peu visqueux (type cyclohexane $\mu_{dyn} = 0,976 \text{ mPa.s}$)

Dans ce cas, le nombre de Rayleigh atteint des valeurs supérieures à 30000 pour des échelons thermiques d'une amplitude $\pm 20 \text{ K}$. Cette valeur signifie que les transferts convectifs sont a priori prépondérants devant les transferts conductifs. Pour vérifier la présence de mouvements convectifs, la composante verticale du champ de vitesse pour un échelon de 20 K est tracée pour chaque approche numérique sur la Figure 3.31, à $t = 8 \text{ s}$ après application du stimulus. Sur cette figure, une valeur positive de la vitesse correspond à un mouvement vertical ascendant, tandis qu'une valeur négative correspond à un mouvement vertical descendant. Le stimulus thermique est appliqué à gauche ($r = 16 \text{ mm}$). Dans le cas d'un échelon positif, l'échantillon fluide du côté du stimulus va chauffer, sa masse volumique va localement diminuer et créer un mouvement vertical ascendant du liquide. La quantité

de mouvement étant conservée, de l'autre côté va s'initier un mouvement vertical descendant. Pour un échelon négatif, le sens de mouvement du fluide est inversé. La Figure 3.31 montre ainsi la mise en place d'une cellule de convection dans le fluide peu visqueux après l'application de l'échelon de température, comme le laissait pressentir la valeur du nombre de Rayleigh. Mise à part la vitesse qui est plus importante avec l'approche compressible, la structure de la cellule convective obtenue avec les deux méthodes de calcul est similaire.

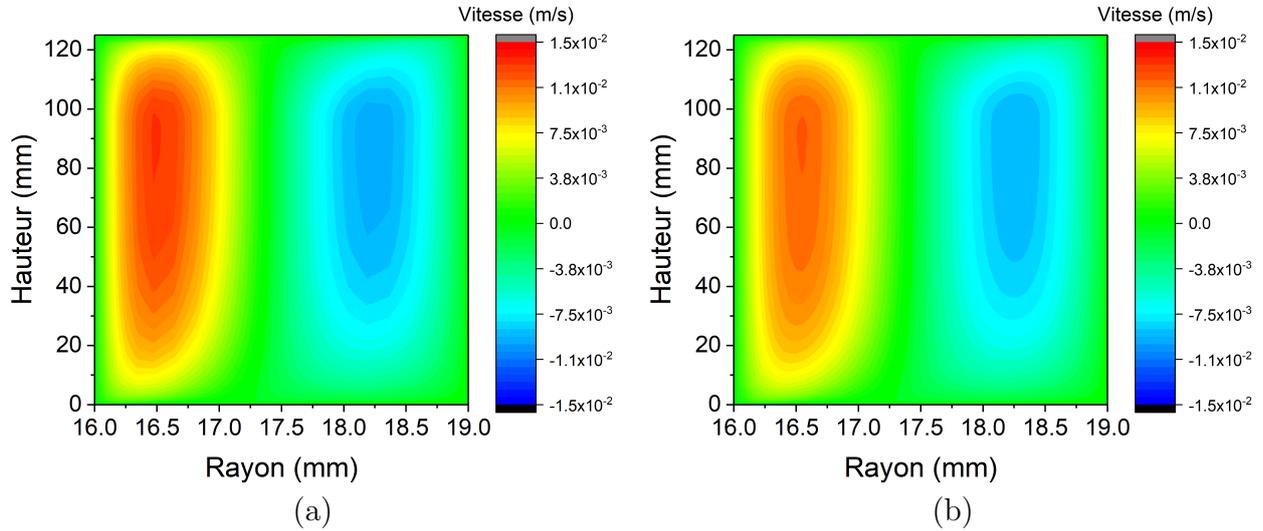


Figure 3.31: Composantes verticales de la vitesse dans le fluide peu visqueux à $t = 8$ s après application d'un échelon de 20 K pour un écoulement compressible (a) et avec l'approximation de Boussinesq (b)

La vitesse de mouvement du liquide atteint, à $t = 8$ s, jusqu'à 15 mm.s^{-1} pour l'échelon positif d'amplitude 20 K. Une seule cellule de convection se forme, malgré la valeur importante du nombre de Rayleigh ; nous supposons que ceci est dû au fait que l'apparition d'une structure multicellulaire nécessite plus de temps.

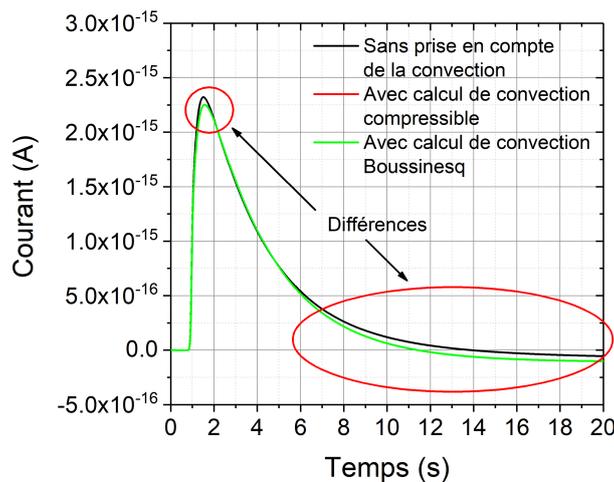


Figure 3.32: Courants d'onde thermique simulés avec et sans diffusion de la température par convection dans le fluide peu visqueux suite à l'application d'un échelon thermique de +20 K

La comparaison entre le courant d'onde thermique simulé avec et sans la convection thermique montre des différences faibles (Figure 3.32). L'amplitude des courants est sen-

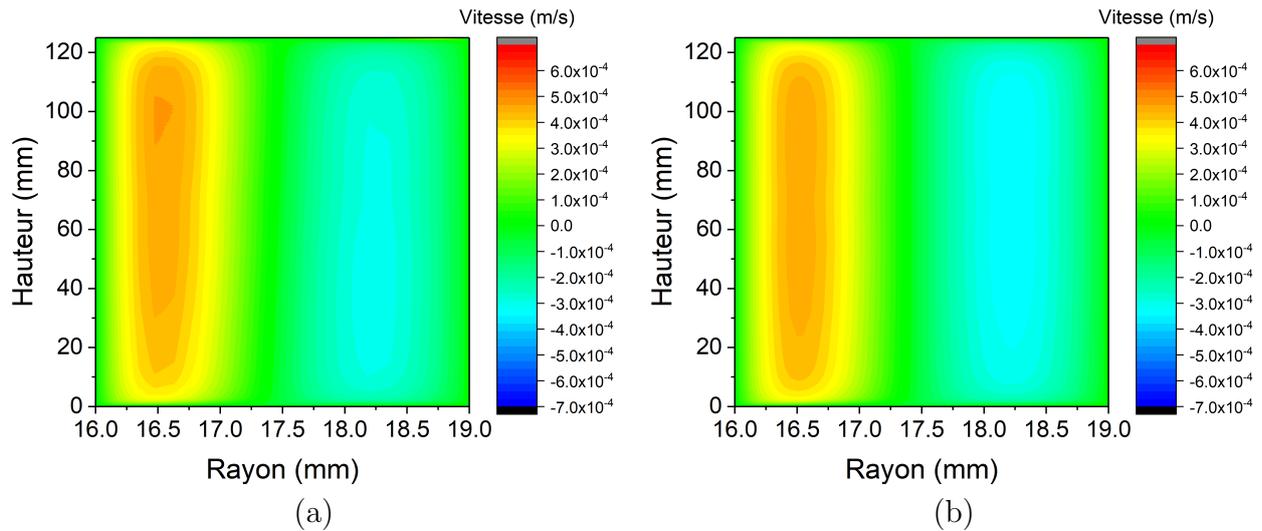


Figure 3.33: Composantes verticales de la vitesse dans l'huile minérale suite à l'application d'un échelon de +20 K pour un écoulement compressible (a) et avec l'approximation de Boussinesq (b) à $t = 8$ s

siblement la même; c'est au niveau de la descente que l'on constate une différence plus nette. Ceci correspond au moment où la convection commence à être plus importante (après quelques secondes), le champ de température étant ainsi modifié. Pour ce qui est des deux modèles numériques utilisés pour le calcul de la convection, les courants correspondants sont identiques.

3.5.1.3 Cas d'un fluide visqueux (type huile minérale $\mu_{dyn} = 17$ mPa.s)

Malgré le faible nombre de Rayleigh (environ 2000) calculé pour un échelon de +20 K dans le fluide visqueux, la Figure 3.33 montre un mouvement de fluide après l'application de l'échelon thermique semblable à celui obtenu dans le fluide peu visqueux. Néanmoins, l'amplitude des mouvements est nettement plus faible, les vitesses atteignant, après 8 secondes, des valeurs de $0,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ au plus.

Pour comprendre l'origine de ce mouvement alors que le nombre de Rayleigh est faible, le profil de température appliqué au fluide est illustré en Figure 3.34. On constate ainsi que le front de température appliqué à l'échantillon n'est pas homogène sur toute la hauteur. La température est uniforme sur une grande partie centrale allant de $z = 10$ mm à $z = 110$ mm, mais reste plus faible aux extrémités, malgré l'action de la paroi en inox qui tend à l'uniformiser. C'est cette différence de température qui crée une différence de masse volumique et qui met légèrement en mouvement l'huile. Les modèles de convection de la littérature sont donnés pour des températures uniformes sur toute la section chauffée, ce qui n'est pas tout à fait le cas ici; c'est pour cela que ce léger mouvement convectif est observé alors que le nombre de Rayleigh est faible.

Le profil de vitesse obtenu avec l'approximation de Boussinesq est plus uniforme pour les mouvements ascendants et descendants. Les gradients de vitesse au sein de ces mouvements sont moins importants que pour le cas du modèle compressible.

Sur la Figure 3.35, il n'est pas possible de discerner la différence entre les différents courants MOT, que la convection soit prise en compte ou non. La convection dans le liquide visqueux est tellement faible qu'elle n'impacte quasiment pas le transfert thermique et son effet sur le signal électrique est tout à fait négligeable.

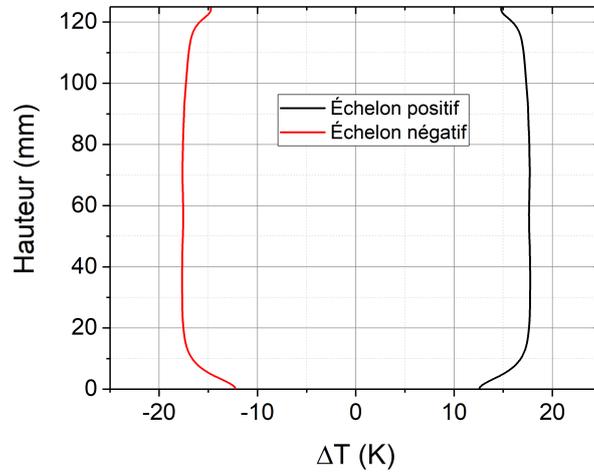


Figure 3.34: Température le long de la paroi frontière de l'échantillon visqueux ($r = 16$ mm) à $t = 8$ s

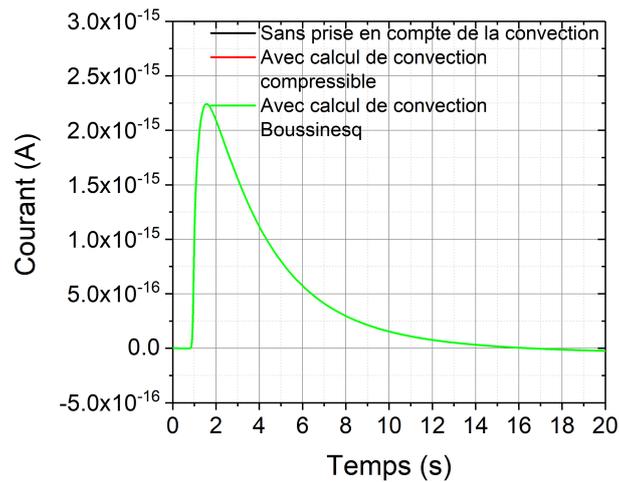


Figure 3.35: Comparaison des courants simulés avec et sans diffusion de la température par convection dans le fluide visqueux, suite à l'application d'un échelon thermique de +20 K

3.5.2 Prise en compte du transport thermo-convectif des charges de la couche diffuse de la DCE

3.5.2.1 Modèle de calcul

Dans la section précédente, seules ont été pris en compte les mouvements du liquide, afin de déterminer dans quelle mesure le transfert thermique est modifié suite à la convection. La répartition de la charge a été considérée comme invariante dans le temps. Néanmoins, de tels mouvements de fluide sont susceptibles de déplacer les charges de la DCE. Dans notre modèle, seul le déplacement des charges de la couche diffuse sera considéré, car en partant du principe que la vitesse du fluide est nulle à la paroi (condition d'adhérence classique en mécanique des fluides), les ions de la couche compacte ne seront pas entraînés par le liquide. Nous allons donc rajouter à notre modèle de calcul une équation de transport pour tenir compte de l'advection de ces charges par le liquide. Étant donné que les charges électriques sont constituées d'ions, qui sont des particules de faible masse, nous considérons que ces charges sont entraînées instantanément par le liquide et donc que le mouvement des charges de la couche diffuse se fait de la même manière que celui du fluide.

La création des charges à la paroi, qui intervient pour rééquilibrer la DCE suite au déplacement des charges convectées, n'est pas prise en compte dans ce modèle. En effet, dans ces calculs nous simulons la DCE d'un point de vue macroscopique et non microscopique (ou moléculaire). L'hypothèse que nous faisons alors est que le temps de réaction τ_{ch} est beaucoup plus long que la durée de la mesure. Cette hypothèse a été étudiée et validée dans une étude numérique sur l'application d'un stimulus de température sur une DCE totalement développée [125].

De plus, nous considérerons que les charges ne sont que convectées du point de vue thermique et qu'il n'y a pas de diffusion car ce phénomène est plus lent que la convection (les coefficients de diffusion des ions sont compris entre 10^{-11} m².s⁻¹ et 10^{-9} m².s⁻¹) [89]. Les flux de migrations liés à l'action du champ électrique sur les charges ne sont pas non plus pris en compte. L'équation de transport utilisée est donc la suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}\rho) = 0 \quad (3.27)$$

Le profil de la couche diffuse à l'équilibre est imposé comme valeur initiale. Pour que le calcul s'initie, une valeur faible mais non nulle est imposée pour le champ de vitesse dans l'échantillon. En effet, pour résoudre l'équation de transport, le solveur inverse la matrice de vitesse : si la matrice est nulle, l'inversion est impossible. Pour faire en sorte que cette valeur induise le moins d'erreur possible, elle a été définie à 10^{-50} m.s⁻¹ pour les composantes radiales et verticales.

3.5.2.2 Cas du fluide peu visqueux

La Figure 3.36 montre le courant obtenu dans le fluide peu visqueux sans prise en compte de la convection, et ceux calculés en tenant compte de la convection et du transport des charges avec les deux approches numériques. Le courant "sans convection" n'est pas visible car son amplitude est beaucoup plus faible que celles des courants avec "transport de charges" ($\approx 2,3$ fA contre $\approx 2,3$ pA). Si l'on compare néanmoins la forme des signaux de la Figure 3.36 à celle du courant de la Figure 3.32, on constate un étalement beaucoup plus important des signaux "avec transport de charge" par rapport à celui "sans transport". D'autre part, les valeurs absolues des signaux "avec transport de charge" augmentent en valeur absolue avec

une forte pente après l'inversion, au lieu de tendre lentement vers 0 après l'atteinte d'un faible pic, comme c'est le cas pour le signal "sans transport". Ces variations et les valeurs beaucoup plus élevées des signaux "avec transport de charge" montrent que l'influence de la thermo-convection est la principale source de l'apparition des courants transitoires "d'onde thermique". Ces signaux reflètent alors majoritairement le mouvement des charges entraînées par la thermo-convection. La répartition du champ électrique dans le liquide change donc de manière importante à tout moment en raison de l'établissement et de l'action de la cellule de convection identifiée dans la Figure 3.31. Les variations des charges d'influence aux électrodes, qui correspond aux courants transitoires calculés, sont très majoritairement l'image des fortes variations du champ électrique produites par les mouvements de convection des porteurs dans le liquide, et non par de très faibles variations de ce champ suite à la faible variation de la permittivité et des abscisses avec la température. L'équation analytique "classique" de l'onde thermique (1.135) n'est donc clairement plus valable ici.

Si l'on compare les résultats des deux simulations "avec transport de charge" ("compressible" et "Boussinesq"), on remarque plusieurs différences. Tout d'abord, un bruit numérique apparaît au début du signal "compressible", malgré des maillages identiques. D'autre part, les maximums ne sont pas identiques et les dynamiques de descente diffèrent aussi.

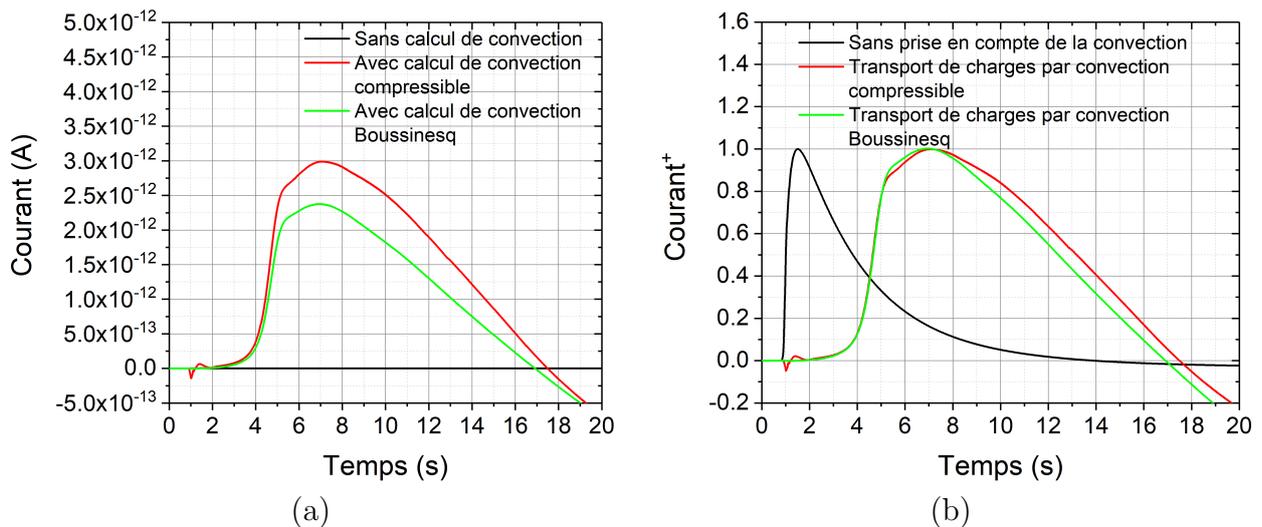


Figure 3.36: Courants d'ondes thermiques (a) et des courants adimensionnés (b) avec et sans transport des charges de la couche diffuse dans le fluide peu visqueux suite à l'application d'un stimulus thermique de +20 K

Pour déterminer l'origine de ces différences, nous avons comparé en détail le profil de vitesse dans les deux situations à $t \approx 2$ s (Figure 3.37). On remarque la présence d'une "source" de vitesse dans le cas compressible à l'endroit où est située la référence de pression nulle, tandis que pour le cas Boussinesq cette source n'apparaît pas. Cette source de vitesse entraîne les charges dans son sillage et génère un courant de convection, d'où les différences entre les modèles "compressible" et Boussinesq. L'origine de cette source de vitesse provient de la méthode de résolution des équations de Navier-Stokes. Pour résoudre le terme de pression, le solveur a besoin d'une référence de pression. Dans le cas d'un écoulement à surface libre, cette référence est prise au niveau de la surface et correspond à la pression du milieu ambiant. Pour un écoulement en cavité close, cette référence est généralement au niveau de la surface la plus haute et vaut 0 Pa. Pour un écoulement compressible dans ces conditions, la variation de masse volumique va entraîner une variation de la pression, or la

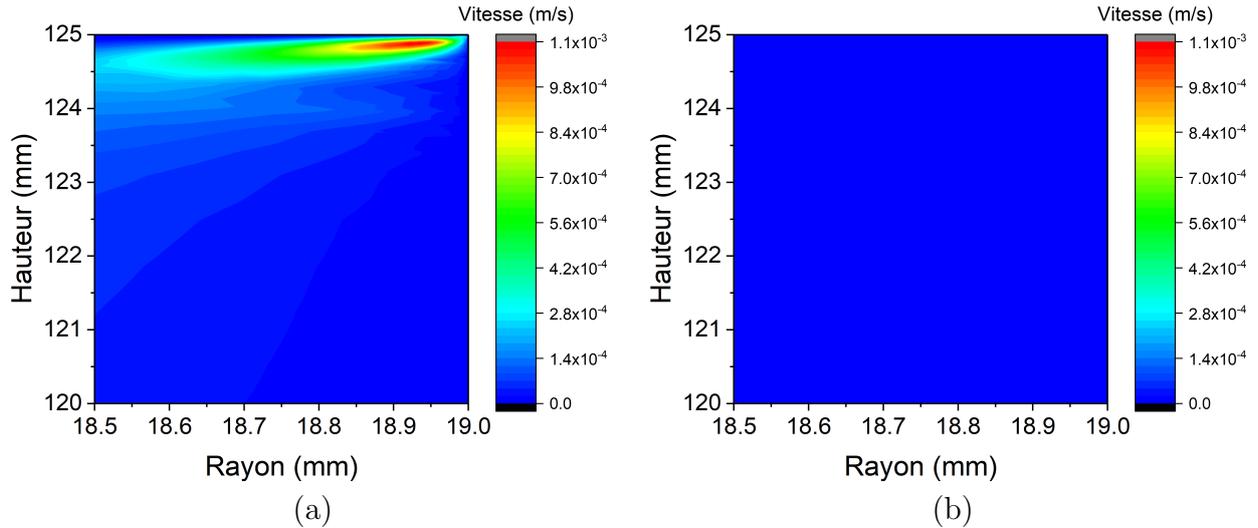


Figure 3.37: Comparaison des champs de vitesse dans le fluide peu visqueux au moment du premier pic de courant pour le cas compressible (a) et le cas Boussinesq (b) pour un échelon de +20 K

valeur de la référence de pression est constante. Il existe alors un fort gradient de pression qui génère un écoulement local, qui atteint dans ce fluide une vitesse allant jusqu'à $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.5.2.3 Cas du fluide visqueux

Dans le cas du fluide visqueux, les différences entre les réponses "sans transport de charge" et "avec transport de charge" sont moins importantes, bien qu'apparentes (Figure 3.38). Tout d'abord, les amplitudes des courants simulés avec et sans transport convectif de charge sont plus proches, en particulier pendant les premières secondes. Lors de ces premières secondes, le modèle "Boussinesq" donne un résultat identique à celui où le transport de charge n'est pas pris en compte. Cela signifie que le rôle de la cellule de convection est, pendant ce temps, négligeable, car le fluide n'a pas encore eu le temps de se mettre en mouvement. Pendant cette durée, l'expression analytique du courant d'onde thermique est donc valable et le traitement classique du signal possible.

En revanche, après quelques secondes, on observe un décrochage important du courant "Boussinesq" (et du courant "compressible", par ailleurs), ce qui illustre la mise en mouvement du fluide diélectrique et l'entraînement des charges de la couche diffuse.

D'autre part, des différences notables existent entre le signal calculé avec le modèle "compressible" et le modèle "Boussinesq", notamment lors des 8 premières secondes. Ceci s'accompagne de bruits numériques importants sur le signal "compressible". En analysant la Figure 3.39, on s'aperçoit que la source de vitesse, issue de l'artefact lié à ce modèle de calcul évoquée précédemment, atteint des amplitudes similaires au maximum de vitesse dans le reste du volume. Ce phénomène explique pourquoi le bruit du courant est aussi important. Comme cette source se situe à proximité d'une paroi, où la densité de charge est la plus élevée, le courant de convection devient très rapidement important. Ce problème, qui vient en complément de celui observé à la section précédente, plaide clairement en faveur du modèle "Boussinesq".

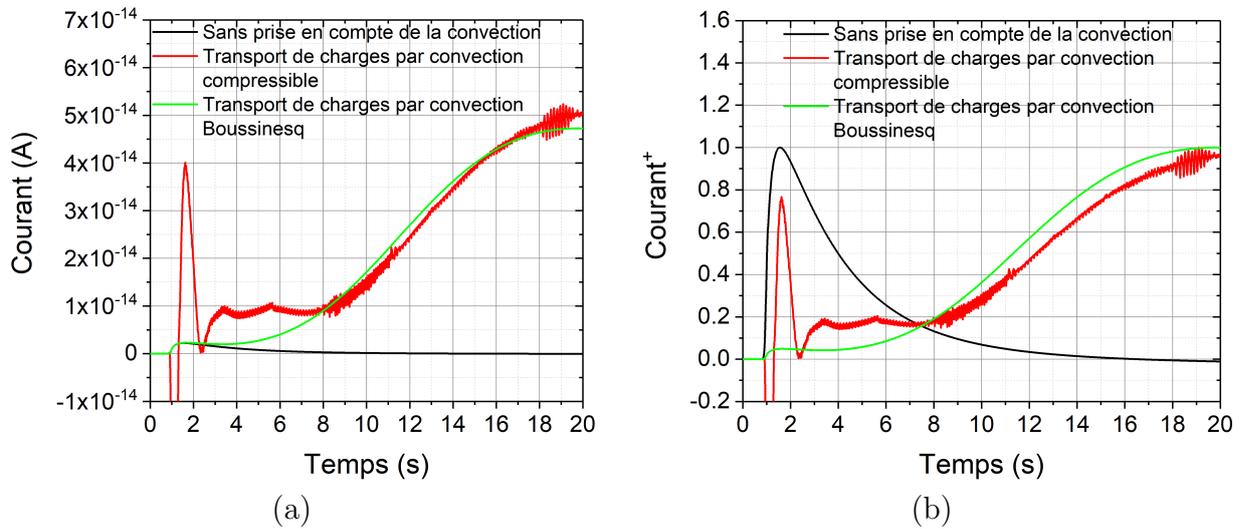


Figure 3.38: Courants d'ondes thermiques (a) et courants adimensionnés (b) avec et sans transport des charges de la couche diffuse dans le fluide visqueux suite à l'application d'un stimulus thermique de +20 K

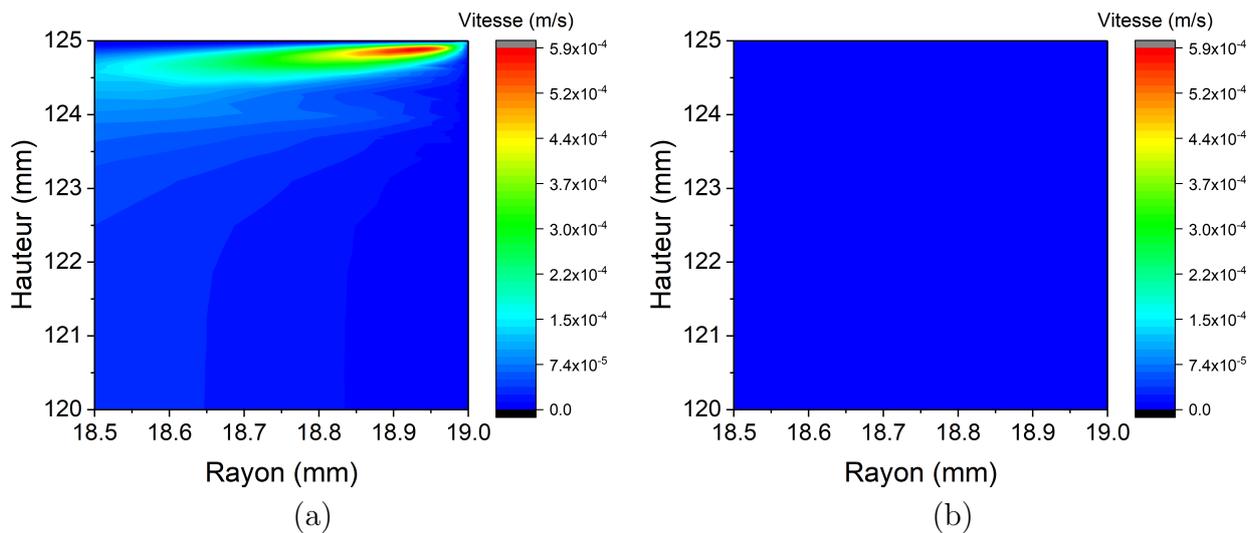


Figure 3.39: Comparaison des champs de vitesse dans le fluide visqueux au moment du premier pic de courant pour le cas compressible (a) et le cas Boussinesq (b) pour un échelon de +20 K

3.5.3 Conclusions

Au vu des résultats obtenus lors de ces simulations, nous avons fait le choix d'opter pour le modèle basé sur l'approximation de Boussinesq. En effet, même si ce modèle est basé sur une approximation, les résultats qui en découlent ont plus de sens physique que ceux qui résultent du modèle compressible complet. La présence d'une source de vitesse dans le cas compressible est la raison pour laquelle ce modèle donne des résultats inexacts. Il semblerait que ce problème soit récurrent dans les cas de simulations de convection dans des environnements clos avec un écoulement compressible [159].

D'après les résultats de simulations, le déplacement de charges de la couche diffuse par un mouvement convectif se traduit par une augmentation du courant d'onde thermique, par son étalement et par une variation importante après son changement de signe.

Le courant d'onde thermique est ainsi le reflet d'une variation importante du champ électrique dans l'échantillon, provoquée par le transport des charges par le fluide en mouvement. L'hypothèse du champ peu variable dans l'échantillon pendant le passage de l'onde thermique n'étant plus remplie, l'expression analytique "classique" du courant (1.135) n'est plus valable et le traitement numérique est dans ce cas impossible, du moins avec les méthodes actuelles.

Afin de faciliter l'interprétation des futurs résultats expérimentaux, nous étudierons dans la suite de ce chapitre l'évolution du courant MOT en termes de dynamique et d'amplitude par rapport à plusieurs paramètres : échelon de température, longueur de Debye, densité de charge à la paroi, variation de la permittivité avec la température, et quantité de charge dans la couche diffuse.

3.6 Étude des effets de différents paramètres physiques sur les signaux transitoires après l'application d'une onde thermique, avec prise en compte de la thermoconvection

Nous présentons dans cette section une analyse paramétrique qui reprend les mêmes grandeurs et les mêmes plages de variations qu'à la section 3.4. Cette fois, tous les effets de la convection (déplacement du fluide et transport de charges de la couche diffuse par les mouvements de convection) sont pris en compte. L'étude concerne à la fois le fluide peu visqueux (type cyclohexane) et le fluide visqueux (type huile minérale). Le modèle de calcul numérique utilisé pour la convection est celui avec l'approximation de Boussinesq.

3.6.1 Influence du stimulus thermique ΔT

La Figure 3.40 montre les réponses d'un fluide peu visqueux à des échelons de température de diverses valeurs. Toutes ces réponses présentent les caractéristiques liées à la présence de la convection, tel que nous l'avons discuté à la section 3.5.2.2. Outre ceci, ces résultats permettent de faire plusieurs observations et de tirer plusieurs conclusions très utiles pour la suite.

Notons d'abord que, quel que soit le signe de l'échelon de température, tous les courants calculés sont du même signe (positif). Ce résultat s'explique lorsqu'on analyse de près les phénomènes physiques à l'origine des courants de la Figure 3.40. En effet, la pondération du terme "classique" du courant d'onde thermique (qu'on appellera pour la suite "terme

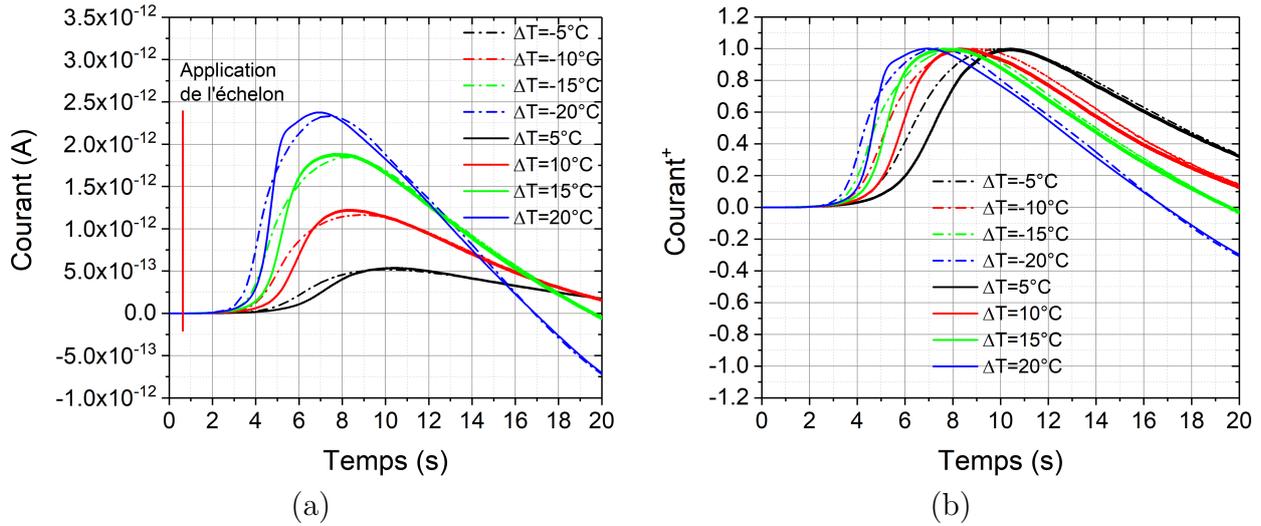


Figure 3.40: Courants d'onde thermique simulés avec différents échelons de température pour un fluide **peu visqueux** (a) et courants adimensionnés (b)

conductif"), où l'on considère le champ électrique imperceptiblement affecté par le passage de l'onde thermique, est ici quasi-nulle, comme nous l'avons montré dans l'analyse de la Figure 3.36 à la section 3.5.2.2. Ceci est dû au fait que le liquide étant peu visqueux, il est mis en mouvement très rapidement et la contribution au courant d'onde thermique des charges de la couche diffuse entraînées par les mouvements de convection du liquide devient très vite prédominante. Cette contribution est du même signe quel que soit le signe de l'échelon de température, comme il sera montré par la suite.

D'autre part, la dynamique d'accroissement des signaux est légèrement différente lorsqu'on compare le cas d'un échelon thermique positif à celui d'un échelon négatif. Ceci est lié à la vitesse de mise en mouvement du liquide près de l'interface, qui dépend de la loi de variation de la masse volumique du liquide avec la température et de la valeur de cette masse volumique. Ainsi, si l'on regarde la répartition des vitesses de la Figure 3.31, on constate que les vitesses sont positives près de l'interface, donc le liquide monte (ce qui est normal, vu l'application d'un échelon positif dans ce cas). En revanche, si l'on applique un échelon négatif, le liquide va descendre, avec une vitesse légèrement plus élevée du fait de la gravité, ce qui augmentera la convection et la vitesse du transport des charges, donc la pente du courant d'onde thermique. Il est par ailleurs intéressant d'observer qu'une fois la cellule de convection établie (au temps longs, $t > 15$ s), les courants correspondant à l'application d'échelons de températures opposés et de même valeur se superposent; ceci montre que, une fois le mouvement de convection bien établi, les effets de la gravité sur un liquide peu visqueux sont négligeables.

Les courants calculés pour le fluide visqueux sont tracés dans la Figure 3.41. Dans ce cas, la dynamique est bien plus lente, en raison de la vitesse de mouvement plus faible du liquide, due à sa viscosité plus élevée. Sa mise en mouvement est également plus lente, pour les mêmes raisons, ce qui permet d'observer un pic supplémentaire aux temps faibles ($t < 2$ s). La présence de ce pic est bien mise en évidence sur la Figure 3.41 (b), où les courants ont été adimensionnés par rapport à leurs valeurs maximales $t = 20$ s. Ce premier pic témoigne du fait que, en raison des propriétés mécaniques et thermiques du liquide, la mise en mouvement dans les régions près des parois intervient plus tard. Le transfert par conduction prévaut alors à ces endroits dans les premières secondes après l'application du stimulus. Par conséquent,

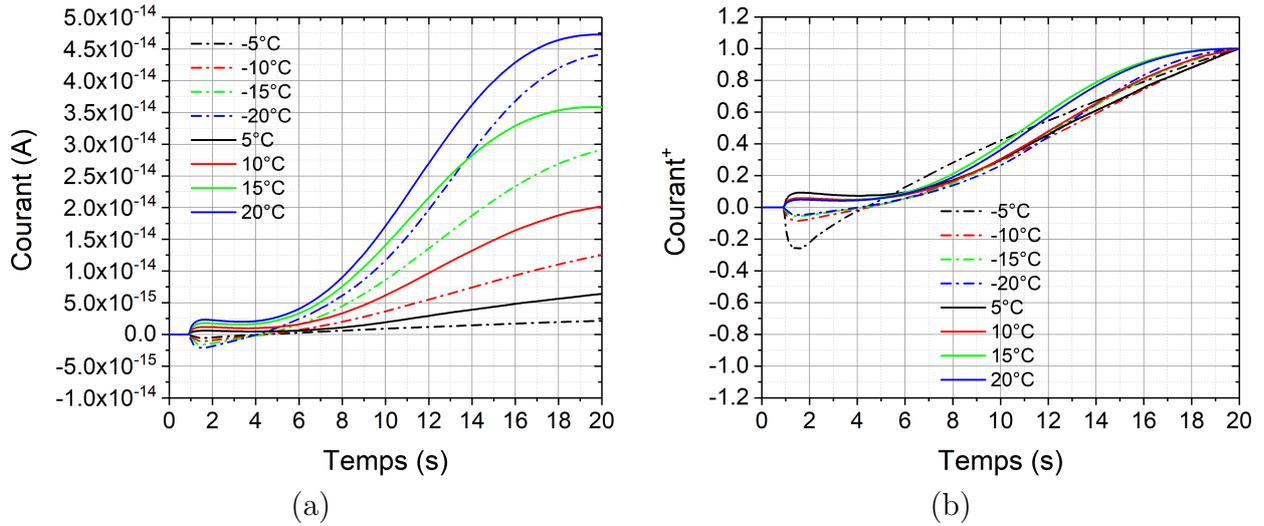


Figure 3.41: Courants d'onde thermique simulés avec différents échelons de température pour un fluide **visqueux** (a) et courants adimensionnés (b)

on obtient dans ces premières secondes un comportement "classique" du signal (similaire à celui d'un solide), avec l'inversion de son signe lorsque le signe de l'échelon s'inverse, et avec une proportionnalité parfaite entre l'amplitude du signal et celle de l'échelon.

Au bout de quelques secondes, les mouvements de convection du fluide s'établissent et la contribution de la convection devient majoritaire, comme dans le cas du fluide peu visqueux. Les vitesses de montée sont par la suite quasiment les mêmes pour un échelon positif ou négatif, le décalage entre les deux signaux étant principalement dues à la contribution du terme "conductif" au départ, et le signe de la contribution de la convection au courant est également positif, quel que soit le signe du stimulus.

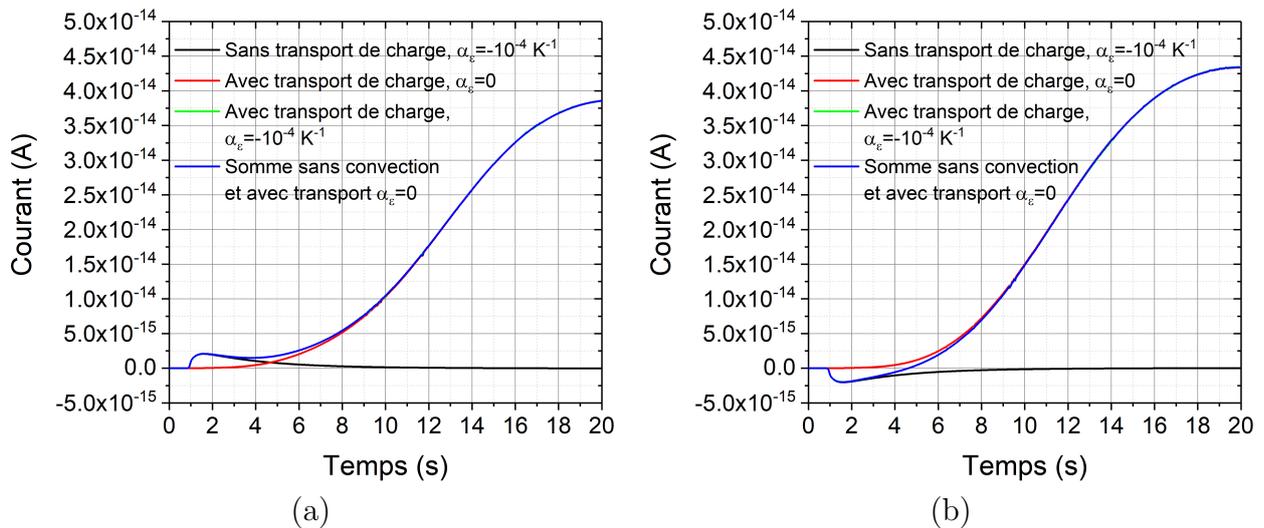


Figure 3.42: Courants "conductifs" (sans transport de charge, $\alpha_\varepsilon = -10^{-4} \text{ K}^{-1}$), "convectifs" (avec transport de charge, $\alpha_\varepsilon = 0$) et "totaux" (avec transport de charge, $\alpha_\varepsilon = -10^{-4} \text{ K}^{-1}$) calculés pour le liquide **visqueux** soumis à des échelons de température de 20 K (a) et de -20 K (b)

Pour étayer ces propos, nous avons représenté dans la Figure 3.42 les termes "conductif" et "convectif" d'un courant d'onde thermique obtenus après application d'échelons de +20 K et -20 K au liquide visqueux. Afin d'obtenir l'aperçu de la composante "convective", nous

avons calculé le courant de déplacement dans le liquide en considérant une variation de la permittivité avec la température nulle ($\alpha_\varepsilon = 0$). Il s'agit des tracés rouges dans la Figure 3.42. Ils sont à comparer avec les tracés noirs, issus de calculs où le transport des charges par les mouvements de convection du liquide n'est pas pris en compte (mais le transfert de chaleur par convection l'est) et où α_ε a sa valeur habituelle (10^{-4} K^{-1}). Les tracés vert et bleu, qui correspondent respectivement au calcul avec transport de charge et où $\alpha_\varepsilon = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) et au calcul de la somme des termes "conductifs" et "convectifs". Il ressort clairement qu'aux temps courts ($t < 4 \text{ s}$) la composante "convective" est quasi-nulle et le courant MOT est identique au terme "conductif". L'établissement de la cellule de convection dans le liquide, qui entraîne les charges de la couche diffuse, fait ensuite "décoller" la composante "convective". Les différences d'amplitude entre les signaux des Figures 3.41 et 3.42 sont dues à l'utilisation d'un maillage plus raffiné dans la Figure 3.42.

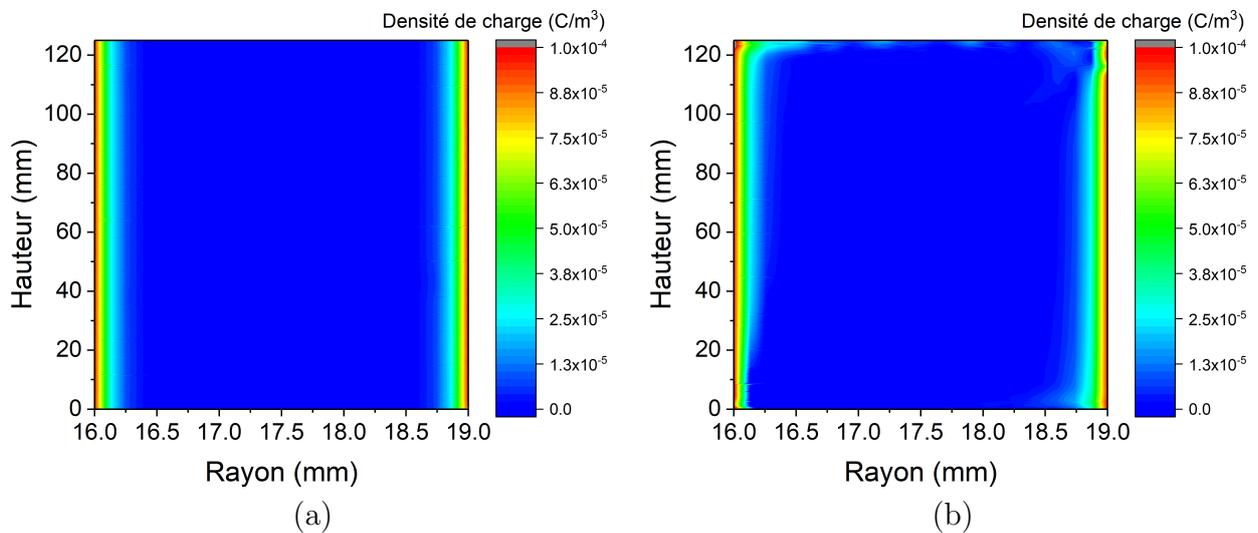


Figure 3.43: Comparaison de la distribution de charges dans le liquide visqueux à l'instant initial (a) et à $t = 8 \text{ s}$ pour un stimulus de $+20 \text{ K}$ (b)

Le terme "conductif" du courant change de signe lorsque l'échelon thermique s'inverse (car le champ électrique à travers r est considéré comme invariant dans le temps, équation (1.135)), mais ne donne quasiment aucune contribution aux signaux de la Figure 3.40 obtenus pour un fluide peu visqueux, car sa valeur est beaucoup plus faible (Figure 3.36). Dans le cas du fluide visqueux, cette contribution s'atténue à mesure que l'onde thermique progresse dans l'épaisseur du matériau. Les signaux de la Figure 3.40 sont principalement dus à la variation du champ électrique $\Delta E/\Delta t$ induite par l'entraînement des charges de la couche diffuse par la cellule de convection illustrée en Figures 3.31 et 3.43. Le changement de signe de l'échelon thermique implique un changement du sens de mouvement des charges, donc un changement du sens des variations locales du champ électrique dans l'échantillon. En même temps, le signe de l'échelon de température changeant également, et le courant d'onde thermique étant proportionnel au produit de ces deux signes (équation (3.4)), il évolue toujours dans le même sens, même si le signe du stimulus change. Ceci est illustré par les Figures 3.44 et 3.45.

Cette analyse est particulièrement utile pour l'interprétation directe de résultats expérimentaux car elle permet de statuer sur l'origine des phénomènes responsables des signaux mesurés. L'obtention de signaux de même signe lorsque le signe de l'échelon thermique change est ainsi caractéristique d'une contribution quasi-exclusive de la convection des charges de la

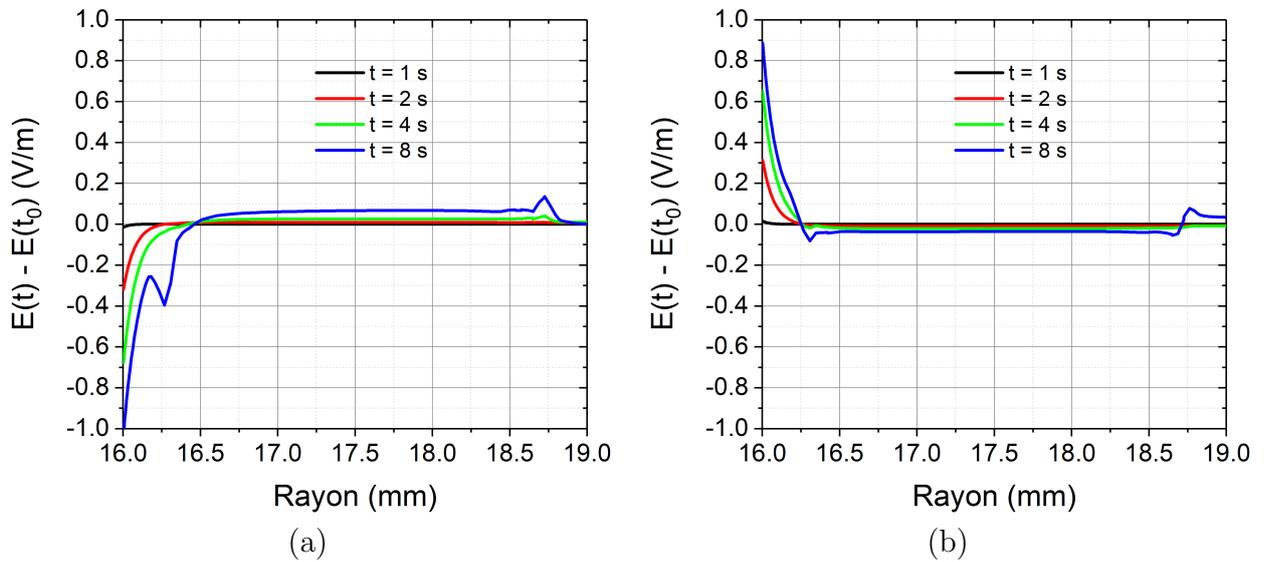


Figure 3.44: Différences entre les profils de champ électrique dans un fluide visqueux sur une ligne de coupe à mi-hauteur aux instants $t=1$ s, $t=2$ s, $t=4$ s et $t=8$ s et l'instant initial pour un stimulus de 20 K (a) et de -20 K (b)

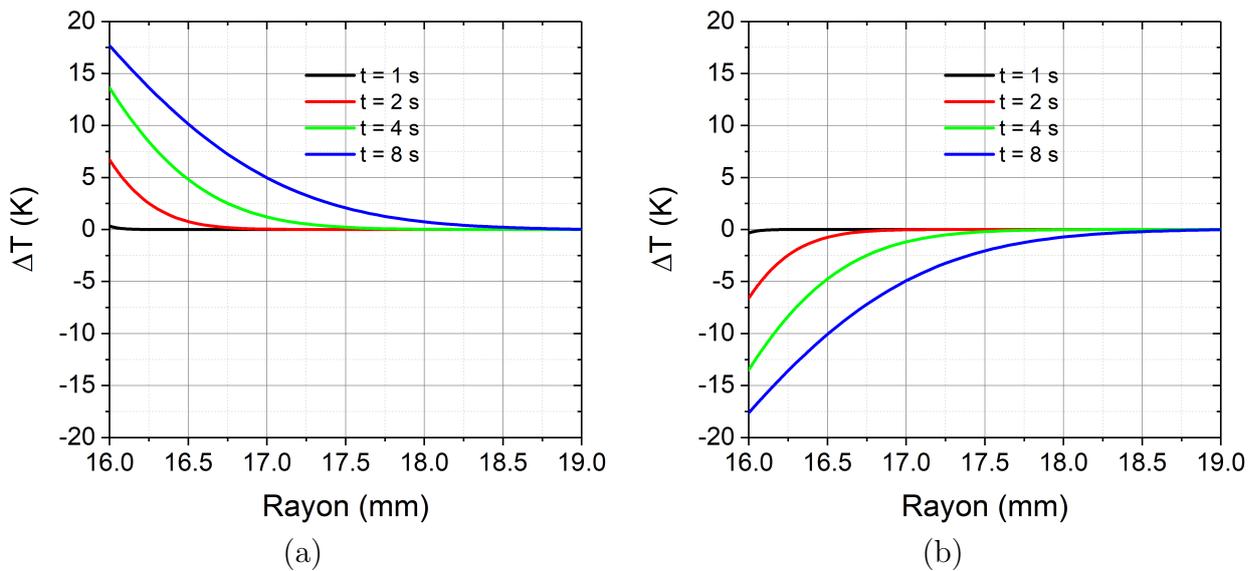


Figure 3.45: Profils d'écart de température dans un fluide visqueux sur une ligne de coupe à mi-hauteur à $t=1$ s, $t=2$ s, $t=4$ s et $t=8$ s pour un stimulus de 20 K (a) et de -20 K (b)

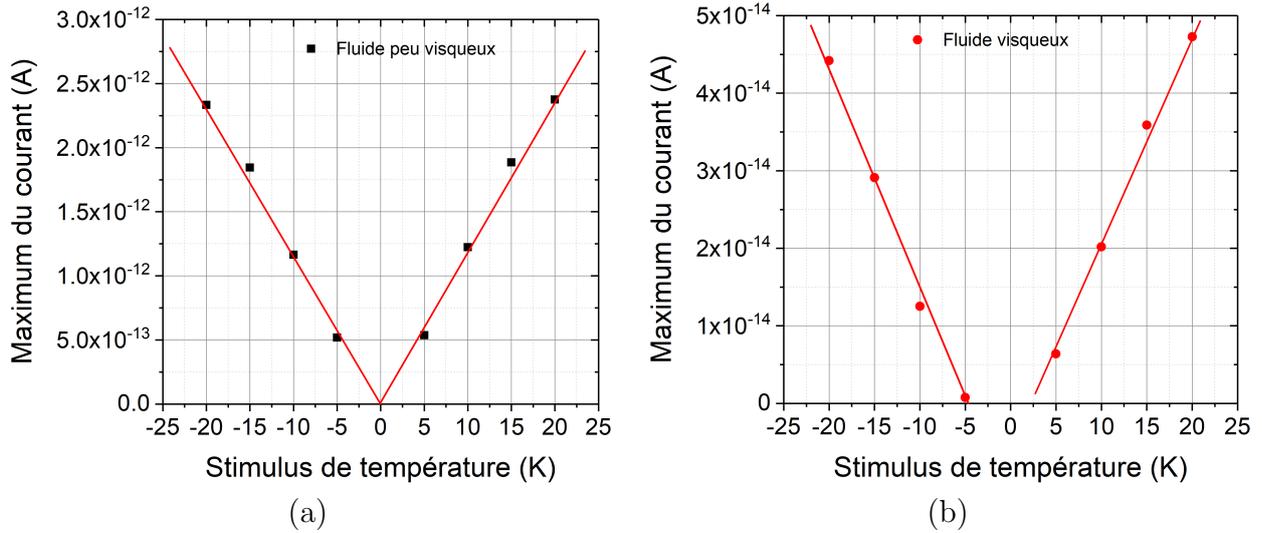


Figure 3.46: Évolution du maximum de courant MOT en fonction de l'échelon de température pour le fluide peu visqueux (a) et le fluide visqueux (b)

couche diffuse (ou autres) au courant d'onde thermique. De même, un décrochage suivi d'une forte croissance du courant (tels qu'observable dans le cas du fluide visqueux) peuvent être témoins d'une première étape où l'entraînement des charges par les mouvements du fluide est négligeable, suivie d'une seconde étape où le signal d'onde thermique est produit par les charges convectées par le liquide. En ce qui concerne l'amplitude des signaux mesurés, elle est quasi-proportionnelle à l'échelon appliqué, comme le montre la Figure 3.46.

Nous définissons un fluide très visqueux, pour lequel nous avons décuplé la viscosité dynamique (170 mPa.s, représentatif d'une huile moteur 10W30) sans modifier les autres paramètres thermiques et électriques. Le nombre de Rayleigh est divisé par 10 et vaut environ 200 pour ce liquide. La Figure 3.47 montre le signal de courant obtenu pour ce liquide, pour le fluide visqueux avec et sans transport des charges, où les tracés vert et rouge sont superposés. La partie du signal, précédemment définie comme étant la contribution "convective", est ici fortement réduite, mais n'est pas totalement supprimée en raison de l'hétérogénéité du stimulus qui favorise la convection. Le terme "conductif" est quant à lui identique au cas sans transport de charge. Les résultats obtenus sur ces différents fluides confirment que la viscosité du fluide joue un rôle important dans la mise en place d'un mouvement convectif suite à l'application d'un échelon thermique et montre le potentiel de la MOT pour des liquides diélectriques très visqueux.

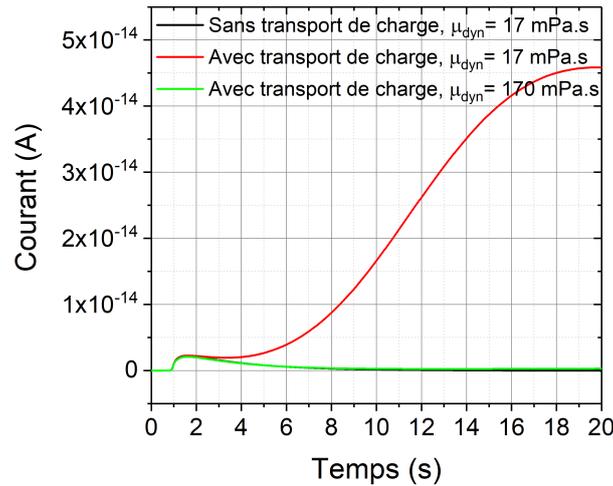


Figure 3.47: Comparaison des courants simulés avec et sans diffusion de la température par convection dans le fluide visqueux et dans un fluide très visqueux, suite à l'application d'un échelon thermique de +20 K

3.6.2 Influence de la longueur de Debye δ_0

Les résultats des simulations obtenues avec un échelon de température de 20 K et différentes épaisseurs de couche diffuse δ_0 sont présentés dans les Figures 3.48, 3.49 et 3.50

Dans le cas du fluide peu visqueux, l'amplitude du courant d'onde thermique augmente avec la largeur de la couche (ce qui était attendu, car ρ_{wd} est constant, la charge totale dans le liquide augmente donc avec l'augmentation de δ_0 et est également davantage étalée dans le volume du liquide). D'autre part, la montée du signal est d'autant plus rapide et précoce que δ_0 est grand. Ceci s'explique également par le fait que la quantité de charge existante dans le liquide et convectée par celui-ci augmente avec δ_0 .

Pour ce qui est du liquide visqueux, la forme du courant est différente et évolue plus significativement avec l'augmentation de δ_0 . Les différences avec le cas du liquide peu visqueux sont dues aux raisons expliquées à la section précédente. On identifie ainsi dans la Figure 3.49 le "pic" de départ, suivi d'un plateau, témoins des moments où la convection est encore faible, puis le "décrochage" dû à l'entraînement des charges de la couche diffuse par les mouvements convectifs. Il est intéressant de remarquer ici que, pour des longueurs de Debye très faibles ($< 50 \mu\text{m}$), le pic de départ est bien isolé et pourra éventuellement être analysé séparément.

Du point de vue quantitatif, l'amplitude des signaux d'onde thermique augmente avec δ_0 , mais cette augmentation suit une loi du type $I_{max} = A \exp(-\delta_0/b) + C$ plutôt qu'une loi linéaire (Figure 3.50). Comme ces valeurs sont principalement l'image des effets de la convection des charges, une telle variation pourrait constituer éventuellement un critère supplémentaire pour l'analyse de signaux expérimentaux.

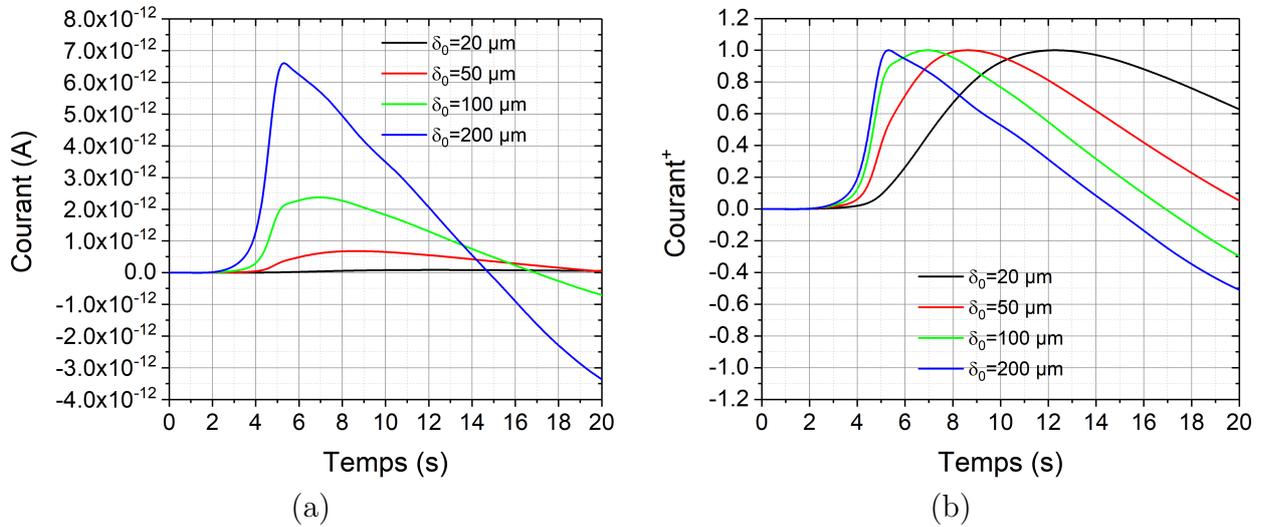


Figure 3.48: Courants d'onde thermique simulés avec différentes épaisseurs de couche diffuse δ_0 pour un fluide **peu visqueux** avec un échelon de +20 K (a) et courants adimensionnés (b)

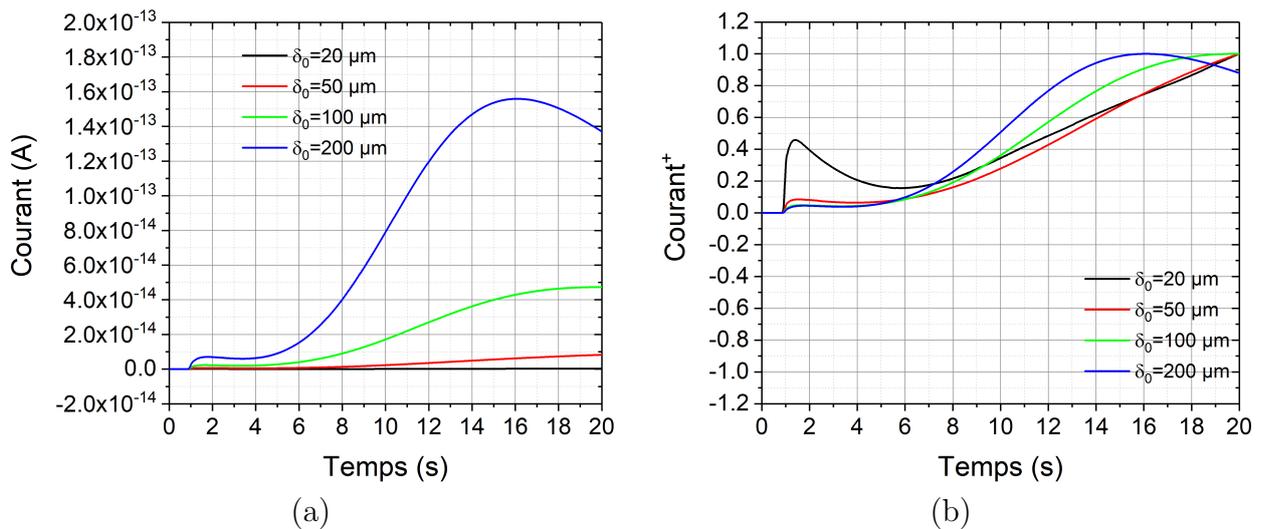


Figure 3.49: Courants d'onde thermique simulés avec différentes épaisseurs de couche diffuse δ_0 pour un fluide **visqueux** avec un échelon de +20 K (a) et courants adimensionnés (b)

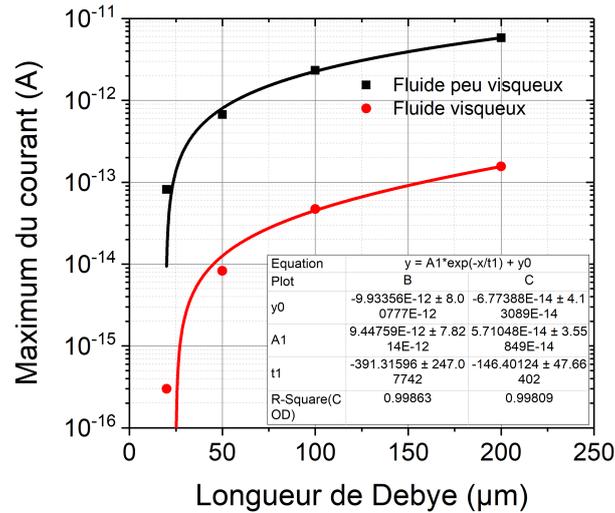


Figure 3.50: Évolution du maximum du courant MOT en fonction de la longueur de Debye

3.6.3 Influence de la densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd}

Comme le montrent les Figures 3.51 et 3.52, la variation de la densité de charge à la paroi a une influence strictement proportionnelle sur l'amplitude du signal. Sur les Figures 3.51 (b) et 3.52 (b), les courbes sont parfaitement superposées. Elle n'a aucune influence sur la dynamique du courant, même en tenant compte du transport des charges. Ceci est parfaitement normal, car multiplier la quantité ρ_{wd} par un facteur quelconque revient à multiplier toutes les grandeurs électriques, et donc le courant d'onde thermique, par le même coefficient.

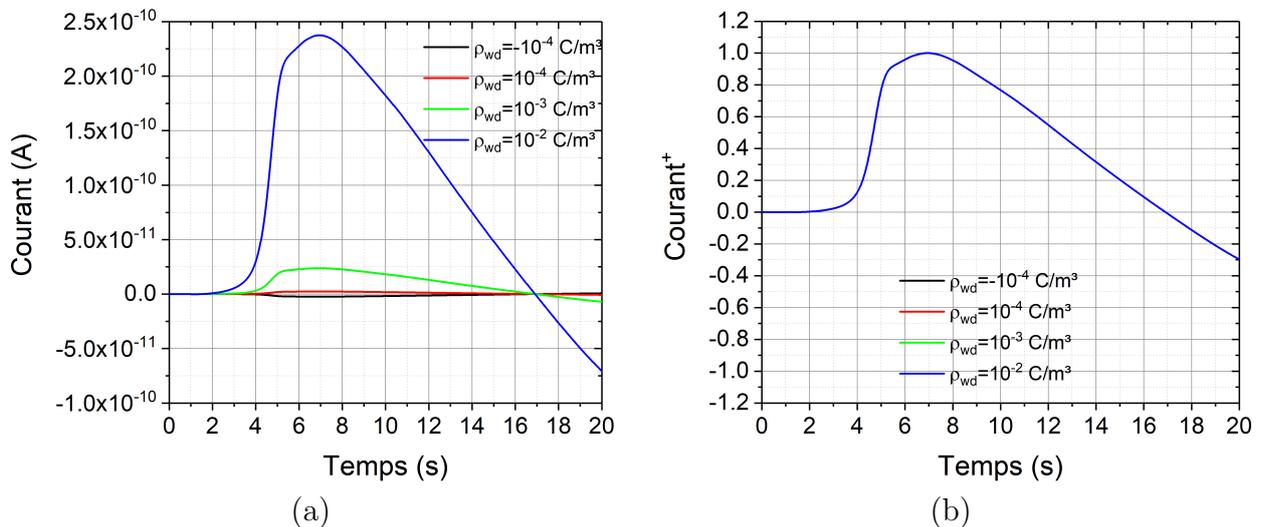


Figure 3.51: Courants d'onde thermique simulés avec différentes densités volumiques de charge à la paroi ρ_{wd} pour un fluide **peu visqueux** avec un échelon de +20 K (a) et courants adimensionnés (b)

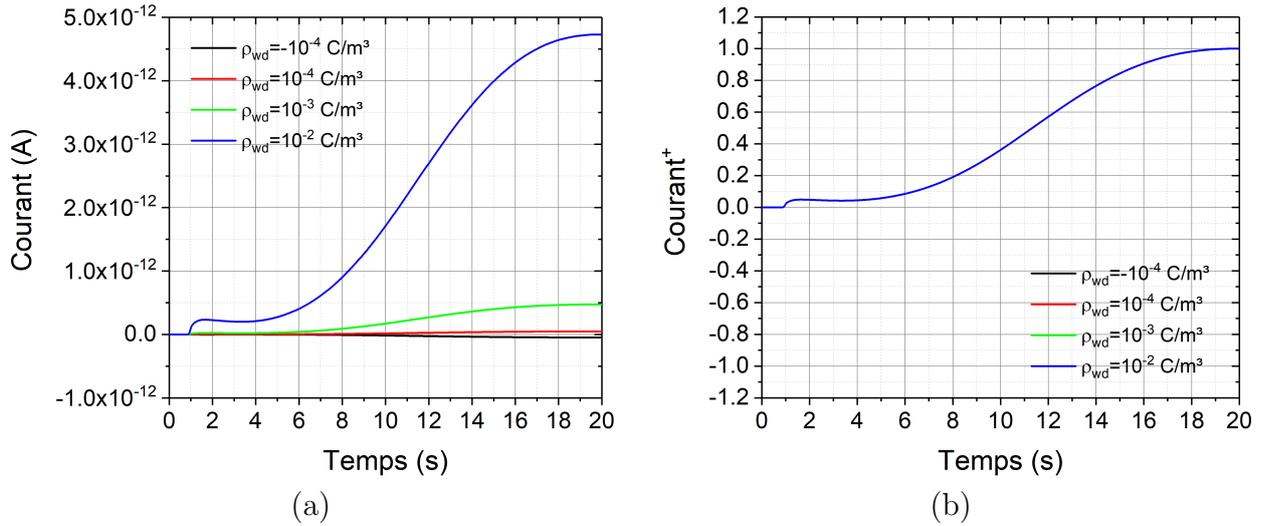


Figure 3.52: Courants d'onde thermique simulés avec différentes densités volumiques de charge à la paroi ρ_{wd} pour un fluide **visqueux** avec un échelon de +20 K (a) et courants adimensionnés (b)

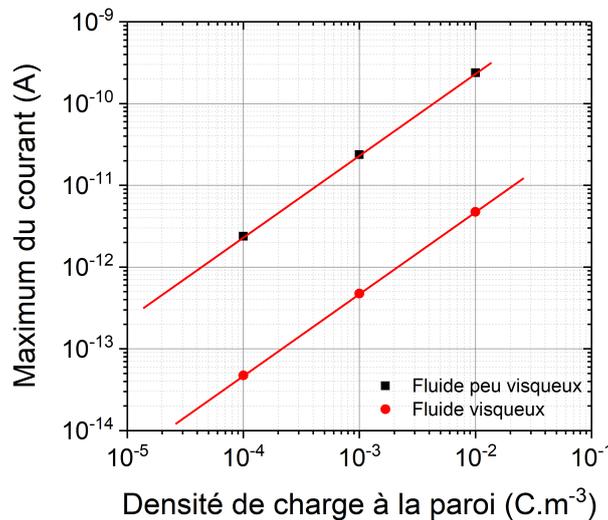


Figure 3.53: Évolution du maximum de courant MOT en fonction de la densité volumique de charge à la paroi

3.6.4 Influence du coefficient de variation relative de la permittivité avec la température α_ε

Les résultats des calculs réalisés sur le fluide peu visqueux, présentés dans la Figure 3.54, montrent que tant que $|\alpha_\varepsilon|$ reste inférieur à 10^{-3} K⁻¹, son effet sur la forme et l'amplitude du courant d'onde thermique est très faible. On remarque l'apparition d'un pic et d'un palier dans le cas de $\alpha_\varepsilon = -10^{-2}$ K⁻¹, dus à l'augmentation de la contribution au courant de la zone de charge près de l'électrode avant qu'elle ne soit soumise à des mouvements importants de convection. On retrouve ainsi une forme qui se rapproche de celle des courants simulés sur le fluide visqueux dans la Figure 3.41. La contribution de la thermo-convection reste largement majoritaire. Lorsque α_ε devient vraiment très fort ($\alpha_\varepsilon = -5 \cdot 10^{-2}$ K⁻¹), la contribution de cette zone devient très importante, comparable à celle des effets de la convection thermique.

Dans le cas du fluide visqueux (Figure 3.55), l'augmentation de $|\alpha_\varepsilon|$ agit de façon quasi-

proportionnelle sur l'amplitude du premier pic de courant (représentant la contribution de la charge près de la frontière tant qu'elle est immobile), notamment tant que $|\alpha_\varepsilon| \leq 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. Dans ce cas, les deux pics sont bien séparés et la partie "convection" est inchangée. Lorsque α_ε atteint -10^{-2} K^{-1} , le premier pic dépasse largement le second : la contribution au signal des charges restées immobiles près de l'électrode est de plus en plus importante, en obstruant celles des charges convectées.

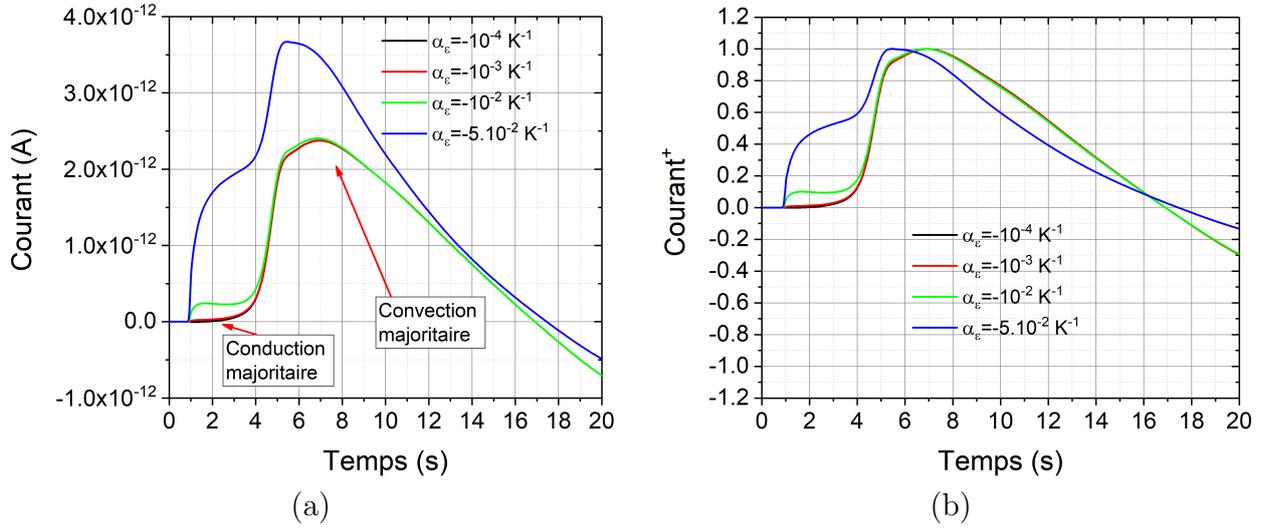


Figure 3.54: Évolution du courant d'onde thermique (a) et du courant adimensionné (b) pour un fluide **peu visqueux** en faisant varier α_ε pour un échelon de $+20 \text{ K}$

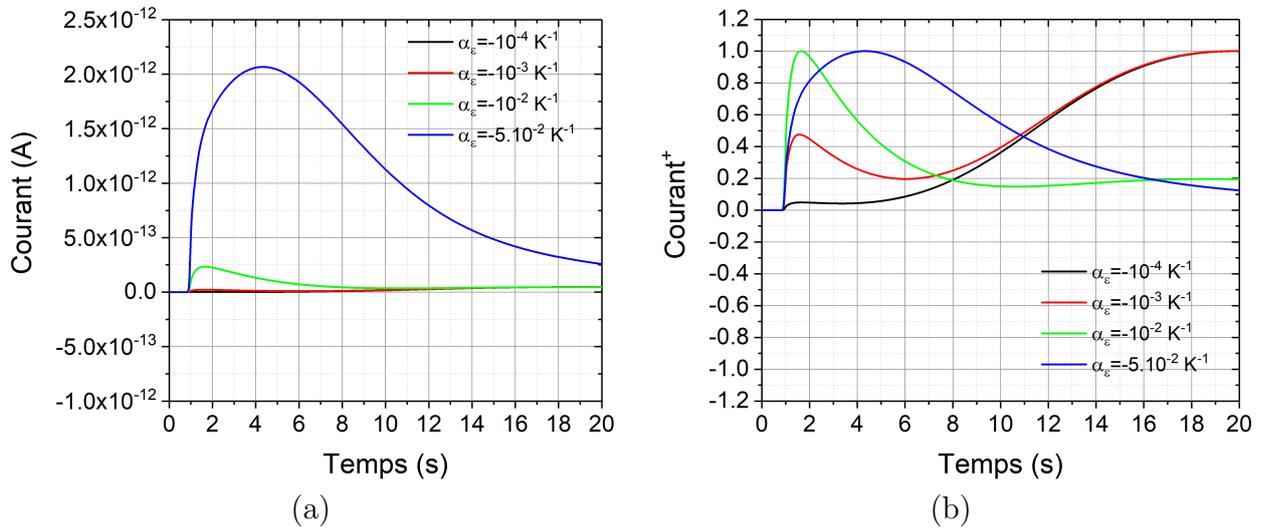


Figure 3.55: Évolution du courant d'onde thermique (a) et du courant adimensionné (b) pour un fluide **visqueux** en faisant varier α_ε pour un échelon de $+20 \text{ K}$

3.6.5 Influence de la distribution des charges

Les profils de charges utilisés ici sont les mêmes que dans la section 3.4.3.5 et les courants sont tracés dans les Figures 3.56 et 3.57. Tout comme dans le cas sans transport des charges de la couche diffuse, plus le profil est diffus, plus l'amplitude du signal est importante. Dans

le cas du fluide peu visqueux, plus l'épaisseur de couche diffuse est importante, plus la partie du signal lié au transport des charges intervient tôt.

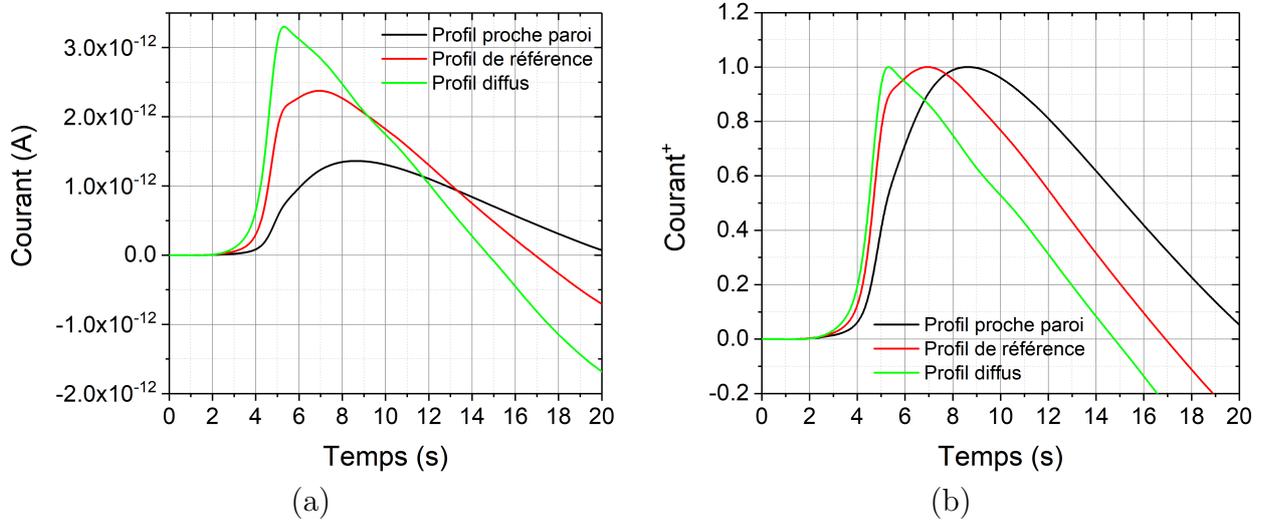


Figure 3.56: Courants d'onde thermique simulés avec différents profils de couche diffuse en variant l'épaisseur de couche diffuse δ_0 et la densité de charge à la paroi ρ_{wd} à charge constante pour un fluide **peu visqueux** (a) et courants adimensionnés (b)

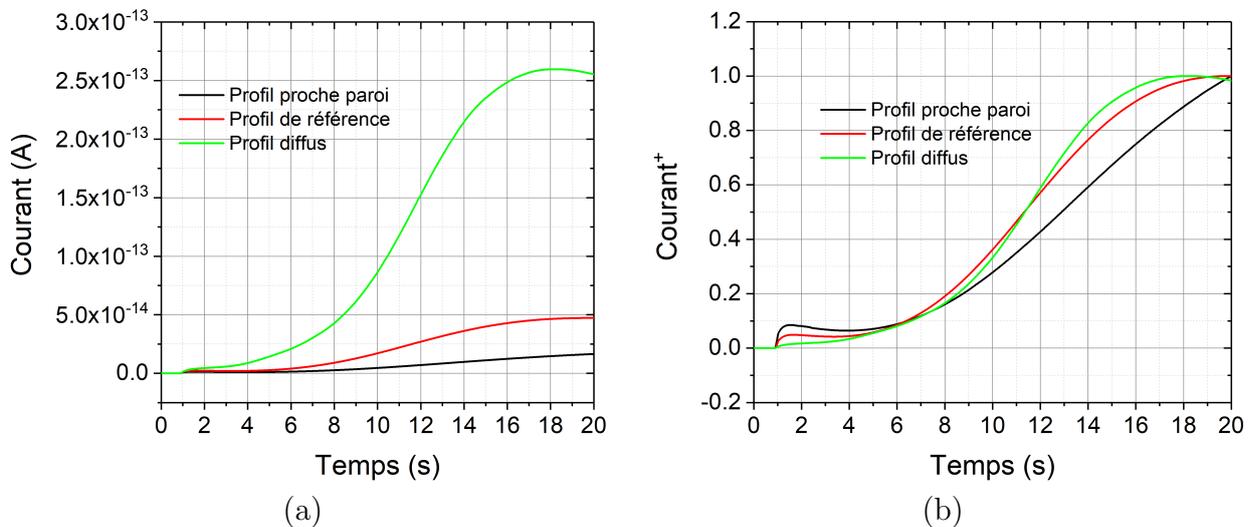


Figure 3.57: Courants d'onde thermique simulés avec différents profils de couche diffuse en variant l'épaisseur de couche diffuse δ_0 et la densité de charge à la paroi ρ_{wd} à charge constante pour un fluide **visqueux** (a) et courants adimensionnés (b)

3.6.6 Conclusions

Les simulations entreprises en prenant en compte la convection par le liquide des charges de la couche diffuse ont montré que ce phénomène pourrait, dans les conditions étudiées, avoir une influence non-négligeable sur les signaux d'onde thermique, notamment dans le cas de fluides peu visqueux. Dans ce cas, il a été constaté que la réponse du liquide en présence de convection est largement supérieure à celle où l'entraînement des charges par

ce phénomène n'est pas pris en compte. Dans le cas du liquide visqueux, le mouvement du liquide étant 2 à 3 fois plus lent, la contribution de la convection au courant d'onde thermique devient majoritaire à des temps plus longs, ce qui permet d'isoler la contribution des charges près de l'interface avant qu'elles soient convectées, et ainsi de bien identifier l'origine des signaux obtenus. D'autre part, les simulations montrent que les signaux dus à la convection des charges de la couche diffuse sont toujours du même signe, quel que soit le signe de l'échelon de température, ce qui devrait permettre en pratique de discriminer le mécanisme responsable des courants mesurés, et de faciliter ainsi l'analyse des résultats.

3.7 Simulations utilisant les paramètres mesurés expérimentalement pour les liquides étudiés

Dans les sections précédentes, nous avons étudié les effets de plusieurs grandeurs physiques sur les courants d'onde thermique en les faisant varier, afin de comprendre le rôle de chacun. Dans cette section, afin d'essayer d'approcher au plus près les résultats expérimentaux sur les liquides étudiés (cyclohexane et huiles minérales), nous présentons des résultats de simulations où les valeurs exactes des grandeurs déterminées expérimentalement au Chapitre 2 ont été utilisées.

3.7.1 Cyclohexane

Les amplitudes d'échelons choisis pour le cyclohexane sont de -15 K et 20 K. L'asymétrie du stimulus est due à la température de solidification du matériau, qui se situe $\approx 6,5^\circ\text{C}$ et qui empêche de descendre trop bas en température sans que le liquide ne devienne solide. Pour calculer α_ε , on se place sur une plage de fréquences où la permittivité est constante et on calcule le rapport $\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT}$ pour deux écarts de températures différents. Pour un écart négatif à partir de la température ambiante, on obtient $\alpha_\varepsilon^-_{C_6H_{12}} = -1,12 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et, pour un écart positif, $\alpha_\varepsilon^+_{C_6H_{12}} = -1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

La Figure 3.58 présente les signaux MOT calculés pour une couche diffuse ayant les caractéristiques déterminées au Chapitre 2 pour le cyclohexane ($\rho_{wd} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ C.m}^{-3}$ et $\delta_0 = 96 \mu\text{m}$) avec et sans prise en compte de la convection. Les signaux montrent une influence de la thermoconvection sur le courant pour les deux échelons. Le transport de charges de la couche diffuse par la convection a pour effet de masquer le premier pic de courant. Lorsque la thermo-convection est prise en compte, les niveaux de courant sont de l'ordre du pico-ampère pour les deux stimuli et de même signe, comme attendu. La forme du courant en stimulus positif est cependant différente de celle en stimulus négatif, probablement en raison des effets de la gravité près de l'électrode excitée, comme évoqué à la section précédente, et de la valeur du coefficient α_ε , qui n'est pas le même dans les deux cas. Pour réduire la part de la thermoconvection sur le courant, il est possible de réduire l'échelon de température. Pour un échelon de 20 K, le nombre de Rayleigh a été estimé à 36800. Appliquer un échelon de 1 K réduirait le nombre de Rayleigh à 1840, ce qui reste encore trop important pour supprimer totalement l'effet thermoconvectif (dans l'huile minérale pour un échelon de 20 K le nombre de Rayleigh est de cet ordre de grandeur et il y a de la convection). D'autre part, cela réduirait l'amplitude dans les mêmes proportions, ce qui n'est pas souhaitable.

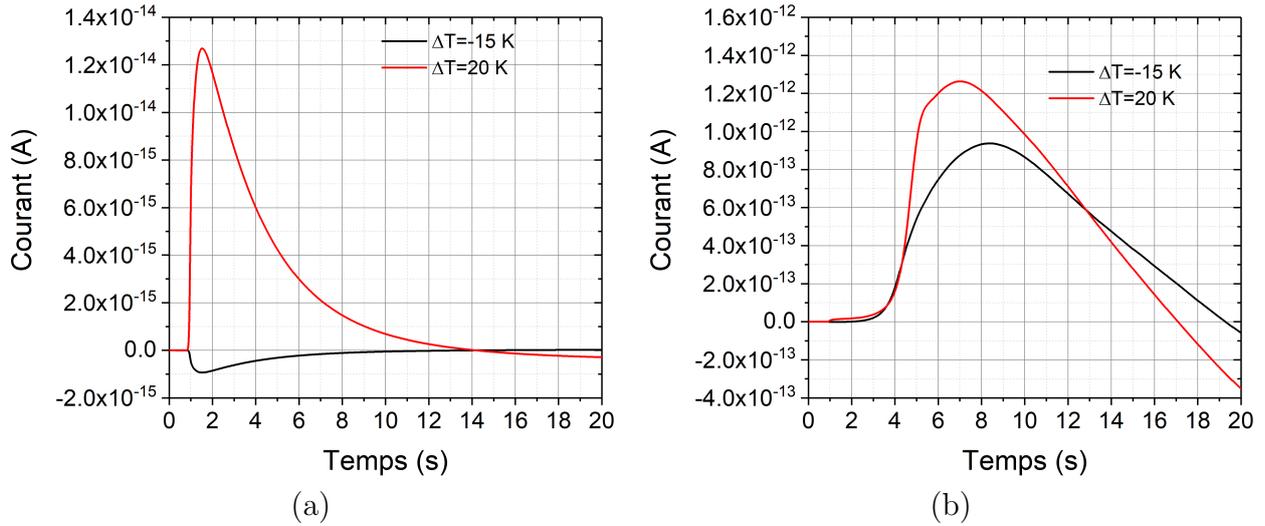


Figure 3.58: Évolution temporelle du courant MOT simulé dans le cyclohexane liquide avec des échelons de -15 K et +20 K sans convection (a) et avec convection (b)

3.7.2 Huiles minérales

Pour simuler les signaux MOT sur les huiles minérales, nous avons déterminé les différents coefficients de variation de la permittivité avec la température à partir des spectres diélectriques. Ces derniers sont constants sur toute la plage de température et valent $-2,25 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $-4,23 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $-4,64 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $-2,40 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, par ordre croissant de concentration d'OLOA 218. Les autres valeurs sont recensées dans le Tableau 3.4.

Concentration d'OLOA 218 (ppm)	δ_0 (μm)	ρ_{wd} ($\text{C}\cdot\text{m}^{-3}$)	Champ électrique à l'interface ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$)
0	152	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-1000
5	71	$3,5 \cdot 10^{-4}$	-1280
10	61	$6,5 \cdot 10^{-4}$	-1990
20	56	$6,9 \cdot 10^{-4}$	-2030

Tableau 3.4: Propriétés électriques des couches diffuses des huiles minérales additivées avec de l'OLOA 218 déterminées à température ambiante utilisées pour les simulations

Les profils de charges déterminés dans le Chapitre 2 (Figure 2.35 p.93) et le modèle numérique développé dans ce chapitre ont été utilisés pour simuler les courants des Figures 3.59 et 3.60. Pour toutes les huiles, il est possible de discerner le pic de courant représentatif de la distribution "statique" de charges dans la couche diffuse. Le courant lié à la thermoconvection est présent pour tous les mélanges, mais diminue à mesure que la concentration en OLOA 218 augmente. Ce résultat est lié à l'épaisseur de couche diffuse, qui est plus faible pour les mélanges les plus additivés.

Le résultat surprenant de cette simulation concerne l'amplitude du courant avec l'huile additivée à 20 ppm d'OLOA. Le niveau de courant calculé est du même ordre que pour l'huile pure, alors qu'au vu des propriétés de sa couche diffuse, un courant de l'ordre de l'huile additivée à 10 ppm aurait pu être attendu. Plusieurs facteurs expliquent ce résultat : le coefficient α_ϵ de cette huile est du même ordre de grandeur que celui de l'huile pure (soit deux fois moindre que l'huile additivée à 10 ppm), même si la densité totale de charge dans

sa couche diffuse est plus importante que pour les autres huiles, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2. L'influence de α_ε sur l'amplitude du courant pour les valeurs des huiles est proportionnelle; cependant, il est possible que la valeur retenue (déterminée à des fréquences où la permittivité est constante) ne soit pas pertinente en raison des phénomènes qui peuvent apparaître à des fréquences basses.

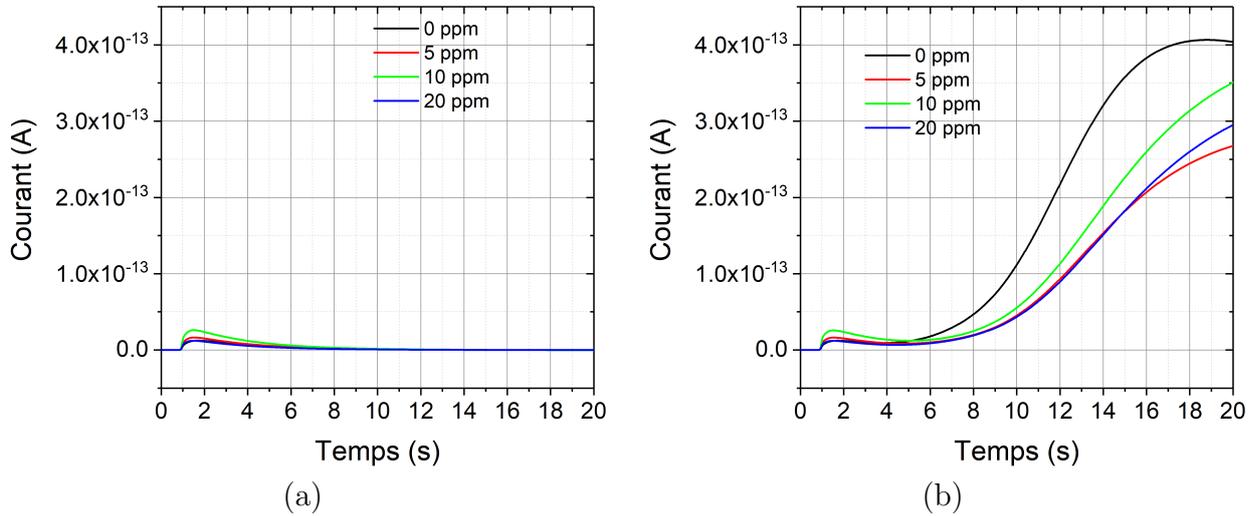


Figure 3.59: Évolution du courant d'onde thermique dans les huiles minérales additivées pour un échelon de +20 K sans (a) et avec thermoconvection (b)

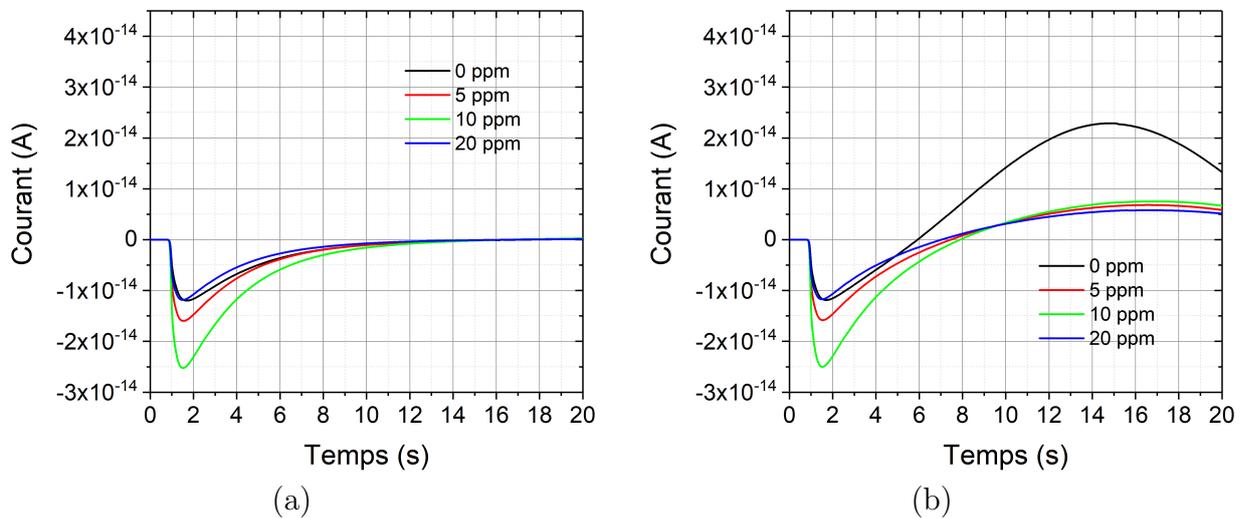


Figure 3.60: Évolution du courant d'onde thermique dans les huiles minérales additivées pour un échelon de -20 K sans (a) et avec thermoconvection (b)

En étudiant les courants adimensionnés en Figure 3.61, il apparaît que ces derniers se superposent à temps faibles, mis à part pour l'huile pure où le premier pic de courant est plus large. En effet, l'épaisseur de la couche diffuse est plus importante, donc le courant de convection apparaît plus tôt que pour les autres mélanges. Les études précédentes ont en effet montré que pour des épaisseurs de couche diffuse différentes dans un même liquide, la largeur du pic de courant devrait diminuer pour des épaisseurs de couche diffuse qui diminuent.

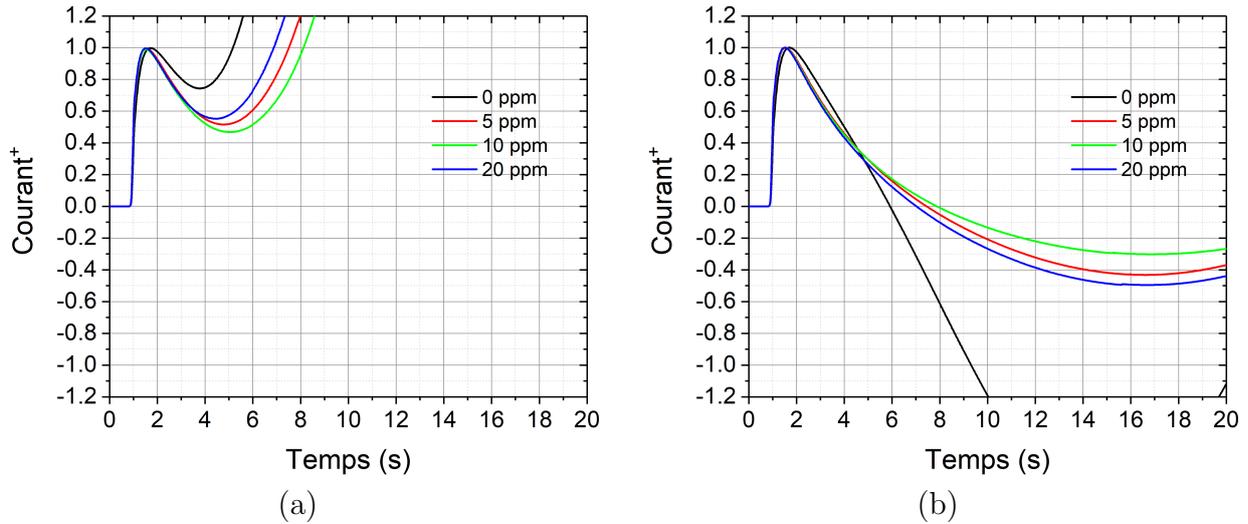


Figure 3.61: Évolution du courant adimensionné dans les huiles minérales additivées pour un échelon de +20 K (a) et de -20 K (b)

Conclusion

Cette étude numérique, réalisée à l'aide des valeurs des grandeurs électriques déterminées expérimentalement au Chapitre 2, a permis d'estimer des réponses transitoires en courant apparaissant lorsque des liquides diélectriques de viscosité variable sont soumis à différents échelons de température dans une cellule cylindrique. Les valeurs des courants d'onde thermique qui peuvent être attendus dans des fluides diélectriques avec une couche diffuse complètement développée ont été calculés et les effets de la thermo-convection ont été pris en compte. Les résultats des simulations ont permis de montrer que les effets de la convection peuvent être très importants, voire largement majoritaires, notamment dans le cas de fluides peu visqueux. Ces travaux ont également fait ressortir des critères permettant d'identifier les effets de la thermo-convection, qui seront employés pour l'analyse des signaux expérimentaux faisant l'objet du chapitre suivant.

Au vu de ces résultats, il semble que la convection thermique apparaît quel que soit le liquide pour un échelon de 20 K en raison de l'hétérogénéité en hauteur du stimulus. Pour diminuer l'effet de la convection, il faudrait réduire l'amplitude de l'échelon. Néanmoins, au vu des niveaux de courant calculés ($<10^{-12}$ A), il semble déjà difficile de pouvoir mesurer des courants MOT avec les stimuli actuels. Lors de l'étude expérimentale, ce paramètre sera ajusté pour déterminer s'il y a une valeur limite de ΔT pour laquelle il y a apparition d'un mouvement convectif. D'autre part, le modèle de DCE utilisé dans les simulations n'a pas pris en compte la couche compacte, dont la permittivité relative, le coefficient de variation de la capacité avec la température et la densité volumique de charge peuvent être différents du reste du volume fluide, et qui pourraient de ce fait augmenter l'amplitude du signal mesuré. Tous ces aspects seront abordés dans la suite du mémoire.

Chapitre 4

Application de la méthode de l'onde thermique à des liquides diélectriques : étude expérimentale

4.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude expérimentale des réponses électriques des liquides isolants à l'application d'un stimulus thermique de type échelon. Dans la première partie, nous décrirons la conception, la mise en œuvre et les tests de validation de l'installation que nous avons réalisée pour des mesures à l'onde thermique sur des liquides. La deuxième partie du chapitre portera sur la présentation, l'analyse et la discussion des résultats expérimentaux obtenus sur les divers liquides avec le banc de mesure, qui seront mis en regard des simulations du Chapitre 3. Des perspectives d'évolution de la technique issues de cette étude expérimentale seront ensuite proposées et débattues.

4.2 Conception, mise en place et validation d'un montage expérimental pour des mesures MOT sur des liquides diélectriques

4.2.1 Description du montage

Le banc de mesure que nous avons conçu est basé sur les principes décrits au Chapitre 1. L'échantillon étudié (en l'occurrence, une couche de liquide diélectrique placée dans une cellule de mesure de forme cylindrique placée initialement à une température T_0) est excité à l'aide d'un échelon de température $\Delta T = T_1 - T_0$ obtenu par la circulation d'un liquide caloporteur à température T_1 . Le courant d'onde thermique est mesuré à l'aide d'un amplificateur de courant connecté entre les deux parois conductrices de la cellule et enregistré sur ordinateur à l'aide d'une carte d'acquisition. L'application de l'échelon thermique (à savoir, l'arrivée dans la cellule du liquide caloporteur à la température T_1) et la mise à la température T_0 de l'échantillon sont réalisées à travers un circuit hydraulique comportant deux réservoirs thermostatés, une pompe, un système de conduites et un système de vannes commandés par ordinateur. Le schéma de principe est présenté en Figure 4.1.

Une vue d'ensemble du banc est présentée en Figure 4.2. On peut y déceler le "groupe froid" qui intègre les cuves thermostatées, la pompe de circulation, une boîte à relais utilisée

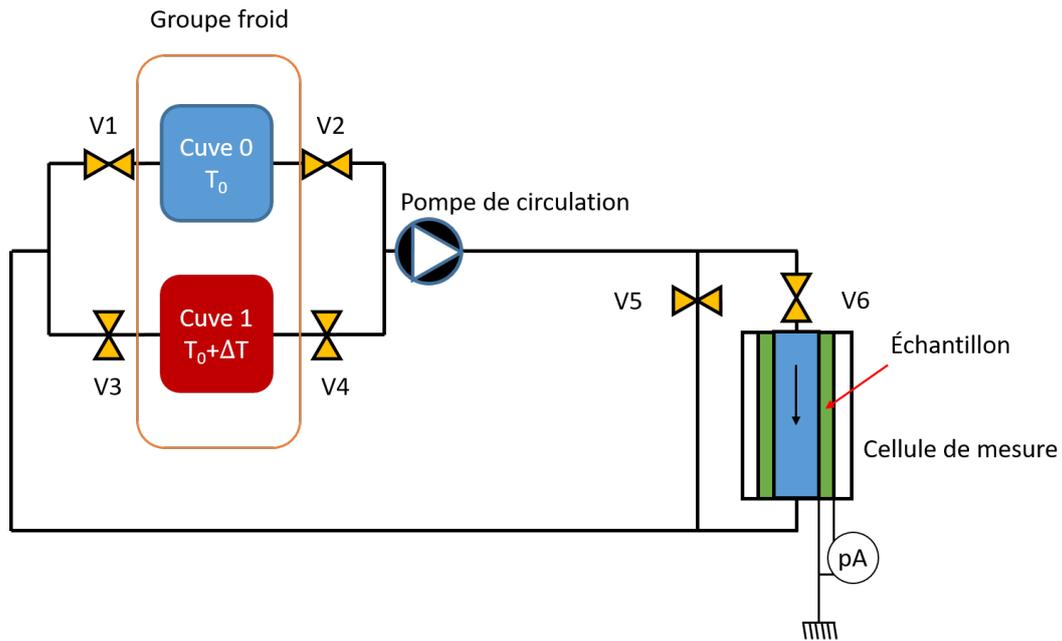


Figure 4.1: Schéma de principe du banc de mesure
V1, V2, V3, V4, V5 et V6 sont des vannes pneumatiques

pour commander les vannes et gérée par une carte d'acquisitions avec des entrées/sorties numériques, la cellule de mesure et l'amplificateur de courant.

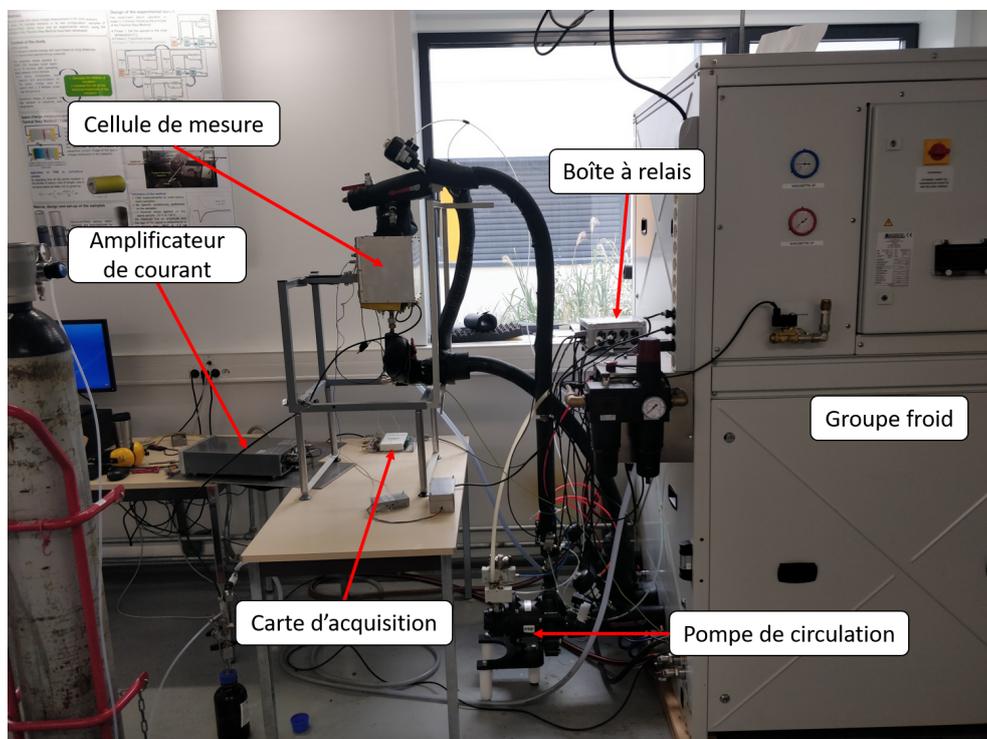


Figure 4.2: Photographie du banc de mesure

Compte tenu du faible niveau de courant attendu (de l'ordre du picoampère), un grand

soin a dû être apporté dans la gestion des bruits électriques parasites, qu'ils soient d'origine mécanique, acoustique ou électrique. Pour les prévenir, la plupart des organes mécaniques (pompes, vannes) sont pilotés par air comprimé. Le bruit généré par l'activation des relais électriques qui commandent les composants pneumatiques est ainsi ponctuel et facilement identifiable en réalisant des mesures avec la cellule de mesure vide. Nous avons également supprimé tout mouvement de vanne électrique durant la mesure du courant d'onde thermique. Pour limiter le bruit électromagnétique, la cellule de mesure est protégée par une cage de Faraday reliée à la terre. Pour aller encore plus loin dans la réduction du bruit électromagnétique (rayonné et transmis en mode commun ou différentiel), seuls les appareils strictement nécessaires à la mesure restent en fonctionnement pendant l'acquisition du courant, tous les autres étant mis à l'arrêt durant cette phase.

4.2.2 Cellule de mesure

Une cellule de mesure à géométrie cylindrique (Figure 4.3) a été conçue et réalisée pour le banc. Le schéma de la cellule est présenté en Figure 4.4. Les contraintes et critères sur lesquels ont été basées la conception et la réalisation de la cellule, ainsi que sa géométrie et ses dimensions, sont détaillés à la section 3.3.1.

Par ailleurs, la cellule devant supporter l'éventuelle agression chimique des liquides étudiés, et des fortes variations de température, un soin particulier a été apporté au choix des matériaux. Elle est ainsi composée de trois tubes cylindriques concentriques en acier inoxydable 316L d'une épaisseur de 1 mm chacun, formant trois chambres, la chambre intermédiaire (2) contenant l'échantillon étudié. Les deux autres servent au passage du liquide caloporteur. L'épaisseur des tubes a été choisie de manière à limiter l'impact des parois sur le transfert de chaleur entre le fluide caloporteur et le liquide d'étude, tout en apportant une bonne tenue mécanique de la cellule. Les tubes sont maintenus concentriques à l'aide de deux flasques en PEEK (PolyEtherEtherKetone). Ce matériau est un polymère hautement isolant (10^{-14} S.m⁻¹) et inerte chimiquement, avec une bonne tenue aussi bien en termes de contraintes mécaniques que thermiques. Des gorges ont été usinées dans les flasques afin d'y maintenir les tubes. L'étanchéité entre les différentes chambres est faite à l'aide de joints plats en PTFE placés au fond des gorges et écrasés par des bagues d'étanchéités soudées sur les extrémités des tubes en inox. Quatre tiges filetées, serrées progressivement jusqu'à 18 Nm, maintiennent les flasques et les tubes solidaires.

La cellule est positionnée verticalement. La chambre interne (1), d'un rayon de 15 mm, est utilisée pour faire circuler le fluide caloporteur, qui applique l'échelon de température à l'échantillon. Cette valeur du rayon a été déterminée pour que l'épaisseur de couche diffuse des liquides d'études (de l'ordre de 100 μ m) soit négligeable devant celui-ci et que la variation de section dans le circuit hydraulique soit la plus faible possible. La circulation du fluide est imposée du haut vers le bas.

La chambre externe (3) contient une couche d'air de 16,5 mm d'épaisseur, qui par conduction thermique est élevée à la température T_0 , et qui agit comme isolant thermique entre la cellule et l'environnement extérieur. La chambre intermédiaire (2), qui contient l'échantillon, a une épaisseur de 3 mm. Cette valeur de l'épaisseur de liquide a été déterminée de manière à éviter des interactions des deux DCE générées aux deux électrodes, en considérant que le profil de densité de charge d'espace dans la couche diffuse est une exponentielle décroissante qui tend vers 0 C.m⁻³ à une distance $x = 5 \times \delta_0$ de la paroi (voir section 3.3.1).

La mesure du courant d'onde thermique est effectuée entre le cylindre intermédiaire et le cylindre intérieur, ce dernier étant relié à la terre pour limiter le bruit apporté par les



Figure 4.3: Éléments de la cellule de mesure (flasques, électrodes, connexions)

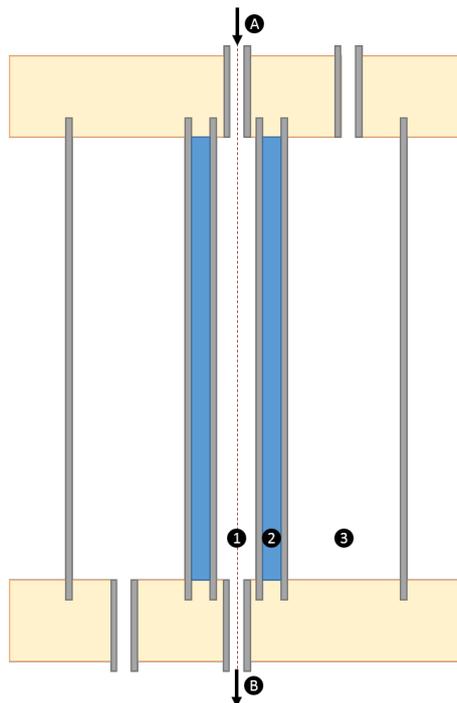


Figure 4.4: Schéma de principe de la cellule de mesure MOT - (A) Entrée fluide caloporteur, (B) Sortie fluide caloporteur - (1) Chambre du fluide caloporteur, (2) Chambre de l'échantillon, (3) Chambre remplie d'air

mouvements du liquide caloporteur.

Deux sondes de températures PT1000 ont été placées en bas des chambres interne et externe de manière à pouvoir mesurer la température de l'échantillon. Le tube de la chambre externe est relié à la terre et fait office de cage de Faraday.

4.2.3 Système hydraulique

Le système hydraulique est composé de deux cuves thermo-régulées indépendamment l'une de l'autre et d'une pompe permettant de faire circuler vers la cellule de mesure le liquide caloporteur contenu dans chaque cuve. Le dimensionnement des cuves a été fait en tenant compte des résultats de simulations et de considérations pratiques liées à l'appareillage disponible. Ainsi une vitesse d'écoulement de 5 m.s^{-1} correspond à un débit de $2 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. Le temps de mesure étant d'environ 10 s, il est nécessaire que les cuves aient un volume supérieur à 6 l. D'autre part, le liquide évoluant dans un circuit fermé et sans cuve tampon, nous avons surdimensionné la capacité des cuves, soit 50 l, de façon à limiter l'impact du mélange entre le liquide stocké dans les cuves et le liquide circulant effectivement dans la cellule. De cette manière, la variation de température des cuves durant la mesure est considérée comme négligeable.

La gamme de température envisagée pour nos études étant assez large, nous avons choisi un fluide caloporteur ayant une capacité thermique suffisamment élevée pour assurer un bon transfert thermique, une température de fusion bien inférieure à la température minimale qui peut être produite par le groupe froid et une viscosité suffisamment faible pour limiter les pertes de charge liées à sa circulation. Après recherches, nous avons identifié deux fluides possibles : l'huile silicone, qui a une chaleur massique de $1,5 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à -50°C et une température de fusion pouvant descendre jusqu'à -100°C , et l'éthanol, qui a une capacité thermique massique de $2,4 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une température de fusion de -117°C .

L'éthanol semble donc le meilleur candidat ; cependant, l'utilisation de ce produit n'est pas sans danger, et les risques d'inflammation - explosion ne sont pas à négliger. En prenant les précautions nécessaires pour limiter ces risques et pour des raisons pratiques (facilité d'emploi) et économiques, nous avons retenu l'éthanol comme liquide caloporteur. Afin d'éviter une surpression des cuves à cause de l'évaporation de l'éthanol, une soupape de sécurité a été installée. De plus, la pompe de circulation sélectionnée est une pompe à entraînement électromagnétique : ce type de pompe permet de séparer la partie fluide de la partie moteur pour éviter un échauffement local trop important du fluide et donc une auto-inflammation.

La pompe de circulation a été choisie pour fournir un débit de 2 à 3 $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$, correspondant au débit déterminé précédemment, pour une pression de 2,7 bars et pour supporter des températures jusqu'à -50°C afin de pouvoir être utilisée en-dessous de la température de solidification du cyclohexane. Notre choix s'est orienté vers une pompe Finish Thompson DB15, qui remplit toutes ces conditions. Cette pompe est entraînée par un moteur pneumatique par l'intermédiaire d'un accouplement magnétique, faisant de cet ensemble un élément sûr au regard des normes liés aux milieux explosifs (normes ATEX). Le corps de la pompe, en PVDF renforcé par des fibres de carbone, est conçu pour fonctionner jusqu'à des températures de -40°C à -45°C . Suite aux premiers essais, nous avons décelé un point faible sur ce type de pompe à basse température au sujet de l'axe de la turbine de la pompe. Après discussion avec le service ingénierie du fabricant, nous avons fait une modification permettant de descendre à -50°C .

La circulation du liquide caloporteur depuis les cuves jusqu'à la cellule est assurée par des vannes à commande pneumatique pour limiter les bruits électromagnétiques durant la mesure ; une commande pneumatique est également plus sûre en termes de norme ATEX. Au total, 6 vannes sont utilisées : une du côté aspiration et une du côté refoulement du bac contenant l'éthanol à basse température, deux autres pour le bac contenant l'éthanol à haute température, une cinquième pour isoler la cellule de mesure et une pour assurer la phase de roue libre. Pour appliquer un échelon de température positif à l'échantillon, la séquence de fonctionnement peut être décrite comme suit :

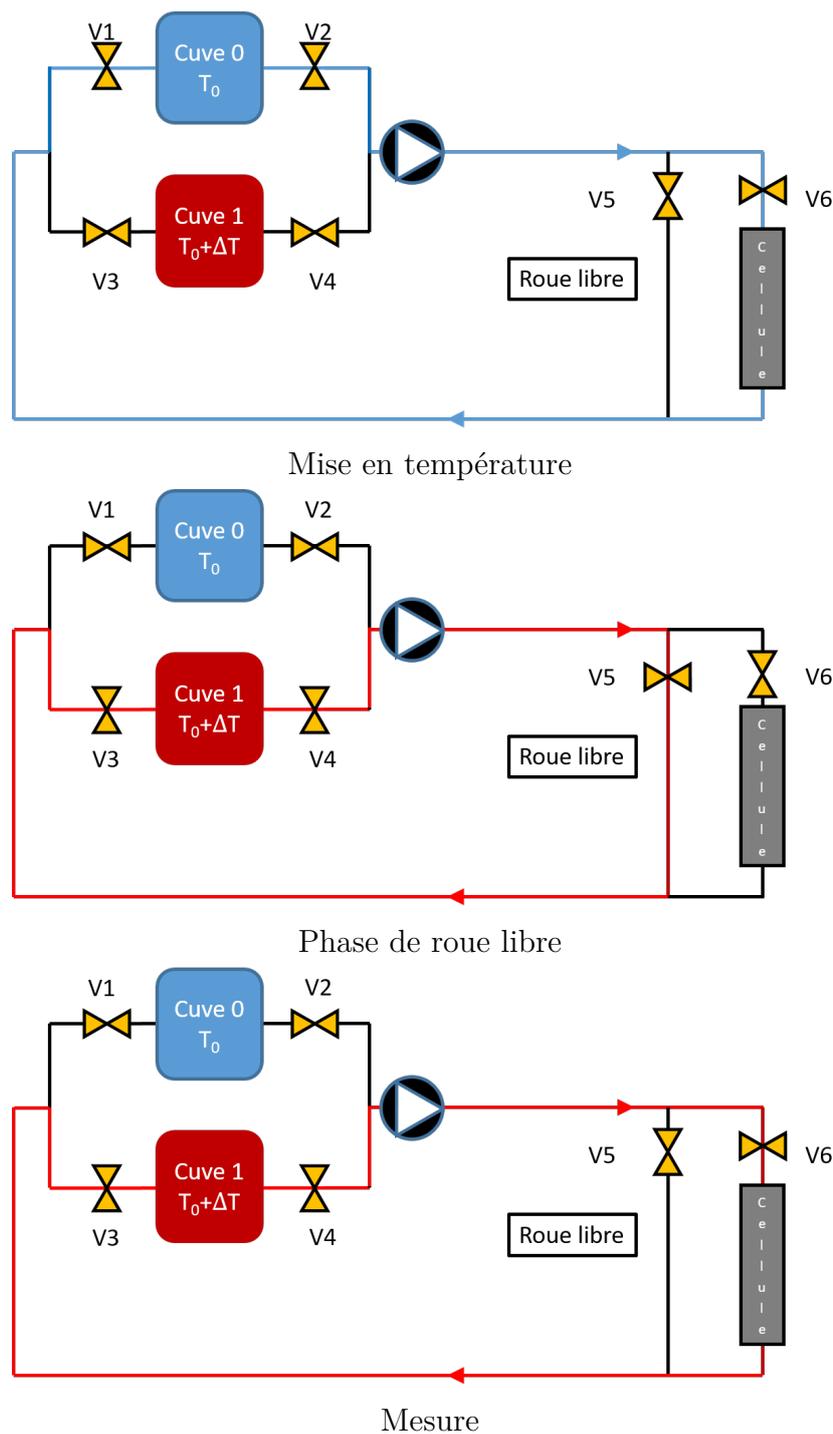


Figure 4.5: Schéma hydraulique du banc avec les différentes phases de fonctionnement

Étape 1 : Mise en température de l'échantillon. La pompe fonctionne à basse vitesse durant un temps suffisamment long pour que l'échantillon soit à la température voulue T_0 . Les vannes du bac basse température (Cuve 0) ainsi que la vanne de la cellule sont ouvertes.

Étape 2 : Phase de roue libre. Cette étape a pour but de placer l'ensemble des canalisations à T_1 et de rapprocher le liquide caloporteur à T_1 au plus près de la cellule de mesure, afin d'assurer un stimulus thermique le plus brutal possible. La pompe fonctionne à haute vitesse, les vannes du bac haute température (Cuve 1) sont ouvertes, la vanne de la cellule est fermée

et la vanne de roue libre est ouverte.

Étape 3 : Phase de mesure. La pompe continue de fonctionner à haute vitesse, les vannes de la Cuve 1 restent ouvertes, la vanne de roue libre est fermée, la vanne de la cellule s'ouvre. Le liquide à T_1 chasse le liquide à T_0 provoquant un front thermique $\Delta T = T_1 - T_0$ sur les parois de la cellule de mesure.

La représentation schématique de ces étapes est donnée dans la Figure 4.5.

Pour aller plus loin dans la réduction des bruits, nous avons choisi d'éviter au maximum le nombre d'équipements en fonctionnement durant la mesure. Pour cela, même si les vannes sont à commande pneumatique, nous avons choisi d'utiliser des vannes normalement ouvertes pour les vannes qui doivent être ouvertes durant la mesure (vannes du bac haute température, vanne de la cellule de mesure), les autres étant des vannes normalement fermées. De cette manière, aucune commande de vanne n'est à effectuer pour réaliser une mesure.

Pour réaliser cela, les distributeurs pneumatiques qui alimentent les différents organes permettent un auto-maintien de la pression dans les éléments. L'intérêt de ce fonctionnement est qu'il suffit d'une alimentation ponctuelle des distributeurs pour commander les organes.

4.2.4 Système pneumatique

La plupart des éléments du circuit hydraulique sont à commande pneumatique. Seul le départ du cycle, le départ de la séquence "roue libre" et l'arrêt sont électriques. Le schéma de commande pneumatique du système est donné en Figure 4.6.

L'arrivée en air comprimé se fait par le point P1 et passe par un filtre-régulateur-lubrificateur (FRL). Le distributeur $D1_{départcycle}$ est commandé par une impulsion électrique, démarrant ainsi la phase de mise en température de l'échantillon. L'activation de D1 provoque une commande pneumatique qui active d'un côté le distributeur D_{Pompe} du moteur de la pompe, et d'un autre côté les vannes des bacs de liquide caloporteur par l'intermédiaire du distributeur D7, ainsi que distributeur D6 du limiteur de débit du moteur de pompe pour fonctionner à basse vitesse. Lorsque l'échantillon est à la température souhaitée, une impulsion électrique commande $D1_{RL}$ pour démarrer la phase de roue libre. Dès lors une commande pneumatique enclenche une temporisation pneumatique, fait basculer le distributeur D6 pour passer le moteur en haute vitesse et fait également basculer les vannes de roue libre et la vanne de la cellule de mesure. Les vannes des bacs de liquide caloporteur sont relâchées. Lorsque la temporisation pneumatique est écoulée, les vannes de roue libre et de la cellule de mesure sont mises à l'échappement et reviennent à leur état initial, provoquant ainsi l'échelon thermique dans la cellule. Dès que la mesure est finie, une impulsion électrique commande le distributeur D2 d'arrêt, permettant ainsi une mise à l'air libre de l'ensemble du circuit de commande pneumatique et donc l'arrêt de la séquence. Une impulsion électrique sur la commande du distributeur D4 avant un départ cycle permet d'inverser le signe du stimulus thermique. Pour pouvoir fonctionner avec des impulsions électriques, les distributeurs sont munis de clapets pneumatiques, permettant ainsi de faire des auto-maintiens des commandes, sans action électrique. Un arrêt d'urgence AU est intégré au système pour assurer la sécurité.

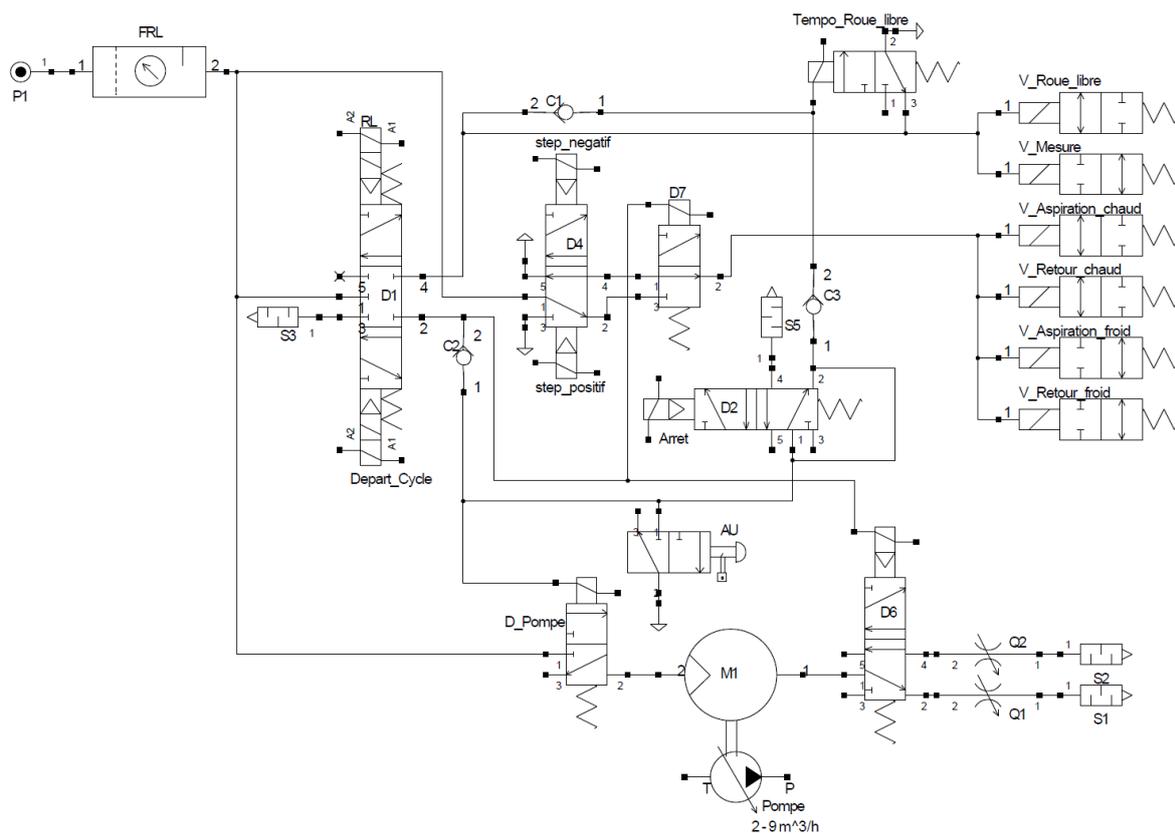


Figure 4.6: Schéma du système pneumatique

4.2.5 Instrumentation, métrologie et acquisition des signaux

L'instrumentation du banc se divise en deux parties. La première concerne la mesure des signaux utiles à l'analyse de la double couche électrique : il s'agit du courant d'onde thermique et de la température de l'échantillon. La seconde partie porte sur l'acquisition des signaux nécessaires au fonctionnement du banc lui-même, c'est à dire les mesures de température des cuves de liquides et l'ensemble des signaux permettant d'assurer la sécurité du système de régulation en température.

La mesure du courant d'onde thermique s'effectue à l'aide d'un amplificateur de courant *nf-CA5350*, qui permet une amplification du courant entre 10^3 V/A et 10^{10} V/A, avec une bande passante de 14 kHz à 500 kHz, selon le gain et le filtre choisis. La liaison entre cet instrument et la cellule de mesure est réalisée avec un câble coaxial faible bruit isolé au PTFE. La masse des connexions est reliée directement à la terre à chaque extrémité du câble. Cet amplificateur de courant est connecté aux deux cylindres entourant l'échantillon et servant d'électrodes. La masse est connectée au cylindre intérieur, lui-même connecté à la terre. Cette configuration permet "d'évacuer" vers la terre les bruits provenant du circuit hydraulique.

Les signaux provenant des capteurs de température sont amplifiés et conditionnés par des circuits électroniques dédiés, développés et réalisés au laboratoire (Figure 4.8). Nous avons fait le choix d'utiliser des sondes PT1000 pour la bonne sensibilité qu'elles offrent. Comparée à des thermocouples, leur dynamique est plus faible, mais elles ont l'avantage d'être entièrement isolés électriquement, ce qui limite fortement leur intrusivité. Les capteurs que nous avons choisis offrent une surface sensible de 2,3 mm x 2 mm pour une masse de

quelques grammes, ce qui permet une mesure avec un temps de réponse de 200 ms avec un conditionneur approprié. Le principe du conditionneur PT1000 consiste à placer la sonde dans un pont de Wheatstone. La tension de déséquilibre du pont est amplifiée pour obtenir en sortie une tension comprise entre -10 V et +10 V. Après réglage, la sensibilité est de $100 \text{ mV} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ avec une plage de -100°C à 100°C et un niveau de tension nulle pour 0°C . Les sondes de températures ne sont pas placées dans l'échantillon pour éviter de modifier la double couche électrique et biaiser les mesures. Cependant, une sonde est placée sur l'extérieur de chaque électrode, permettant ainsi de connaître l'évolution de la température à ces endroits. Avec le modèle thermique de la cellule, il est possible d'estimer avec une bonne précision l'évolution de la température de l'échantillon durant une mesure MOT. Le schéma de la Figure 4.7 montre l'emplacement des capteurs de température ainsi que la connexion de l'amplificateur de courant.

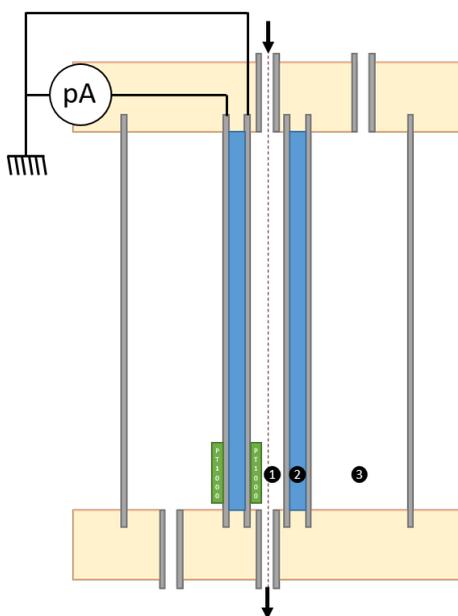


Figure 4.7: Schéma de principe de la cellule de mesure MOT avec emplacement des sondes PT1000 (rectangles verts)

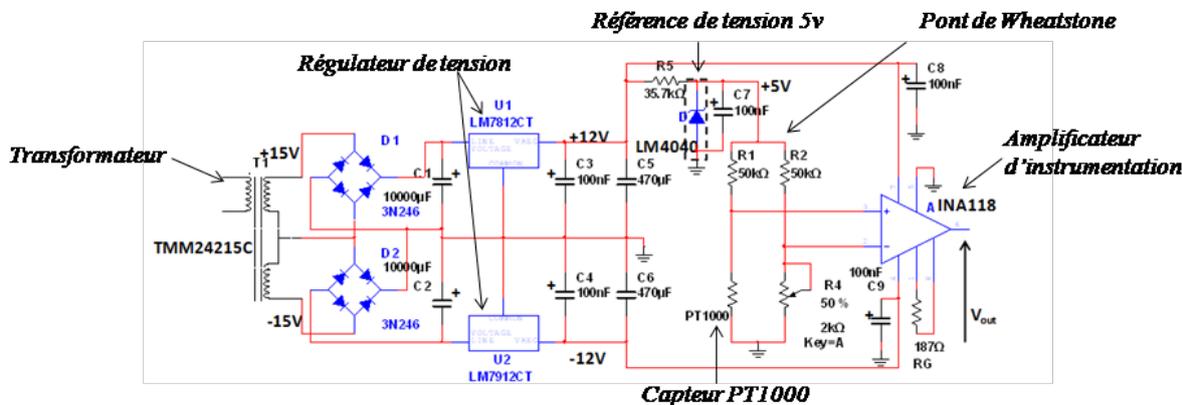


Figure 4.8: Schéma électrique du conditionneur PT1000 avec son alimentation électrique [80]

Tous les appareils de mesure, ainsi que les capteurs nécessaires au contrôle du fonctionne-

ment du banc sont connectés, après conditionnement si nécessaire, à une carte d'acquisition *National Instruments - 6212 USB*. Cette carte possède 16 entrées analogiques et permet une fréquence d'échantillonnage allant jusqu'à 400 kHz pour l'ensemble des entrées. La quantification est effectuée sur 16 bits. Les entrées analogiques sont utilisées en mode différentiel pour limiter le bruit de mode commun.

4.2.6 Système et interface de commande

La carte d'entrée sortie *National Instruments - 6212 USB* possède également 2 sorties analogiques (cadencées à 250 kHz) et jusqu'à 32 entrées/sorties numériques. Les sorties analogiques sont utilisées pour commander le système de régulation des bacs contenant le liquide caloporteur. Les sorties numériques sont utilisées pour les différentes commandes d'électrovannes et de distributeurs pneumatiques, ainsi que pour la mise en route et l'arrêt des différents équipements. Le programme de commande et de visualisation, spécialement réalisé sous LabView pour ce banc, permet l'acquisition de la mesure des différents appareils et capteurs et le pilotage des différents organes du banc. Le schéma synoptique du contrôle du banc est donné dans la Figure 4.9.

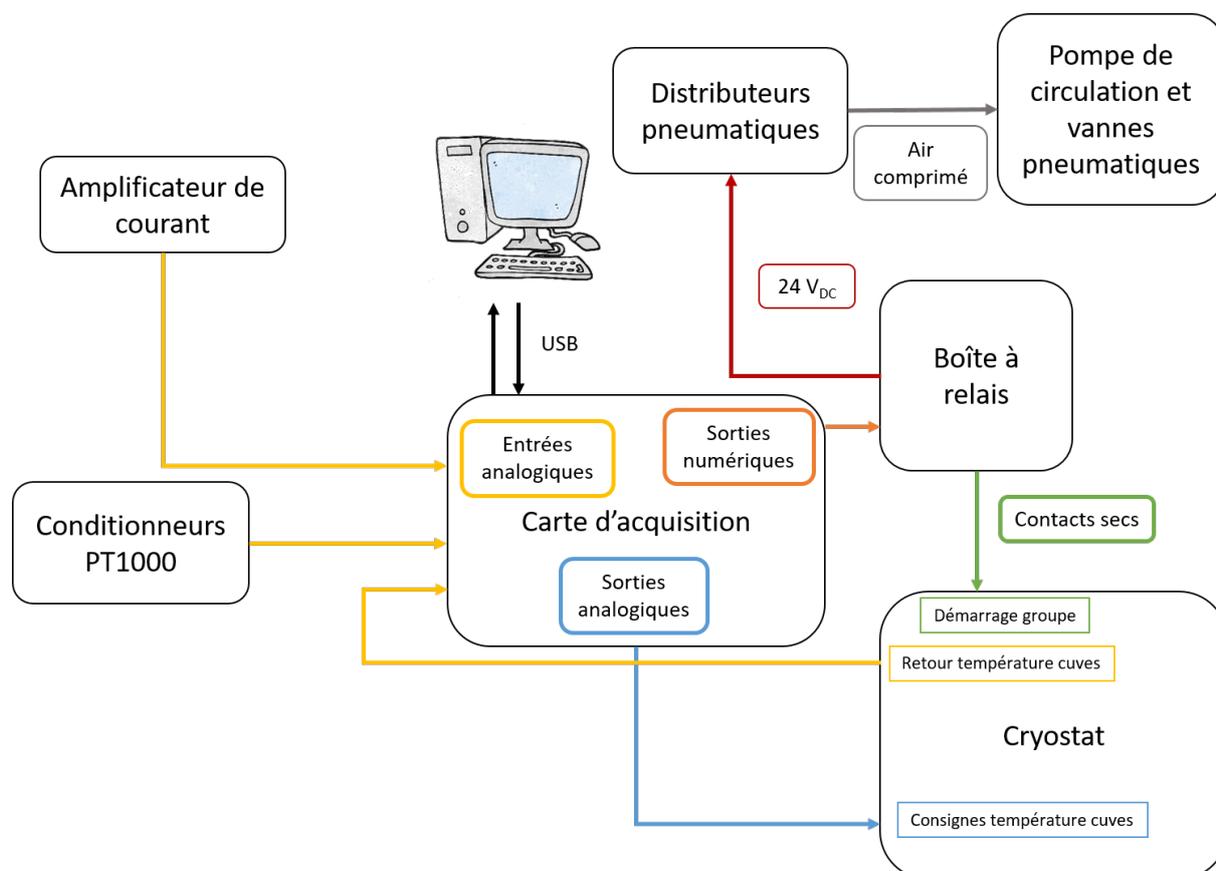


Figure 4.9: Schéma bloc de commande et d'acquisition de données du banc de mesure

4.2.7 Validation du système

4.2.7.1 Reproductibilité des stimuli thermiques appliqués aux échantillons

Afin de tester la reproductibilité de l'excitation thermique au niveau de la cellule de mesure, nous avons appliqué dix fois le même échelon allant de $T_0 = T_{ambient}$ à $T_0 \pm 20^\circ\text{C}$, en laissant un intervalle de temps suffisamment long (20 minutes) entre chaque mesure pour que les cuves reviennent à leurs températures de consigne respectives et que la cellule revienne à température ambiante. La température étudiée est celle mesurée à l'aide de la sonde PT1000 placée sur la paroi de la chambre intérieure de la cellule, où circule le fluide caloporteur. Les tracés de la Figure 4.10 montrent une bonne superposition des stimuli appliqués. L'écart-type moyen de ces séries de mesures est de 0,23 K, soit un peu plus de 1% par rapport à la consigne. L'amplitude du stimulus est donc bien reproductible.

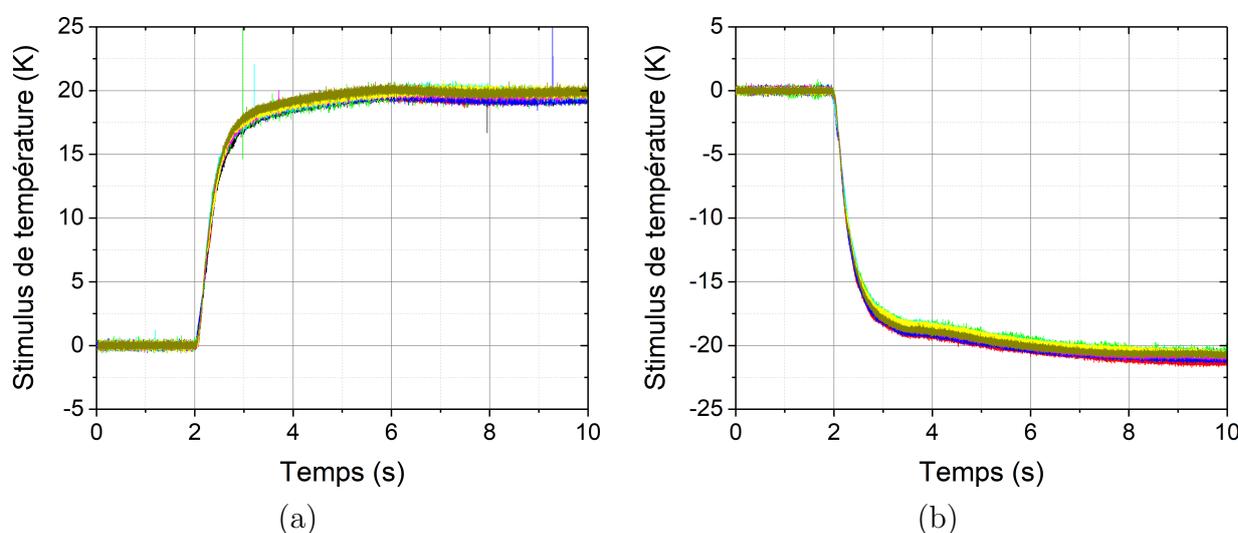


Figure 4.10: Variation de la température mesurée sur la paroi interne de la cellule suite à dix échelons consécutifs allant de la température ambiante T_0 à $T_0 + 20\text{ K}$ (a) et de la température ambiante T_0 à $T_0 - 20\text{ K}$ (b)

Dans l'équation du courant de l'onde thermique, la vitesse de variation de la température dans l'échantillon est également importante. Pour caractériser cette dynamique, et vérifier sa reproductibilité, nous avons tracé sur la Figure 4.11 la variation de température $\frac{\partial T}{\partial t}$ sur la paroi intérieure de la cellule. Chaque mesure a été réalisée à partir de la température ambiante. Les 10 courbes obtenues à partir des mesures de 10 échelons de $+20^\circ\text{C}$ consécutifs montrent une bonne reproductibilité en termes de dynamique thermique de notre système.

La Figure 4.12 permet de comparer des échelons de différentes amplitudes. Pour cela, nous y avons tracé la température adimensionnée $T^*(t) = T(t)/T_{max}$, où T_{max} est la valeur maximum de l'échelon (échelons positifs et négatifs allant de 5°C à 20°C). Les résultats ainsi représentés sont très comparables : on retrouve un écart-type moyen de 0,85% pour les échelons positifs et un écart-type moyen de 1,7% pour les échelons négatifs. Nous remarquons cependant une petite différence en termes de dynamique entre les stimuli positifs et les stimuli négatifs. Ainsi, les échelons appliqués à la cellule ont exactement la même pente pendant environ 0,5 s, quel que soit le sens de variation ; cependant, lorsqu'ils atteignent 70% de la consigne, la pente est plus faible pour les stimuli positifs et la consigne est atteinte au bout de 6 s, alors qu'elle est atteinte en 3 s avec les stimuli négatifs. De ce fait, il apparaît une petite ondulation autour de la consigne pour les stimuli négatifs, qui n'existe pas pour les

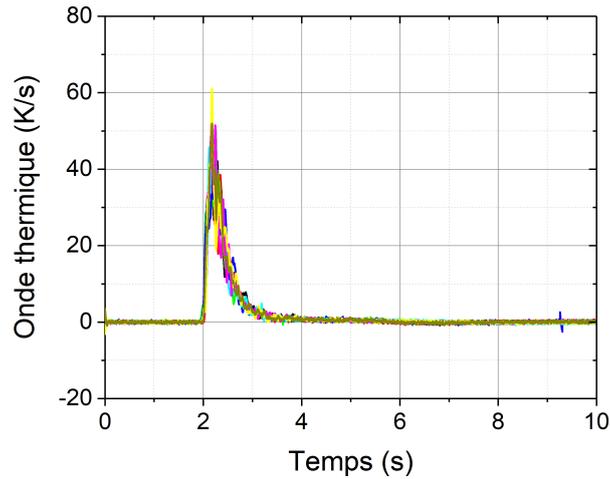


Figure 4.11: Évolution de la dérivée de la température au niveau de la paroi de la cellule pour dix échelons de température consécutifs d'amplitude 20°C

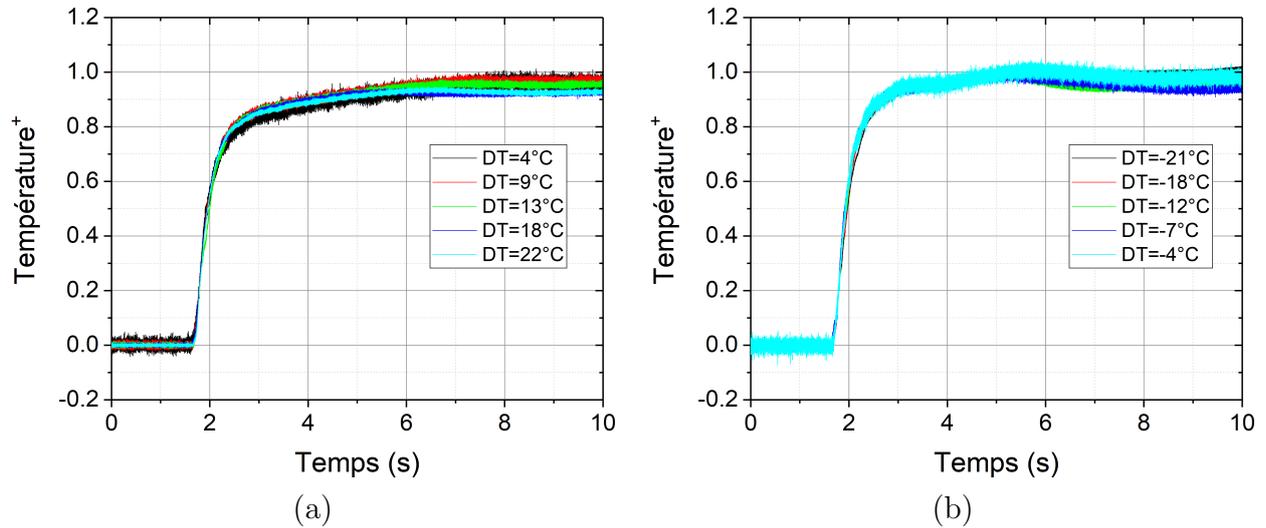


Figure 4.12: Relevés de stimuli thermiques positifs (a) et négatifs (b) adimensionnés pour une température initiale à 25°C , mesurés à l'aide d'une sonde PT1000 dans la cellule MOT

stimuli positifs. La différence entre le stimulus positif et le stimulus négatif est plus visible sur les Figures 4.13 et 4.14. Néanmoins, elle intervient à un moment où "l'onde thermique" a déjà traversé une bonne partie de l'échantillon, et influe peu sur l'amplitude et la dynamique du signal d'onde thermique.

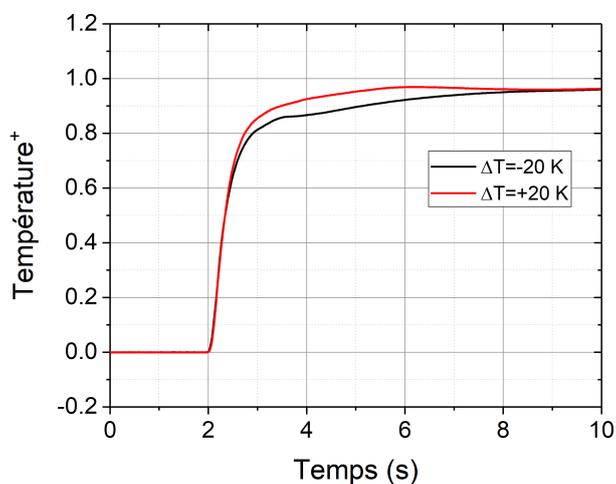


Figure 4.13: Différence entre les stimuli positif et négatif pour $|\Delta T| = 20$ °C

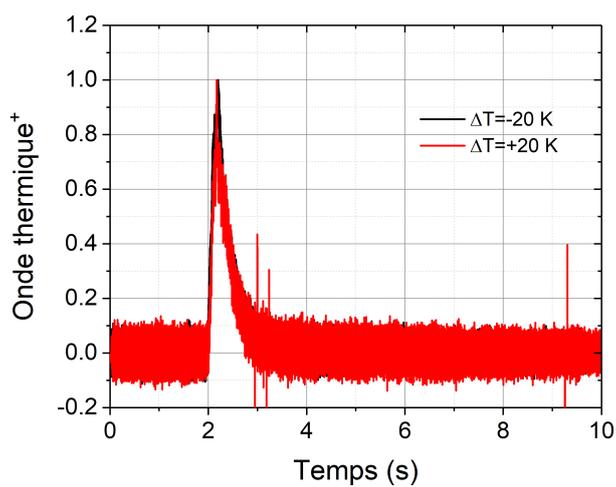


Figure 4.14: Évolution de la dérivée de la température adimensionnée au niveau de la paroi interne de la cellule pour des échelons positifs et négatifs d'amplitude égale à 20°C

4.2.7.2 Caractérisation électrique de la cellule

Des mesures sur la cellule "à vide" (sans échantillon) permettent de vérifier que la réponse de la cellule est négligeable devant la réponse de l'échantillon au stimulus appliqué. En effet, des signaux parasites peuvent être induits par des charges piégées dans les parties isolantes de la cellule soumises au stimulus (flasques) ou par des vibrations engendrées par le passage du liquide ou le basculement de vannes. Des courants d'onde thermique mesurés sur la cellule sans échantillon (remplie d'air) sont tracés en Figure 4.15. Les échelons imposés au système ($\Delta T = \pm 20^\circ C$) correspondent à l'amplitude maximale de l'échelon thermique employée par la suite ; dans notre étude, le courant mesuré ici sera donc le courant maximal observable "à vide".

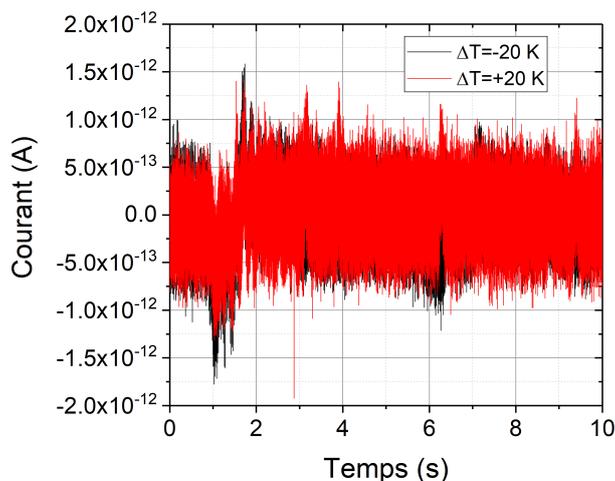


Figure 4.15: Courants d'onde thermique mesurés avec la cellule vide pour des échelons positifs et négatifs ; $\Delta T = \pm 20^\circ C$

La Figure 4.15 montre que le courant mesuré à vide est le même quelque soit le signe de l'échelon de température. Un peu avant que l'échelon soit appliqué, un bref sursaut de courant (inférieur au picoampère) apparaît. Ce courant parasite est lié à la variation de régime de la pompe de circulation du liquide caloporteur lors du passage de la phase de roue libre à la phase de mesure, qui induit des vibrations dans le système. Il ne gêne pas la mesure, car il intervient bien avant que le fluide caloporteur n'atteigne la cellule (à 2 s, tels que le montrent les relevés de température des Figures 4.10 à 4.14), et donc avant que le signal MOT n'apparaisse.

Des mesures de la réponse à un stimulus nul permettent de quantifier le bruit provenant des vibrations et variations de pression engendrées par la circulation du liquide caloporteur. De telles mesures ont été réalisées avec un échantillon de cyclohexane à température ambiante. Pour cet essai, l'ensemble du banc est resté à température ambiante pendant 24h, assurant ainsi une parfaite homogénéité en température des réservoirs. La régulation de température n'est pas activée. Nous observons dans la Figure 4.16, peu de temps après le lancement de la mesure, un bref sursaut de courant similaire à celui observé lors de la mesure avec la cellule vide, lié à la variation du débit de la pompe. Le bruit de mesure est de l'ordre du picoampère. On peut conclure que le système permet la mesure des signaux de cet ordre.

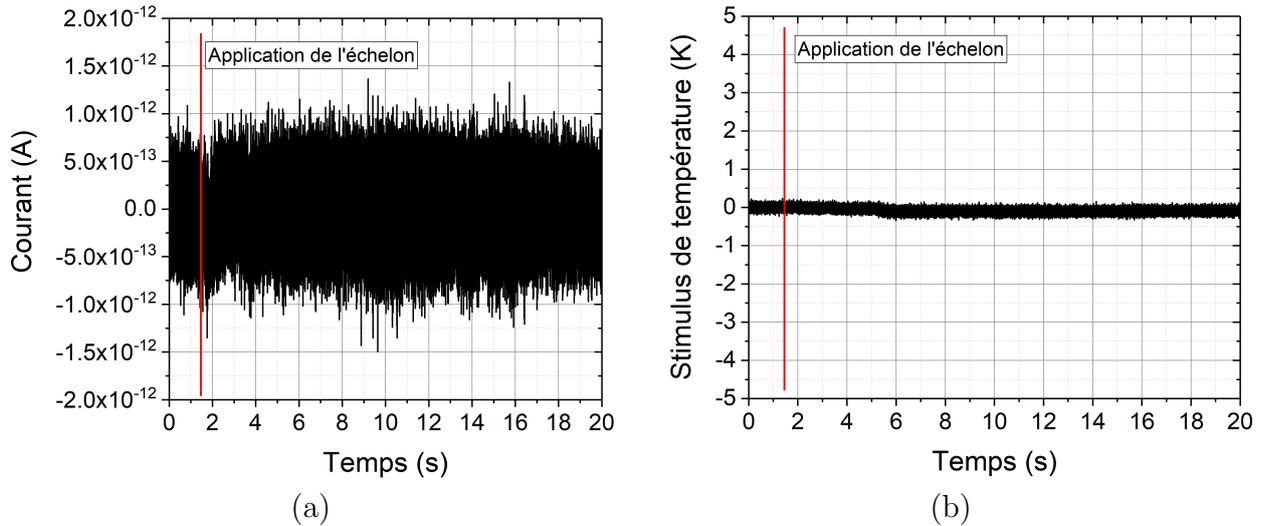


Figure 4.16: Courant d'onde thermique mesuré avec la cellule remplie de cyclohexane sans stimulus (a) et relevé de température associé (b)

4.2.7.3 Protocole de mesure et test de l'ensemble du système

Une particularité des liquides diélectriques est leur très grande sensibilité à une pollution extérieure : comme nous l'avons montré au Chapitre 2, leur conductivité peut augmenter de manière significative pour quelques ppm de substances polluantes. Pour conserver la pureté des liquides utilisés, un protocole très strict de transfert des échantillons dans la cellule a été mis en place.

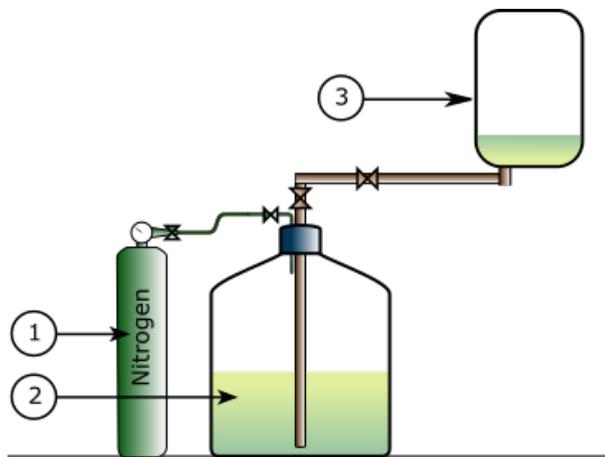


Figure 4.17: Schéma du remplissage de la cellule de mesure - (1) Azote gazeux, (2) Liquide d'étude et (3) Cellule de mesure

Ainsi, le liquide ultra pur est initialement stocké à l'abri de la lumière, dans une bouteille en verre fermée hermétiquement et sous atmosphère protectrice (azote gazeux). Un protocole chronologique et systématique a été mis en place concernant le remplissage de la cellule avec l'échantillon :

- la cellule est nettoyée avec de l'heptane puis séchée à l'azote gazeux ;
- elle est remplie avec de l'azote gazeux et une série de mesures à vide est effectuée pour vérifier qu'elle a été correctement nettoyée ;

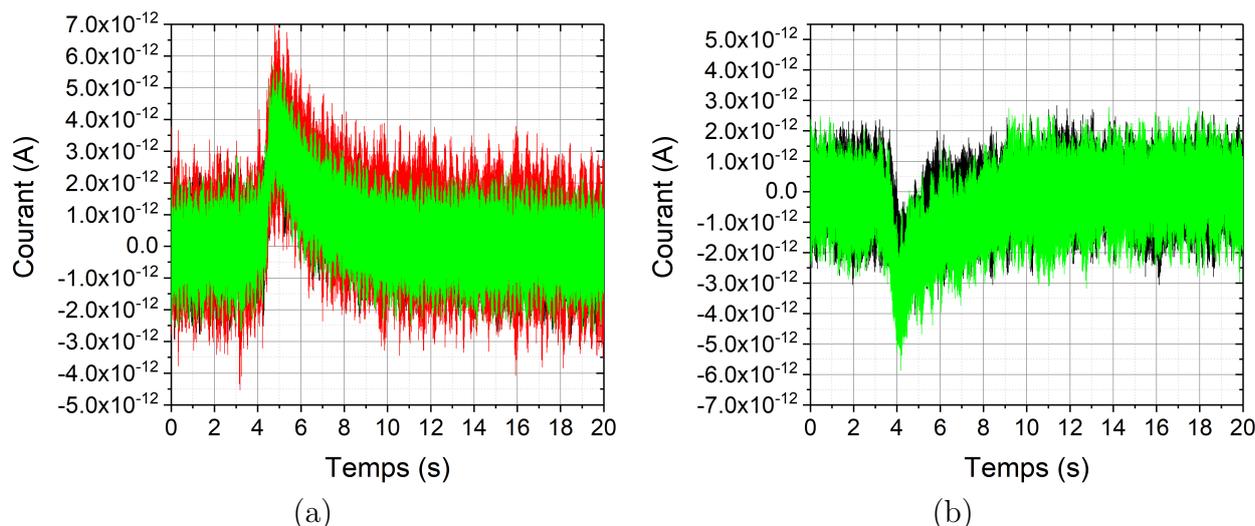


Figure 4.18: Courants d'onde thermique mesurés avec la cellule remplie de l'huile minérale avec un stimulus de -20 K (a) et un stimulus de $+20$ K (b)

- elle est rincée avec le liquide d'expertise afin de diluer au maximum toute trace de pollution ;
- la cellule est de nouveau remplie avec le liquide d'étude, qui reste ensuite au repos pendant 12h pour laisser les doubles couches électriques se développer totalement aux électrodes.

Pour toutes les manipulations des liquides introduits dans la chambre de la cellule réservée à l'échantillon, un système de circulation sous pression d'azote est utilisé, évitant ainsi tout contact des électrodes et de l'échantillon liquide avec l'air ambiant (Figure 4.17).

Une fois le remplissage effectué et les DCE totalement développées, un cycle de plusieurs mesures MOT est lancé. Dans un premier temps, une mise à température initiale T_0 (qui correspond généralement à la température ambiante, sauf mention contraire) est effectuée. Le stimulus thermique est ensuite appliqué. Pour garantir une bonne reproductibilité, le processus de mesure a été automatisé. Les consignes de températures, le temps de mise en température, le temps d'application de l'échelon ainsi que le nombre de mesures sont réglés depuis l'interface de commande. Le temps de mise en température a été déterminé de manière à ce que la température des cuves soit de nouveau stabilisée, mais également pour que la température initiale soit atteinte aussi bien dans l'échantillon que dans la chambre extérieure de la cellule.

Trois courants d'onde thermique mesurés sur de l'huile minérale pour des échelons positifs et négatifs d'amplitude $|\Delta T| = 20$ K sont présentés dans chacune des sous-figures (a) et (b) de la Figure 4.18. L'écart-type de ces séries de mesures est inférieur à $0,6$ pA, avec un pic de courant d'environ ± 3 pA quelque soit le signe du stimulus. Lorsque ce dernier est inversé, le signe du courant l'est aussi, tel que le prédit l'équation du courant d'onde thermique (1.135). Tous ces tests permettent de valider le fonctionnement du système.

4.2.8 Post-traitement des données de mesure

Afin de faciliter le traitement des mesures, un outil numérique a été développé à l'aide de Matlab GUI (Figure 4.19). Il permet d'importer des signaux de température et de courant d'une même série de mesures et de les synchroniser pour les comparer. Une fois les signaux

synchronisés, une moyenne des signaux reproductibles et un calcul d'écart type peuvent être réalisés. Typiquement, ce dernier est de l'ordre du bruit de mesure. Pour faire coïncider les signaux, l'utilisateur définit le signe du stimulus et la température à laquelle il désire que les signaux se synchronisent, ainsi qu'un signal de référence. Le programme balaye alors tout le signal de température de chaque mesure pour faire une moyenne sur 100 points et compare cette moyenne à la consigne de synchronisation. Chaque mesure est ensuite retardée ou avancée pour que les mesures coïncident avec la référence. Ceci permet de comparer aisément les signaux en termes d'amplitude et de dynamique.

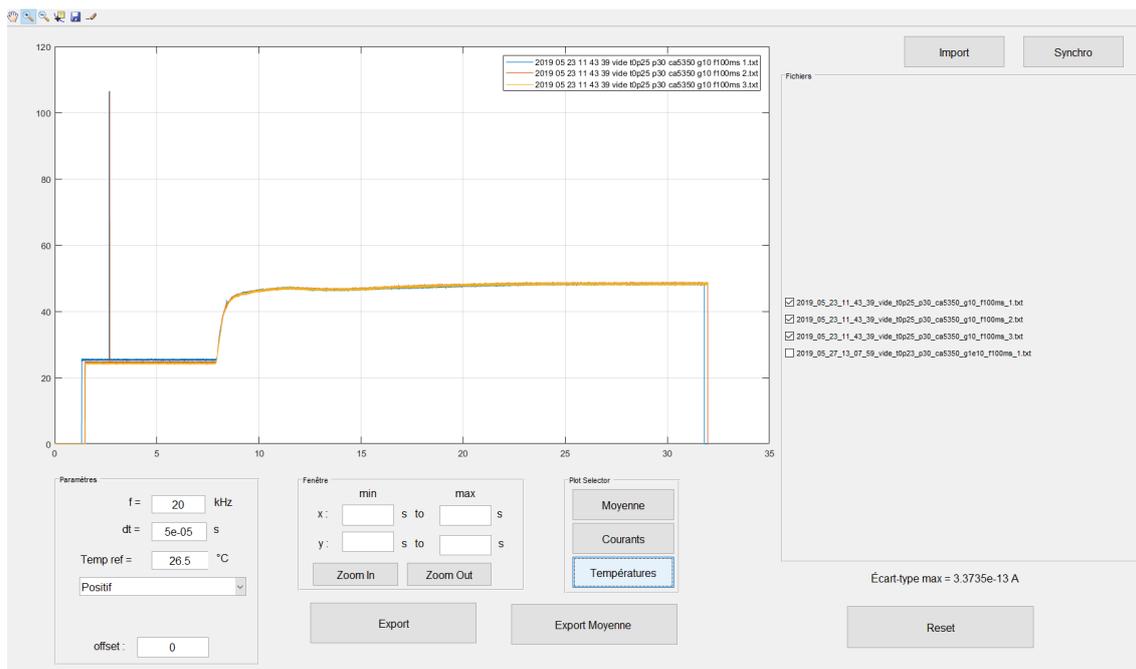


Figure 4.19: Interface du programme de synchronisation utilisé pour le traitement des mesures MOT

Un second script est utilisé pour synchroniser les moyennes issues de plusieurs séries de mesures. Ce script adimensionne les stimuli pour la synchronisation : de cette manière, les réponses des stimuli positifs et négatifs peuvent être synchronisées et comparées.

4.2.9 Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté le banc que nous avons mis au point pour réaliser des mesures à l'onde thermique sur les liquides isolants étudiés. La campagne de qualification que nous avons menée pour s'assurer que le système permet d'appliquer des stimuli de températures reproductibles en amplitude et en dynamique a été détaillée. On a ainsi pu montrer que pour des consignes différentes, la dynamique de la température reste la même pour des échelons du même signe. Des essais de validation ont montré que le banc permet de mesurer des réponses à l'onde thermique sur de l'huile minérale.

Dans la suite du chapitre, nous allons nous intéresser à des mesures à l'onde thermique réalisées à l'aide du banc que nous avons mis au point sur les liquides d'études caractérisés dans le chapitre 2. Les résultats expérimentaux seront analysés en fonction des propriétés des liquides et comparés avec les simulations numériques.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Cyclohexane

4.3.1.1 Cyclohexane à l'état pur

La réponse électrique du cyclohexane à l'application d'un stimulus thermique a été étudiée expérimentalement à l'état liquide et solide. Nous nous intéressons dans cette section à des échantillons de cyclohexane gardés à température ambiante et ayant subi le protocole de remplissage rigoureux décrit à la section 4.2.7.3, qu'on appellera cyclohexane "pur". Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure 4.20. Il est à noter que les courants d'onde thermique mesurés expérimentalement présentés ici et dans la suite de ce chapitre sont de signe opposé à ceux issus des simulations, tout simplement en raison du sens de mesure du courant dans le montage expérimental opposé à celui considéré dans les simulations.

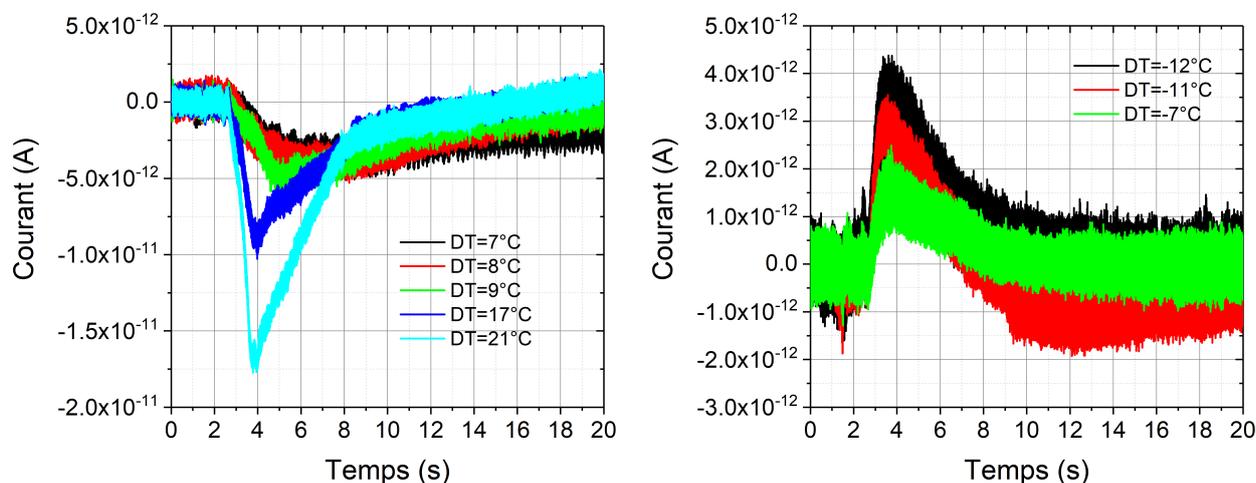


Figure 4.20: Courants d'onde thermique mesurés sur du cyclohexane "pur" suite à l'application de différents échelons de température $\Delta T \in [-7^\circ\text{C}; 21^\circ\text{C}]$

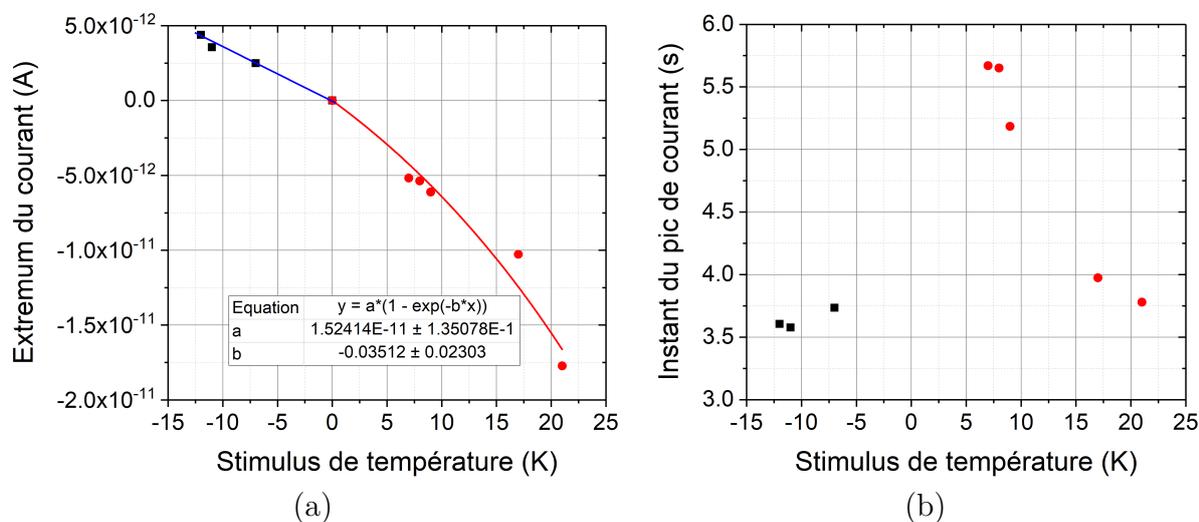


Figure 4.21: Évolution de l'extremum de courant en fonction de l'échelon de température appliqué dans le cyclohexane liquide (a) et instant du pic de courant (b)

En analysant les courbes de la Figure 4.20, on observe des tracés qui correspondent bien à ce qu'on peut attendre de l'application d'un stimulus thermique à un diélectrique contenant des charges électriques. On remarque aussi, d'une part, que l'amplitude des signaux mesurés augmente avec l'amplitude du stimulus thermique, et d'autre part que le signe de ces courants s'inverse avec le signe du stimulus. Ceci est souligné dans la Figure 4.21(a), où les valeurs extrêmes des courants de la Figure 4.20 ont été représentées en fonction de l'amplitude du stimulus de température. On constate également que les réponses aux échelons positifs sont généralement plus élevées que celles aux échelons négatifs, ce qui est en accord avec les coefficients de variation de permittivité α_ε issus des mesures de caractérisation (Chapitre 3 en Section 3.7.1), plus élevés dans le cas d'échelons positifs. D'autre part, pour des échelons inférieurs à 10 K, aussi bien positifs que négatifs, les amplitudes des courants mesurés suivent bien la loi de proportionnalité avec l'amplitude du stimulus conformément à l'équation classique du courant d'onde thermique (1.135) ; la Figure 4.22 illustre ces signaux. Tout ceci est caractéristique de réponses induites par des distributions de charges dans l'échantillon peu variantes pendant le passage du stimulus thermique et plutôt gouvernées par la théorie "classique" de l'onde thermique présentée au Chapitre 1.

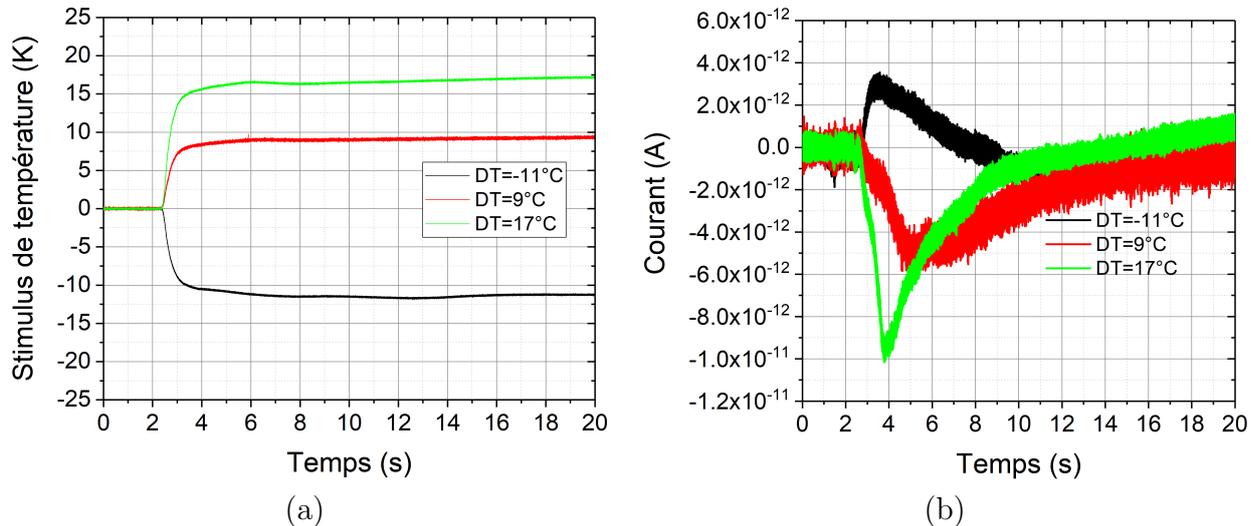


Figure 4.22: Échelons (a) et courants (b) mesurés sur du cyclohexane liquide

Néanmoins, pour des valeurs du stimulus thermique $|\Delta T| > 10$ K, la relation entre l'amplitude du stimulus et celle du courant d'onde thermique change. Ainsi, si l'augmentation de l'échelon de 9°C à 17°C a pour conséquence un quasi-doublement du courant, le fait de passer d'un échelon thermique de 17°C à un stimulus de 21°C (donc $\Delta T = 4$ K) fait également doubler le courant d'onde thermique (Figure 4.20). Les maxima du courant apparaissent aussi plus rapidement (Figure 4.21(b) et 4.23).

Ce comportement peut être interprété en tenant compte de plusieurs paramètres :

- la variation de la diffusivité thermique du cyclohexane, dont la loi de variation avec la température n'a pas pu être déterminée pendant cette étude ;
- la forte hausse de la conductivité électrique du cyclohexane avec la température (Tableau 2.5) notamment lorsque l'on dépasse 33°C, qui a pour effet l'augmentation de la densité de charge à l'interface et donc du champ électrique rencontré par l'onde thermique lorsqu'elle pénètre dans l'échantillon ;
- les phénomènes de thermo-convection, tels que nous l'avons montré au Chapitre 3,

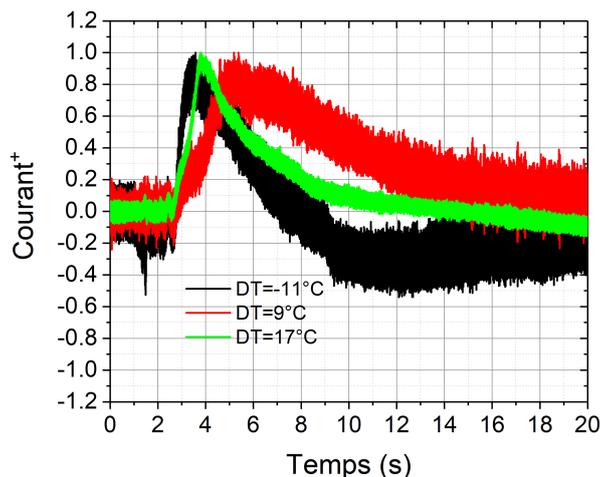


Figure 4.23: Comparaison des courants adimensionnés mesurés sur du cyclohexane liquide

où l'on a vu que l'augmentation de l'amplitude du stimulus a tendance à "avancer" l'apparition du pic de courant (Figure 3.40).

Cependant, l'effet de la thermo-convection semble ici bien plus faible que ce qu'on pouvait attendre compte tenu des simulations réalisées au Chapitre 3. En effet, la comparaison entre des courants expérimentaux et simulés présentée en Figure 4.24 montre des valeurs et des dynamiques très différentes. Dans cette figure, nous avons bien tenu compte du sens réel du courant simulé par rapport au courant mesuré.

D'une part, l'inversion du signe du courant d'onde thermique lorsque le signe du stimulus s'inverse va à l'encontre d'un phénomène de thermo-convection significatif, car dans ce cas, le signe du courant devrait rester le même, tel qu'il a été montré au Chapitre 3. D'autre part, les valeurs des courants d'onde thermique mesurés expérimentalement sont, pour des échelons thermiques équivalents, bien supérieures à celles prédites par les simulations. Enfin, le pic intervient plus tôt dans le cas des courants expérimentaux, et leur dynamique est bien plus rapide. Tous ces aspects seront discutés et analysés plus loin dans ce chapitre, mais ces observations permettent d'ores et déjà d'amorcer une réflexion sur l'impact des phénomènes de thermo-convection sur les données expérimentales.

Afin de vérifier si les réponses MOT sont essentiellement dues à des champs électriques générés par les charges très proches de l'interface et donc peu affectées par des mouvements de thermo-convection, nous avons procédé à des mesures sur des échantillons de cyclohexane solidifié. Dans cet état, aucun mouvement de thermo-convection n'est possible ; les réponses à l'onde thermique sont donc dues uniquement aux charges de la DCE "figées" lors de la solidification (et éventuellement à d'autres charges présentes dans le liquide à ce moment et "gelées" sur place). Une comparaison entre des signaux obtenus sur des échantillons de cyclohexane à l'état liquide (à $T_0 = 20^\circ\text{C}$) et solide (à $T_0 = -10^\circ\text{C}$), soumis à un même échelon de $+10\text{ K}$, est présentée dans la Figure 4.25.

On constate que les amplitudes des courants mesurés dans les deux phases du matériau sont comparables, témoignant de quantités et de répartitions de charges proches. La dynamique du courant mesuré en phase solide n'est cependant pas identique à celle obtenue en phase liquide, ce qui peut s'expliquer par la présence d'un gradient de température dans l'échantillon solidifié.

La solidification du cyclohexane est réalisée en faisant circuler de l'azote liquide dans la cellule (Figure 4.26). Pendant le changement de phase, la cellule de mesure est séparée du

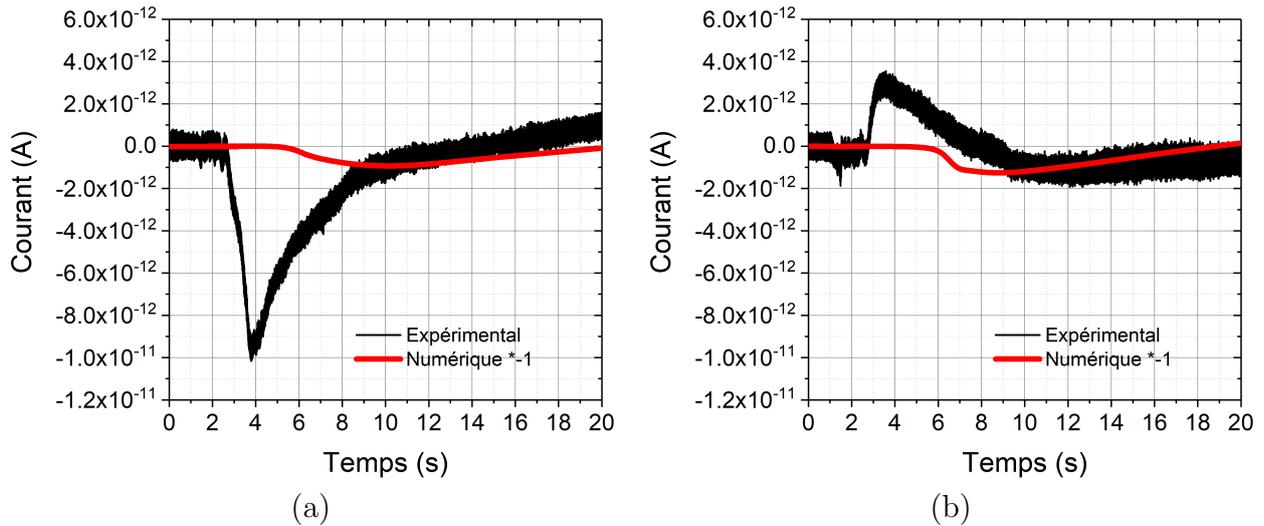


Figure 4.24: Comparaison des courants obtenus expérimentalement et numériquement sur du cyclohexane liquide pour des échelons positifs de 17 K (a) et négatifs de -11 K (b)

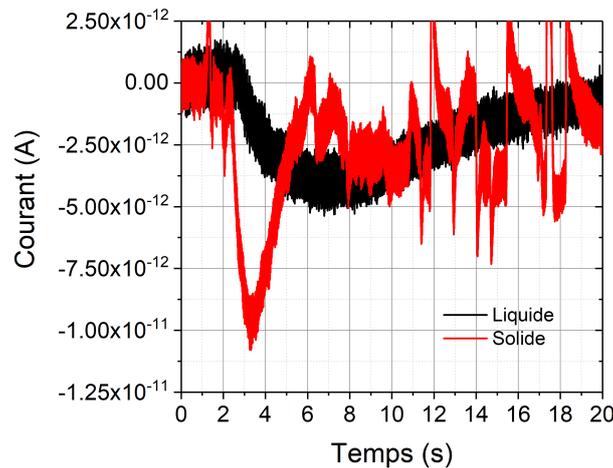


Figure 4.25: Courants d'onde thermique obtenus sur un échantillon de cyclohexane à l'état liquide ($T_0 = 20^\circ\text{C}$) et à l'état solide ($T_0 = -10^\circ\text{C}$) suite à l'application d'un échelon thermique d'amplitude $\Delta T = +10\text{ K}$

circuit hydraulique avec le groupe froid pour que l'azote liquide circule uniquement dans la cellule (Figure 4.26). L'azote rentre par le haut de la cellule et, en la traversant, il refroidit l'échantillon, puis est évacué à l'extérieur. À la fin du processus, le circuit hydraulique est reconnecté et la source d'azote liquide est déconnectée du système.

Suite à ce processus, malgré la présence de la chambre extérieure de la cellule, qui est remplie d'air, et d'une isolation thermique supplémentaire qui a été rajoutée à l'extérieur de la cellule, il existe un gradient de température au sein de l'échantillon. Les sondes de températures montrent ainsi en Figure 4.28, avant l'application du stimulus, une différence de température d'environ 10 K (soit l'amplitude de l'échelon) entre la chambre où circule le fluide caloporteur et la chambre extérieure de la cellule. D'autre part, les propriétés thermiques du cyclohexane solidifié ne sont pas identiques à celles à l'état liquide. Même dans l'état solide, elles varient avec la température, ce qui peut influencer la réponse à l'onde thermique, compte tenu de l'existence du gradient de température dans l'échantillon solidi-

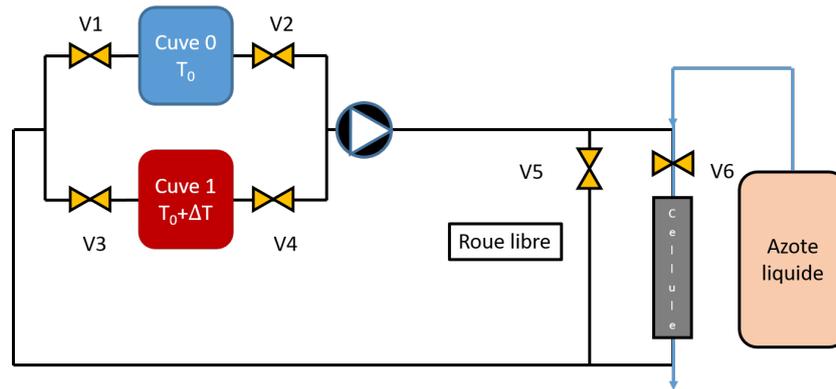


Figure 4.26: Schéma du protocole de solidification du cyclohexane

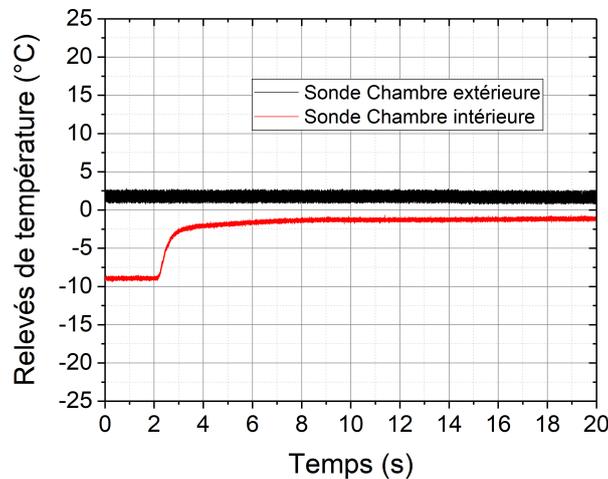


Figure 4.27: Relevés des sondes de températures dans les chambres intérieure et extérieure pendant la mesure sur le cyclohexane solide

fié. Il est également possible que, lors de la solidification du matériau, un léger déplacement des charges de la DCE se produise, en contribuant ainsi au déplacement du pic de courant. Malgré cette différence, la proximité des valeurs des deux signaux et leur signe identique indiquent clairement que les réponses mesurées ont la même origine. Compte tenu de tous les résultats présentés ci-avant, on peut conclure que les signaux mesurés sur le cyclohexane "pur" proviennent essentiellement de la double couche électrique et que la contribution des mouvements de thermo-convection aux courants mesurés est minoritaire dans les conditions de mesure adoptées pour cette étude.

4.3.1.2 Cyclohexane "impur"

Des mesures à l'onde thermique ont également été réalisées sur des échantillons de cyclohexane préalablement stockés pendant plusieurs mois et en utilisant un protocole de remplissage moins soigné, qui sera qualifié "d'impur". Ainsi, pour ces échantillons, seul un nettoyage à l'éthanol de la cellule a été réalisé avant remplissage et le liquide a été introduit dans la chambre par l'évent du flasque supérieur. Les résultats sont présentés dans les Figures 4.28, 4.29 et 4.30. Les courants ont été ici filtrés pour faciliter les comparaisons.

On constate que les signaux ont des amplitudes très proches, quel que soit l'état d'agrégation.

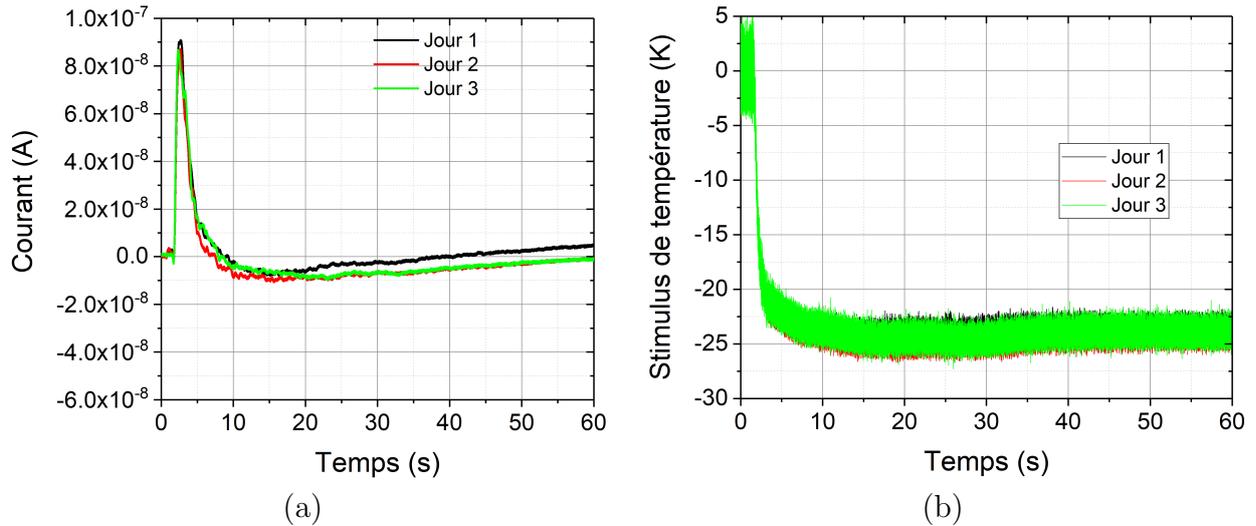


Figure 4.28: Courants mesurés sur du cyclohexane "impur" à l'état liquide (a) avec les échelons imposés (b)
 $T_0 = 40^\circ\text{C}$, $\Delta T = -25\text{ K}$

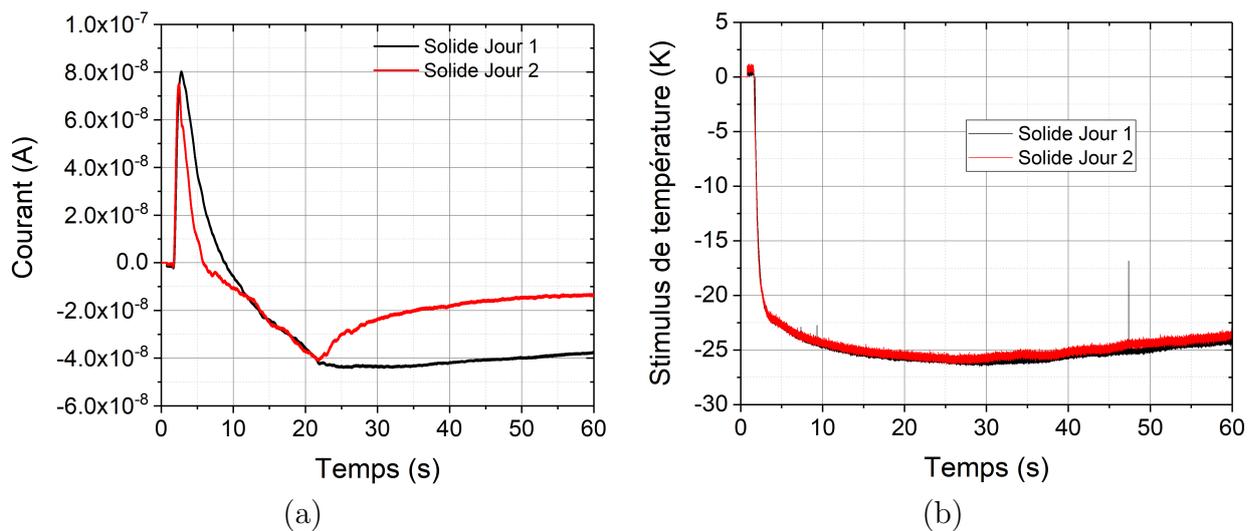


Figure 4.29: Courants obtenus sur du cyclohexane "impur" solidifié deux jours consécutifs (a) avec les échelons imposés (b)
 $T_0 = -15^\circ\text{C}$, $\Delta T = -25\text{ K}$

tion du cyclohexane, et que la dynamique est également très proche sur la partie montante. Par rapport aux résultats de la Figure 4.25, les signes sont inversés, ce qui est tout à fait en accord avec l'inversion du signe du stimulus thermique.

En revanche, les valeurs des signaux mesurés sur cette série d'échantillons sont nettement plus importantes que celles obtenues avec les échantillons "purs" : on mesure des amplitudes de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} A contre 10^{-12} à 10^{-11} A auparavant. Ceci témoigne de densités de charges et de champs électriques associés beaucoup plus importants dans le cyclohexane "impur". Outre une dégradation du liquide qui a dû se produire pendant le stockage, l'explication la plus probable est liée au protocole de remplissage de la cellule, qui a sans doute favorisé la pollution du liquide avec des molécules d'eau et peut-être d'autres natures. En effet, le fait de ne pas remplir la cellule d'azote pour évacuer l'air ambiant (contenant certainement de

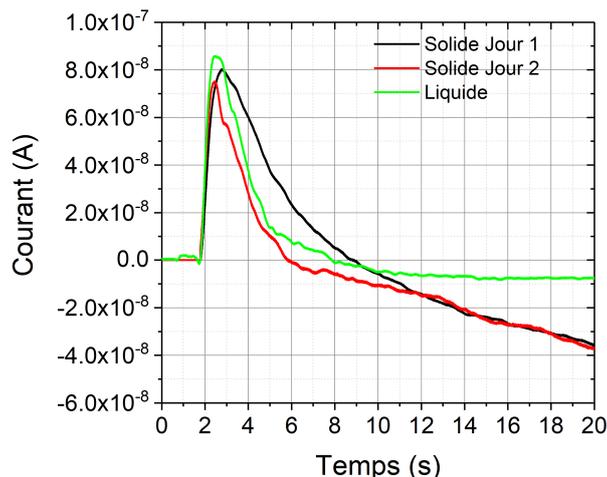


Figure 4.30: Comparaison des courants obtenues sur les phases solide et liquide du cyclohexane "impur"

l'eau), et de ne pas la nettoyer à l'heptane, rend possible l'incorporation de molécules d'eau au sein du liquide d'essai. On peut rajouter à cela le remplissage de la cellule à la seringue par le haut, qui peut favoriser le mélange d'air dans le liquide et la création de charges par triboélectricité si ce remplissage est trop rapide. La contribution de tous ces facteurs a ainsi eu pour résultat l'apparition dans le liquide des densités de charge bien supérieures à celle de la DCE, induisant des réponses à l'onde thermique bien plus fortes que celles observées pour le liquide "pur".

Outre ces aspects, la proximité entre les courants mesurés à l'état liquide et à l'état solide confirme le bon fonctionnement du principe de "l'onde thermique" sur les liquides.

4.3.2 Huile minérale

4.3.2.1 Huile pure

L'étude de l'huile pure a été faite à température ambiante, en remplissant la cellule selon le protocole rigoureux (Section 4.2.7.3). Quatre stimuli ont été appliqués à partir de la température ambiante : deux échelons positifs ($\Delta T = +13$ K et $\Delta T = +22$ K) et deux négatifs ($\Delta T = -11$ K et $\Delta T = -21$ K). Les résultats sont présentés dans les Figures 4.31, 4.32 et 4.33.

Comme pour le cyclohexane, on constate que les signes des courants s'inversent à chaque fois que le signe du stimulus s'inverse (Figure 4.31). De plus, la proportionnalité entre l'amplitude du stimulus et celle du courant est bien respectée, autant pour les échelons positifs que négatifs (Figure 4.32), ce qui est en bon accord avec la valeur plutôt stable du coefficient α_ϵ de l'huile sur la plage de température concernée.

Une comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations est faite en Figure 4.34. On constate, outre une très forte différence en termes d'amplitude que nous discuterons par la suite et une opposition des signes entre signaux de mesure et simulés qui est due au sens de mesure, une excellente corrélation en termes de dynamique sur les premières secondes des deux types de signaux. En revanche, l'effet de la thermo-convection, représenté sur les simulations par le "décrochage" des signaux après le "pic" et le non-retour à zéro, n'apparaît pas sur les courants expérimentaux. L'absence d'un tel effet, l'inversion parfaite des

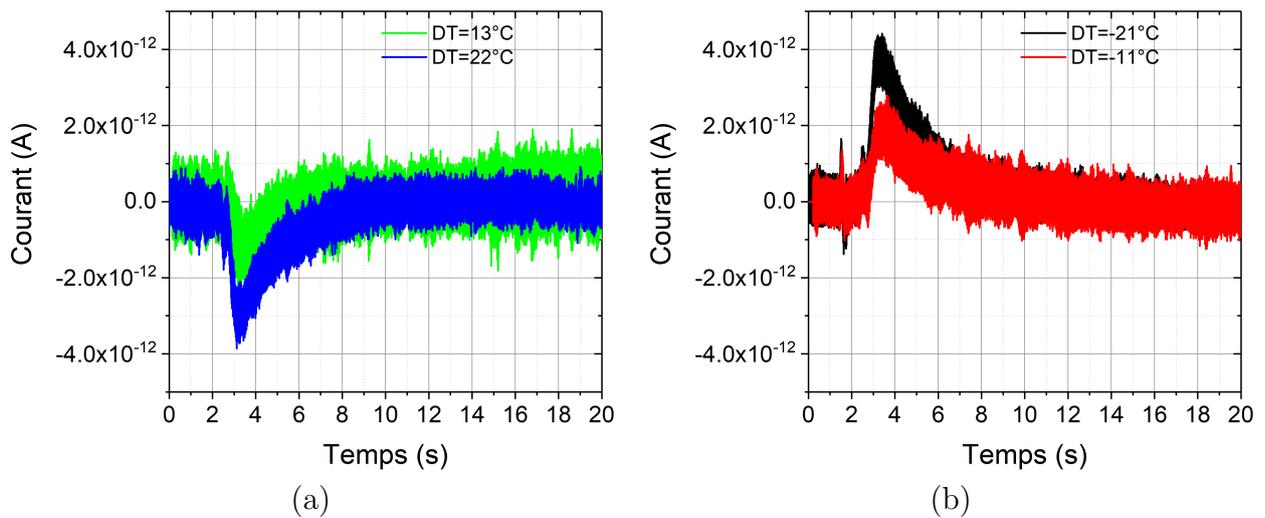


Figure 4.31: Courants mesurés sur de l'huile minérale pure pour des échelons positifs (a) et négatifs (b)

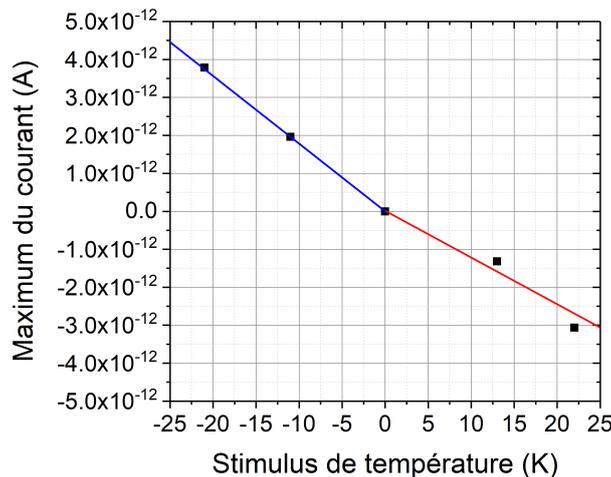


Figure 4.32: Évolution de l'extremum du courant filtré en fonction de l'échelon de température appliqué pour l'huile minérale pure

signaux expérimentaux avec le signe de l'échelon et la proportionnalité observée entre l'amplitude des courants et celle du stimulus démontrent que les effets de la thermo-convection sur les signaux mesurés sur de l'huile minérale sont négligeables.

Si l'on compare maintenant les courants obtenus sur l'huile à ceux mesurés sur du cyclohexane liquide (Figure 4.35), plusieurs remarques peuvent être faites. Tout d'abord, pour les échelons positifs ($\Delta T > 0$), la réponse du cyclohexane est plusieurs fois supérieure à celle de l'huile minérale (Figure 4.35(a)). Cela est en accord avec le rapport des coefficients de variation de permittivité, celui du cyclohexane valant $-1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour $\Delta T > 0$ alors que celui de l'huile ne vaut que $-2,25 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (donc un facteur 6, alors que la charge surfacique Q_{SCD} de la couche diffuse du cyclohexane n'est que deux fois plus faible que celle de l'huile pure : $5,44 \cdot 10^{-9} \text{ C.m}^{-2}$ contre $1,93 \cdot 10^{-8} \text{ C.m}^{-2}$). On voit également que les signaux mesurés sur l'huile et le cyclohexane sont toujours du même signe, ce qui est en parfait accord avec le signe des charges des couches compactes et diffuses des deux liquides, qui sont également du même signe. Tout cela semble confirmer une fois de plus que les signaux mesurés à l'onde

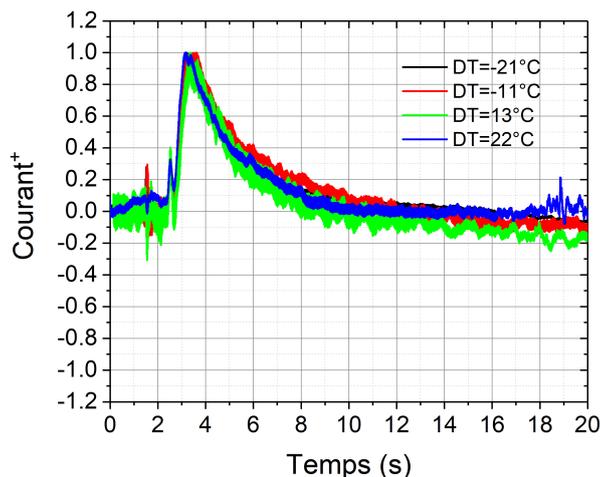


Figure 4.33: Comparaison des courants filtrés et adimensionnés mesurés sur de l'huile minérale pure pour des échelons de -21°C , -11°C , 13°C et 22°C

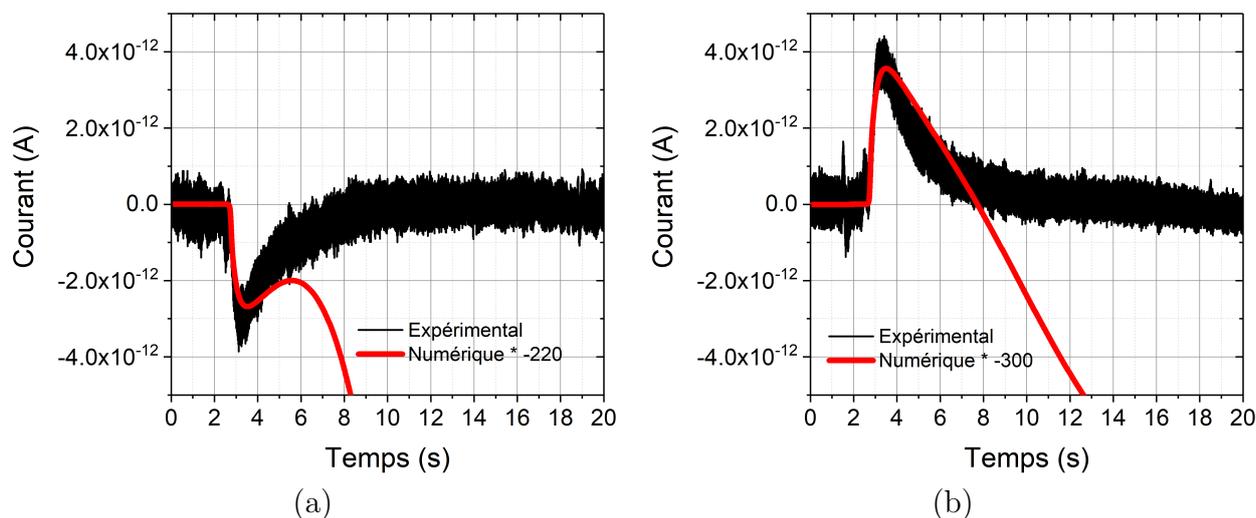


Figure 4.34: Comparaison des courants obtenus expérimentalement et numériquement sur de l'huile minérale pour des échelons de 22°C (a) et -21°C (b)

thermique sont bien dûs aux charges présentes dans les DCE des liquides étudiés.

La comparaison des signaux obtenus en appliquant des échelons négatifs fait ressortir des amplitudes du même ordre, ce qui correspond à des valeurs de charges de même ordre de grandeur, telles que déterminées au Chapitre 2 pour les deux liquides. Néanmoins, le courant observé sur le cyclohexane est supérieur à celui de l'huile, à l'encontre de ce à quoi on pourrait s'attendre, compte tenu du fait que la charge totale contenue dans la couche diffuse de la DCE de l'huile est deux fois plus importante que celle du cyclohexane et que $\alpha_{\epsilon \text{ huile}} \approx 2 \cdot \alpha_{\epsilon \text{ C}_6\text{H}_{12}}$ pour $\Delta T < 0$. Pour expliquer ce comportement, on pourrait penser à de faibles effets de thermo-convection qui apparaîtraient malgré tout dans le cyclohexane. Cependant, les résultats présentés précédemment ont montré que de tels effets devraient être très limités, compte tenu de la quasi-proportionnalité des courants mesurés sur le cyclohexane pour $\Delta T < 0$ et de la dynamique inchangée des signaux lorsque l'échelon appliqué varie. Une autre explication pourrait être liée à la conductivité du cyclohexane, qui est 6 fois supérieure à celle de l'huile ($2,92 \text{ pS}\cdot\text{m}^{-1}$ contre $0,517 \text{ pS}\cdot\text{m}^{-1}$ à température ambiante). Une plus forte

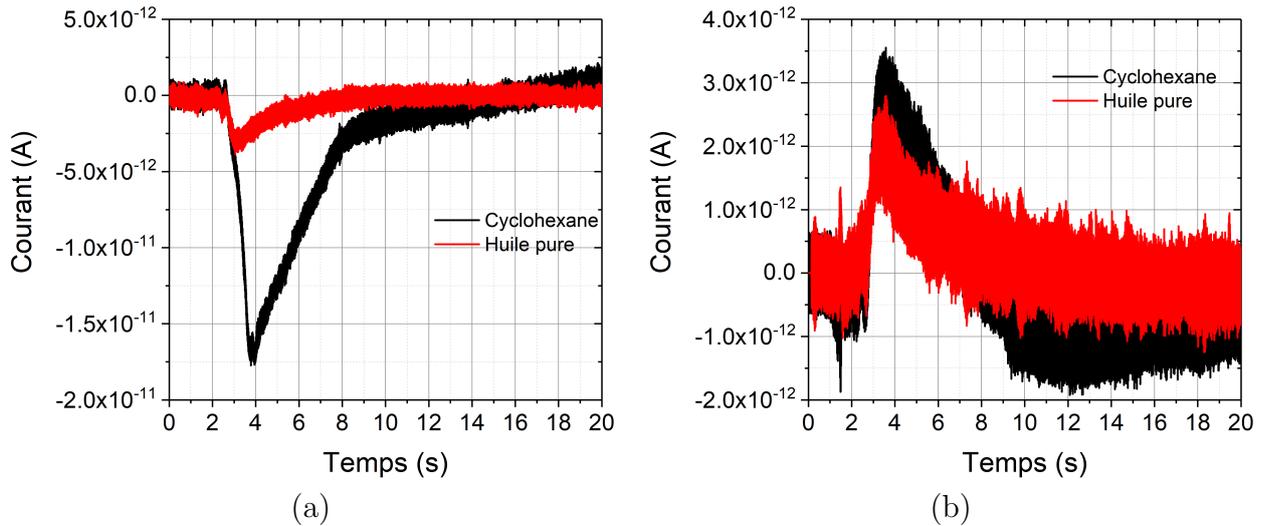


Figure 4.35: Comparaison des courants obtenus sur le cyclohexane et l'huile minérale pour des échelons de 20°C (a) et -11°C (b)

conductivité, qui plus est, varie davantage avec la température pour le cyclohexane que pour l'huile (tel que montré par les énergies d'activation calculées au Chapitre 2) pourrait contribuer à des déplacements localisées de charges dans le liquide sous l'effet de leur propre champ, ce qui donnerait naissance à des composantes "parasites" du courant d'onde thermique, qui augmenterait la valeur de ce dernier. Ce type d'effet pourrait également expliquer le fait que les courants d'onde thermique mesurés sur le cyclohexane ne reviennent pas immédiatement à zéro après le "pic", alors que les courants mesurés sur l'huile le font. Enfin, un facteur à considérer est la diffusivité thermique plus élevée du cyclohexane ($1,38 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ contre $9,28 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), car à champ électrique équivalent une diffusivité plus élevée a pour effet un courant d'onde thermique plus fort. Ce dernier facteur va aussi dans le sens des différences observées dans la Figure 4.35(a) (courant MOT plus important pour le cyclohexane).

4.3.2.2 Huile additivée

Les résultats obtenus sur les huiles contenant les différentes concentrations d'additif OLOA 218 sont présentées dans la Figure 4.36 et comparés avec les données obtenues sur l'huile pure caractérisée dans les mêmes conditions. On rappelle que l'additif a été rajouté afin d'augmenter la conductivité électrique du liquide (voir Tableau 2.7) et ainsi augmenter la densité de charge à la paroi et réduire l'épaisseur de la couche diffuse. Les propriétés thermiques des huiles ne variant pas suite à l'ajout de très faibles quantités d'additifs (5 à 20 ppm), les différences entre les courants d'onde thermique mesurés pour un même stimulus sont l'image des variations des charges dans leurs DCE (et éventuellement dans le volume), au coefficient α_ϵ près.

Il est à noter que, afin de se placer dans des conditions optimales pour des comparaisons, les mêmes stimuli ont été appliqués dans le même ordre (-21°C / -11°C / 13°C / 20°C) et que, pour chaque huile, l'ensemble des mesures a été réalisée le même jour. Afin de faciliter les comparaisons, les signaux ont été débruités avec un filtre de Savitzky-Golay (polynôme d'ordre 2, 500 points par fenêtre).

Si l'amplitude des signaux suit également les valeurs des coefficients α_ϵ mesurés pour chaque huile (les valeurs les plus fortes étant celles des huiles additivées à 5 et 10 ppm d'OLOA, et dont les amplitudes sont plus élevées), il est difficile de déceler une relation

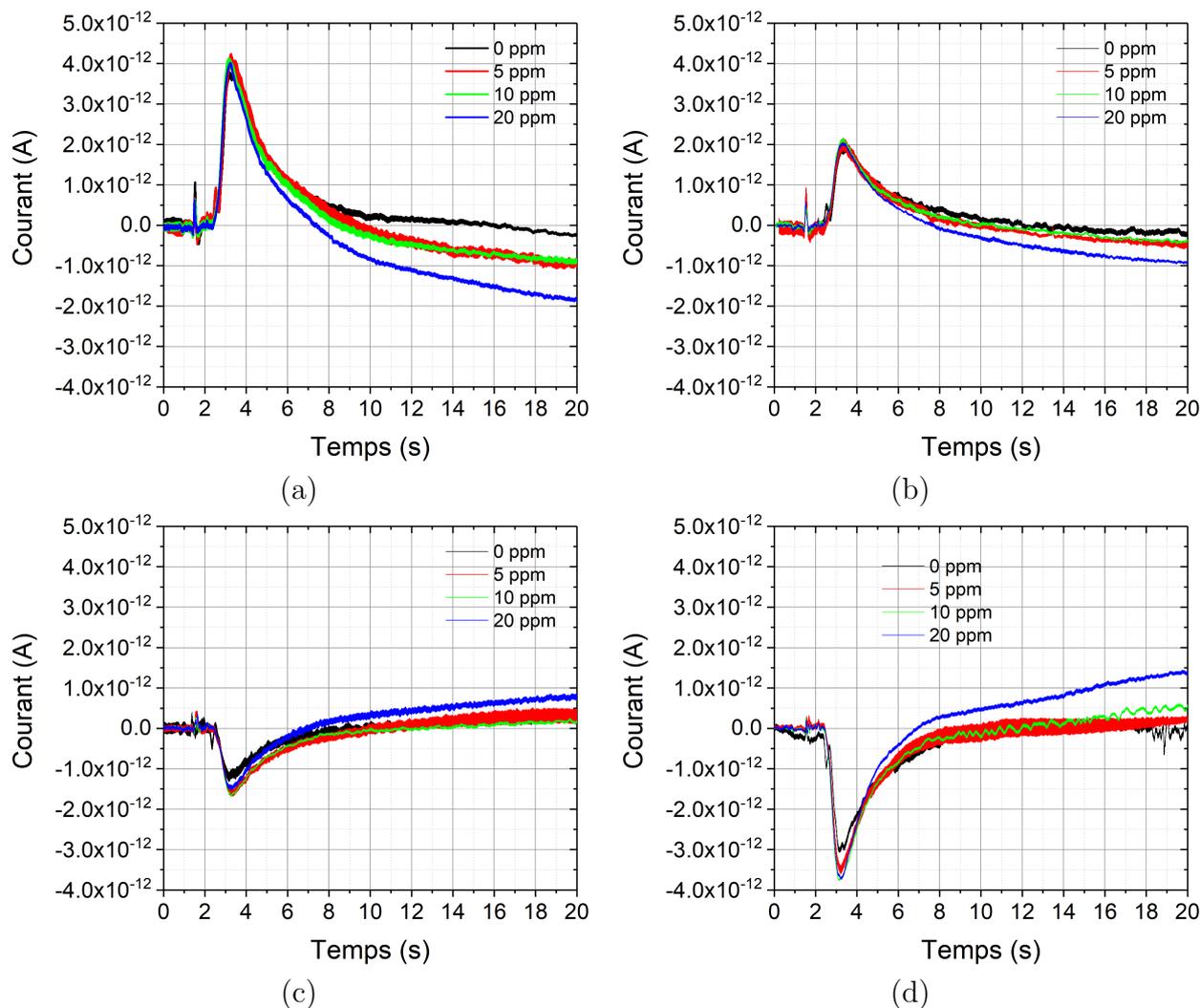


Figure 4.36: Comparaison des courants filtrés obtenus sur les huiles minérales additivées pour des échelons de -21°C (a), -11°C (b), 13°C (c) et 20°C (d)

claire avec la quantité de charge contenue dans les DCE de ces huiles (qui devrait augmenter légèrement avec la concentration d'OLOA), tellement les différences en termes d'amplitude entre les divers signaux sont faibles. Les variations de ρ_{wd} et δ_0 au sein de la couche diffuse induites par l'ajout d'additif ne sont certainement pas suffisantes pour pouvoir se traduire au niveau des signaux mesurés; autrement dit, la résolution du montage expérimental est insuffisante pour les mettre en évidence. En revanche, les effets de l'augmentation de la conductivité semblent se refléter dans la dynamique des signaux. On observe ainsi que, après l'atteinte du maximum, la vitesse de descente des courants d'onde thermique est d'autant plus importante que la concentration d'OLOA augmente. Ceci semble confirmer l'hypothèse émise à la section précédente concernant des mouvements de charges dans les liquides sous l'effet du champ résiduel, favorisées par l'augmentation de la conductivité. Une autre hypothèse pour expliquer ce phénomène serait un manque de reproductibilité du stimulus thermique, mais la Figure 4.37, comportant des relevés de température réalisés dans la cellule pendant les mesures MOT, montre que ce n'est pas le cas.

Les relevés de la Figure 4.36 permettent donc de conclure que les "dérives" observées sur les parties "descendantes" des courants, également observées sur le cyclohexane, seraient à attribuer à des effets liés à une conductivité plus importante plutôt qu'à des effets de

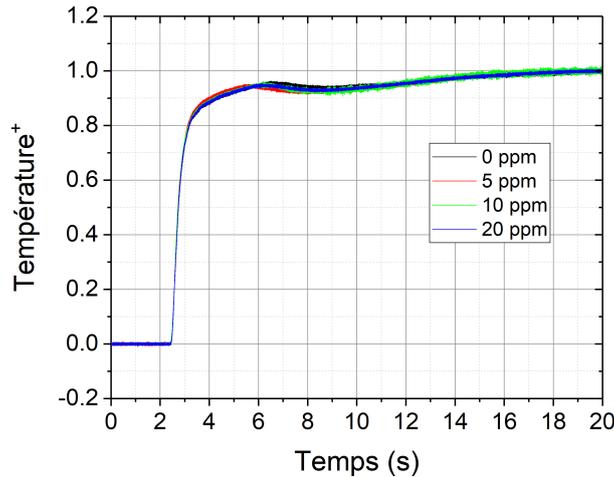


Figure 4.37: Échelons de températures adimensionnés appliqués aux huiles additivées pour une consigne de 20°C

thermo-convection, que les mesures réalisées sur les huiles ne permettent pas de mettre en évidence.

4.3.3 Huile silicone

Selon la nature du liquide et du solide avec lequel il est en contact, les réactions chimiques menant à l'établissement de la DCE sont différentes. Si la grande majorité des liquides diélectriques, comme l'huile minérale, développent un excès de charges positives dans leurs couches compacte et diffuse, l'huile silicone est connue pour présenter un excès de charges négatives près de la paroi [36]. Si les coefficients de variation de la permittivité de l'huile silicone et de l'huile minérale sont les mêmes, les courants d'onde thermique mesurés suite à l'application d'un même échelon de température devraient avoir des signes opposés. Une telle comparaison est présentée en Figure 4.38.

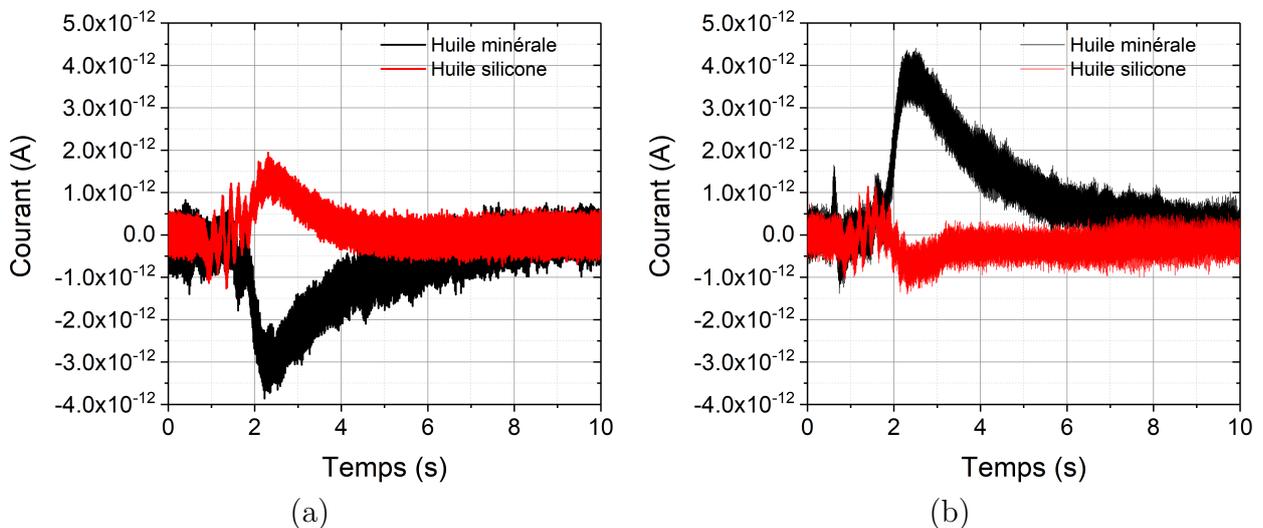


Figure 4.38: Comparaison des courants obtenus avec l'huile minérale et avec de l'huile silicone pour des échelons de 22°C (a) et -20°C (b)

Les mesures de spectroscopie diélectrique présentées au Chapitre 2 ayant montré une diminution de la permittivité des deux liquides lorsque la température augmente, les coefficients de variation de la permittivité avec la température α_ϵ des deux matériaux ont le même signe. Par conséquent, le fait que les signaux mesurés sur les deux liquides ont des signes opposés, quel que soit le signe de l'échelon thermique, ne peut s'expliquer que par des champs (ou des charges) de signes opposés rencontrés par l'onde thermique lorsqu'elle pénètre dans les liquides. La dynamique des signaux mesurés sur les deux liquides est identique, comme le montre la Figure 4.39, et les courants sont très peu retardés par rapport à la variation de température mesurée par le capteur (moins de 0,2 s, ce qui est de l'ordre de grandeur du temps de passage de l'onde thermique à travers l'électrode en acier inoxydable). De plus, les effets d'éventuels mouvements de thermo-convection, déjà très peu probables sur l'huile minérale, comme nous l'avons vu auparavant, sont encore moins probables sur l'huile silicone, dont la viscosité est trois fois plus élevée que celle de l'huile minérale et dont la masse volumique est également plus élevée (voir section 2.3). Tous ces éléments confirment que les signaux mesurés sur les liquides proviennent bien de la double couche électrique présente à l'interface solide/liquide, et que les mouvements de thermo-convection n'ont pas d'influence observable sur les réponses obtenues.

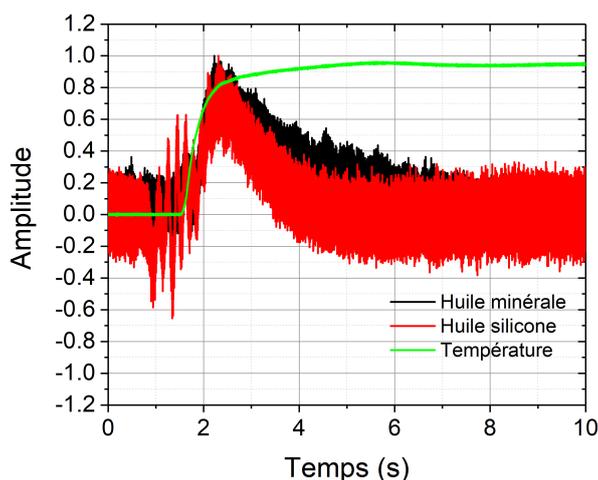


Figure 4.39: Évolution temporelle des courants et stimulus adimensionnés dans l'huile minérale et l'huile silicone

4.3.4 Amplitude des réponses à l'onde thermique : analyse et discussion

Les résultats expérimentaux présentés et analysés dans les sections précédentes ont montré que des réponses issues de l'application d'un stimulus thermique de faible amplitude à des liquides isolants sont bien mesurables, qu'elles proviennent bien des couches de charges qui se développent dans les liquides à proximité des parois et que des effets liés à des phénomènes de thermo-convection ne sont pas décelables dans les signaux. Néanmoins, les amplitudes des signaux expérimentaux sont bien supérieures à celles calculées au Chapitre 3. Malgré la prise en compte dans les simulations des paramètres électriques déterminés expérimentalement (section 3.7), les rapports entre expériences et simulations sont supérieurs à 100.

On peut se poser la question si le fait d'avoir négligé dans les équations (3.6) et (3.25) le terme lié aux forces électrostatiques pourrait expliquer cette différence entre la simulation

et l'expérience. Dans la Figure 4.40, nous avons représenté les courants d'onde thermique simulés sur de l'huile minérale en absence et en présence des termes de forces électrostatiques. Tel que nous pouvons le remarquer, aucune différence notable n'est observable entre les deux signaux, qui sont pratiquement superposés. Ceci montre bien que l'hypothèse faite au Chapitre 3 sur l'importance de ces forces dans l'étude réalisée est tout à fait justifiée, et montre que la différence entre les courants expérimentaux et simulés ne peut pas être attribuée aux effets de pression électrostatique liés à des champs aussi faibles que ceux dûs à la présence de la couche diffuse. Il en ressort donc que des champs (ou des densités de charges) bien supérieurs à ceux considérés lors des simulations contribuent à priori aux signaux mesurés expérimentalement.

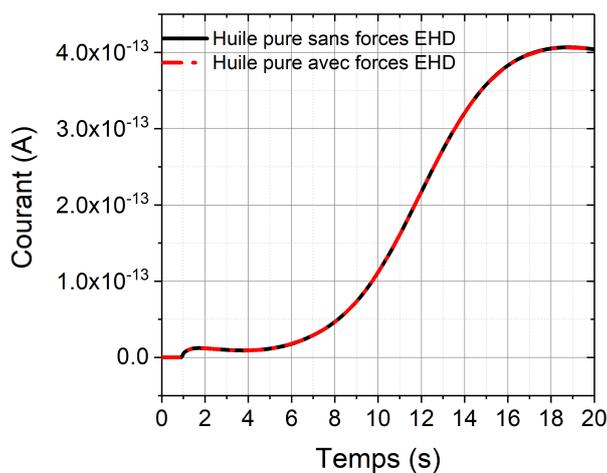


Figure 4.40: Courants d'onde thermique simulés avec et sans prise en compte des forces électro-hydro-dynamiques dans de l'huile minérale pure pour un stimulus thermique de 20 K

Une première hypothèse à considérer serait celle d'un entraînement incomplet de la couche diffuse par l'écoulement lors des mesures d'ECT. En effet, la rugosité des tubes en acier inoxydable (de l'ordre du micromètre) inclurait pour partie la couche diffuse du liquide et limiterait la convection des charges piégées dans les « creux ». La densité de charge due à la couche diffuse près de la paroi serait alors sous-estimée. À première vue, cette hypothèse paraît peu probable, car la rugosité a également pour effet d'augmenter la surface réelle de l'interface.

D'autre part, le modèle numérique développé dans cette étude tient compte seulement de la couche diffuse présente dans le liquide. La couche compacte, difficile à caractériser en raison de sa très faible épaisseur et de sa proximité avec l'interface, n'y a pas été intégrée. La présence de cette couche de charge, située près de la paroi, pourrait expliquer les différences d'amplitude observées entre les résultats expérimentaux et numériques pour tous les liquides pour lesquels des simulations ont été réalisées.

Peu d'études ont été faites sur la couche compacte des liquides diélectriques ; la plupart des travaux existants concernent à des solutions électrolytiques aqueuses avec des permittivités relatives d'environ 80 [160, 161, 162]. Ces modèles donnent une permittivité relative qui décroît dans la couche compacte pour atteindre environ 6. Une telle analogie semble difficile pour les liquides diélectriques. On aurait plutôt tendance à considérer une permittivité de la couche compacte proche de celle de la couche diffuse, et par conséquent, un coefficient α_ϵ de variation de la permittivité avec la température du même ordre, tout en sachant que cette hypothèse est fortement discutable, mais permet une base de travail.

Les modèles théoriques de la couche compacte font état d'épaisseurs de l'ordre des dimensions des molécules du liquide, soit 10^{-10} m à 10^{-9} m. Les différences de potentiel sur la couche compacte des huiles diélectriques sont estimées entre la dizaine et la centaine de millivolts [163]. Ces valeurs impliquent, au niveau de la couche compacte des liquides étudiés, des champs électriques de l'ordre de 10^8 V.m⁻¹ à 10^9 V.m⁻¹, bien supérieurs aux 10^2 V.m⁻¹ à 10^3 V.m⁻¹ issus de la couche diffuse et considérés lors des simulations. Même à un degré moindre, le rapport entre les champs de la couche compacte et ceux de la couche diffuse reste considérable : pour une différence de potentiel de 1 mV et une épaisseur de couche compacte de 1 nm, le champ à l'interface vaut encore 10^6 V.m⁻¹.

Quelques simulations réalisées en prenant en compte les valeurs évoquées précédemment pour la couche compacte sont présentées dans les Figures 4.41 et 4.42. Le logiciel COMSOL (que nous avons utilisé dans ce travail) ne permettant pas de descendre à des dimensions de mailles de l'ordre du nanomètre sur une structure de la taille de notre cellule de mesure, nous avons dû nous limiter près de l'interface liquide/paroi à des mailles de 100 nm. Une variation de champ électrique de 10^9 V.m⁻¹ sur une épaisseur de 100 nm donne une densité de charge $\rho = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\Delta E}{\Delta x} = 2,16 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{10^9}{100 \cdot 10^{-9}}$, soit environ $2 \cdot 10^5$ C.m⁻³. Sur la maille la plus proche de la paroi, une densité de charges électrique de $2,25 \cdot 10^5$ C.m⁻³ a ainsi été imposée. On constate que les courants expérimentaux et simulés (qui tiennent compte de la thermo-convection) correspondent bien au niveau de la dynamique et de l'amplitude. Bien évidemment, ces simulations devront être affinées dans l'avenir à l'aide d'un programme dédié permettant des maillages plus fins, afin de s'approcher au plus près des dimensions réelles des couches d'interface.

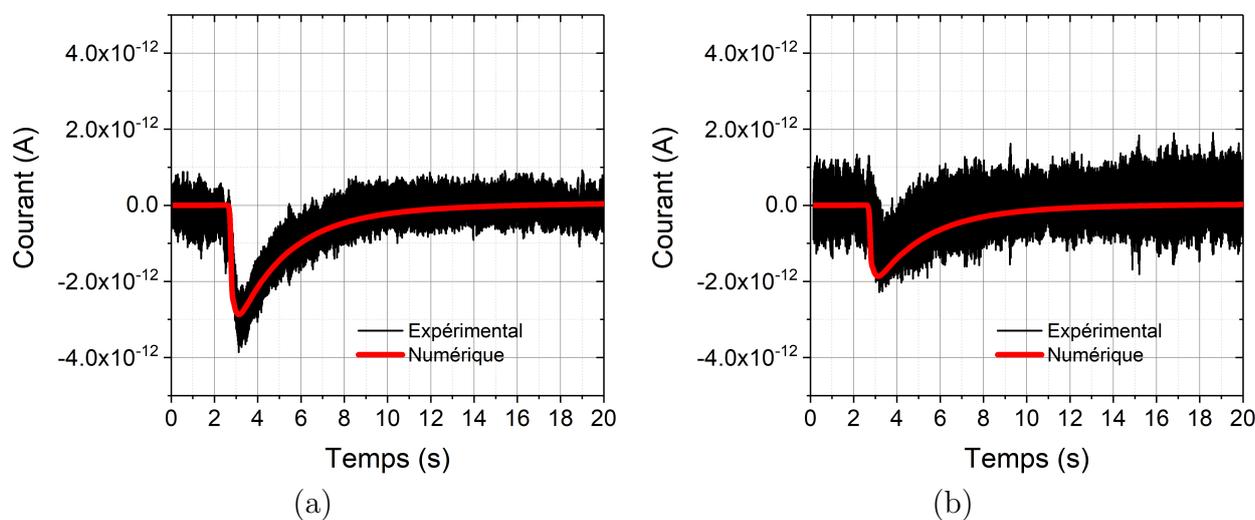


Figure 4.41: Comparaison des courants obtenus expérimentalement et numériquement sur de l'huile minérale en tenant compte de la couche compacte pour des échelons de 20°C (a) et 13°C (b)

Néanmoins, l'hypothèse concernant les effets de la couche compacte est une hypothèse très forte, son épaisseur étant si faible qu'elle est « enfouie » dans la rugosité des électrodes ; sa contribution peut paraître de ce fait difficile à approcher de manière aussi nette. Une autre question qui peut se poser est donc celle du profil et des valeurs des charges dans la couche diffuse considérés dans les simulations. En effet, les simulations du Chapitre 3 ont été faites en utilisant des valeurs de densités de charge à l'extrémité de la couche diffuse obtenues en traitant des mesures ECT sous l'hypothèse de profils de type « faible densité » ([29] et section 1.6.5 du manuscrit). Cette hypothèse permet de déterminer une valeur de la densité de

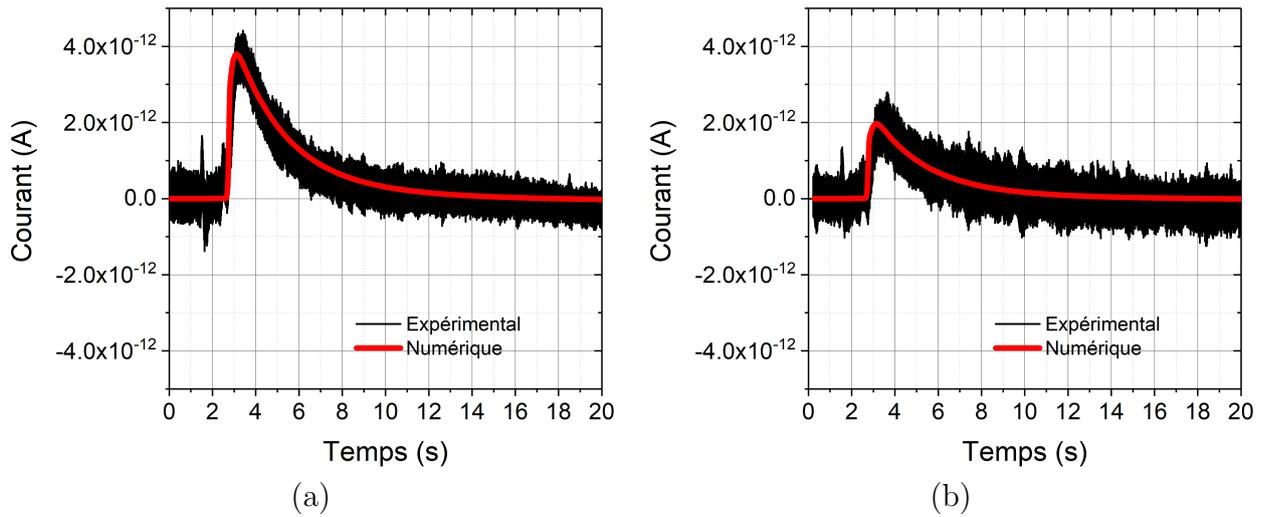


Figure 4.42: Comparaison des courants obtenus expérimentalement et numériquement sur de l'huile minérale en tenant compte de la couche compacte pour des échelons de -21°C (a) et -11°C (b)

charges dans la couche diffuse près de la paroi ρ_{wd} de manière relativement aisée, à travers un modèle analytique (équations (1.54) - (1.56)). Cependant, tel qu'indiqué à la section 1.6.5, l'hypothèse d'un profil « faible densité » n'est valable que sous certaines conditions, à savoir que si la quantité ρ_+^2 est très inférieure à γ^4 (avec en pratique $\gamma = 1$ et donc $\rho_+^2 \leq 10^{-4}$ [29]). Or, pour les liquides étudiés, cette hypothèse n'est pas remplie. Par exemple, pour le cyclohexane, avec les caractéristiques du liquide déterminées par spectroscopie diélectrique, on trouve $\rho_+^2 = 1,7$ à 20°C . Il conviendrait donc de considérer une répartition de charges dans la double couche plutôt de type « densités de charges moyennes ». Dans ce cas, le système d'équations différentielles qui régit la répartition de la double couche (1.37) n'a plus de solution analytique et doit être résolu numériquement. L'absence d'expression analytique pour $\rho(r)$ ne permet alors plus d'obtenir une expression analytique pour le courant d'écoulement, et les valeurs de ρ_{wd} doivent être calculées également numériquement, ce qui complique la tâche, la résolution du système d'équations modélisant l'écoulement impliquant l'usage de méthodes itératives, parfois chronophages. C'est pour cette raison que l'approximation des faibles densités de charge est aussi souvent employée en pratique, notamment lorsqu'il s'agit de suivre l'évolution temporelle des charges dans un liquide ou de comparer deux liquides différents. En contrepartie, ce modèle à faible densité sous-estime la densité de charge à la paroi, qui pourrait de ce fait être beaucoup plus élevée que 10^{-4} C.m^{-3} . En effet l'étude paramétrique numérique menée sur l'influence de la densité de charge à la paroi (Figure 3.51) montrerait que des densités volumiques de charge à la paroi de 10^{-3} C.m^{-3} , soit supérieures d'un ordre de grandeur à celles estimées en considérant l'hypothèse des faibles densités volumiques de charge, seraient suffisantes pour obtenir des courants équivalents à ceux expérimentaux. C'est sans doute une problématique qui nécessite d'être étudiée de plus près.

Dans tous les cas, les différences entre les expériences et les simulations laissent présager des effets de densités de charges plus importantes près de la paroi par rapport à celles supposées en considérant un profil à faible densité dans la couche diffuse, et les expériences ne permettent pas de déceler des effets de thermo-convection, montrant ainsi que ce dernier phénomène n'a pas d'impact significatif sur les résultats obtenus sur les liquides étudiés.

Le développement de ce type de mesures pourrait ainsi avoir des retombées importantes

aussi bien du point de vue fondamental qu'applicatif, car elles permettraient d'accéder directement aux valeurs des champs à l'interface, ce qu'aucune technique actuelle ne permet. De la même manière, l'augmentation de la résolution et la suppression totale d'éventuels effets de thermo-convection à travers de développements expérimentaux futurs pourront aboutir à l'obtention directe des répartitions des charges aux interfaces et dans le volume du liquide.

4.4 Améliorations de la mise en œuvre expérimentale : étude et perspectives

Pour des raisons de minimisation de la surface de contact entre le liquide isolant et le diélectrique solide qui maintient les électrodes, d'obtention d'une capacité électrique la plus importante possible tout en limitant l'encombrement, et également pour des contraintes technologiques, la cellule de mesure utilisée dans ce travail a été conçue dans une configuration cylindrique. Cette cellule a permis de démontrer l'applicabilité du principe de l'onde thermique à des liquides isolants. Néanmoins, les études par simulation ont montré que la manière d'appliquer le stimulus avec cette cellule peut provoquer des hétérogénéités thermiques sur la surface de l'électrode excitatrice et des mouvements thermo-convectifs dans le fluide caractérisé, dont il serait préférable de s'affranchir complètement dans la perspective d'une déconvolution des signaux mesurés. Dans le même but, un important gain en résolution, donc au niveau de la dynamique du stimulus, est nécessaire afin d'atteindre des précisions permettant de déterminer les répartitions de charges à l'interface liquide/paroi.

Pour prévenir l'apparition de mouvements de convection thermique, la configuration la plus adaptée est une configuration plane dans laquelle un stimulus positif est appliqué par le haut et/ou un stimulus négatif est appliqué par le bas. De cette manière, le gradient de température maintiendra la partie fluide avec la masse volumique la plus faible en haut et celle ayant la densité la plus forte en bas, en limitant ainsi l'apparition d'instabilités menant à des mouvements de thermo-convection. De plus, avec une configuration plane, il est plus facile d'appliquer le stimulus de façon orthogonale et ainsi améliorer l'homogénéité de la température sur la surface de l'électrode. On se retrouve alors dans une configuration parfaitement unidimensionnelle, identique à celle d'un solide isolant placé entre deux électrodes, à savoir dans le cas "classique" de la MOT.

Pour valider cette hypothèse, nous avons simulé les phénomènes thermo-fluidiques se produisant dans une cellule à configuration plane à laquelle un stimulus thermique d'amplitude 20 K (récupéré depuis les données expérimentales) est appliqué. La Figure 4.43 montre le schéma de la cellule et les conditions aux limites thermiques. Afin de conserver des points de comparaison avec la cellule utilisée lors des travaux expérimentaux décrits dans le mémoire, nous avons imposé un espace inter-électrodes de 3 mm (identique à celui de la cellule cylindrique) et un diamètre des électrodes de 146 mm (proche de la hauteur de la cellule cylindrique, qui est de 127 mm). La capacité électrique d'une telle cellule remplie d'un liquide diélectrique tel que les nôtres ($\epsilon_r \approx 2$) vaut environ 100 pF, soit la même que la cellule cylindrique. Le liquide choisi pour la simulation est le cyclohexane, qui est le plus sensible à la convection thermique.

La Figure 4.44 montre la norme du champ de vitesse dans le cyclohexane avec la configuration plane. L'amplitude de la vitesse est inférieure à $2 \cdot 10^{-4}$ mm.s⁻¹ au bout de 8 s, là où la vitesse atteignait 15 mm.s⁻¹ dans la géométrie axisymétrique. De tels amplitudes et une absence de lignes de courant dans la représentation tendent à montrer que les vitesses (très faibles) indiquées dans la Figure 4.44 sont tout simplement le produit de l'erreur numérique.

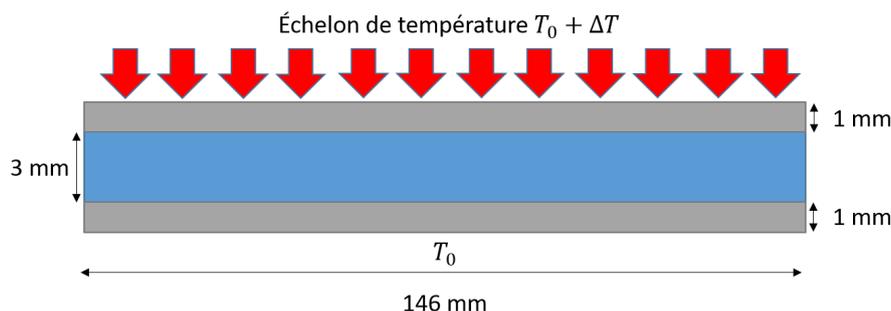


Figure 4.43: Configuration de cellule plane avec les conditions thermiques associées

Pour vérifier l'absence de convection thermique, nous avons calculé en considérant seulement la couche diffuse le courant dans cette cellule pour deux cas : avec transport des charges de la couche diffuse par la thermo-convection et sans transport. Comme on peut le voir en Figure 4.45, les deux calculs donnent le même résultat. Ceci signifie que la convection thermique est négligeable dans la cellule plane lorsque l'échelon chaud est appliqué sur le haut de la cellule. Une telle configuration peut donc être utilisée sans se soucier de l'effet de la thermo-convection, même dans les liquides peu visqueux.

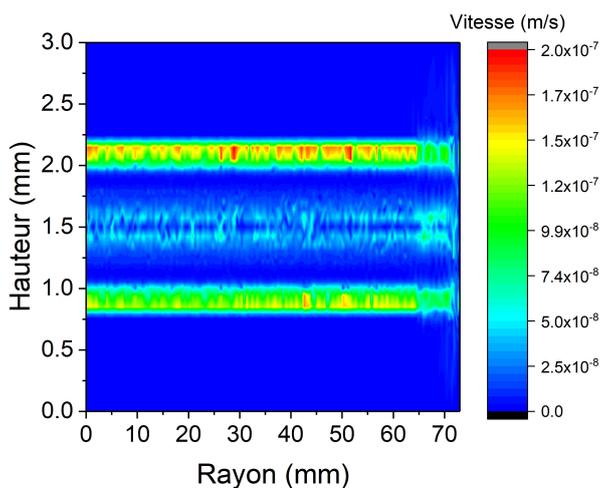


Figure 4.44: Simulation de la norme de la vitesse dans le cyclohexane dans la configuration de cellule plane à $t = 8$ s

La réalisation pratique d'une telle cellule pose cependant un certain nombre de problèmes, liées d'une part à la surface importante des électrodes, qui peut poser des soucis mécaniques et d'étanchéité, et d'autre part à des effets parasites pouvant être induits par des charges issues du contact entre le liquide à caractériser et les parties isolantes solides sur lesquelles reposent les électrodes. Ces surfaces de contact liquide/isolant solide ne sont ici pas négligeables, contrairement à la configuration cylindrique, et il conviendra de choisir des matériaux qui, en contact avec les liquides étudiés, ne génèrent pas des quantités de charges trop importantes par rapport à celles des surfaces électrodes/liquide. Les problèmes mécaniques pourraient être réduits par la diminution de la surface des électrodes, ce qui demandera aussi une diminution de la distance inter-électrodes afin de garder des valeurs de capacités suffisantes pour assurer des signaux mesurables. Outre l'augmentation de la capacité, cette diminution

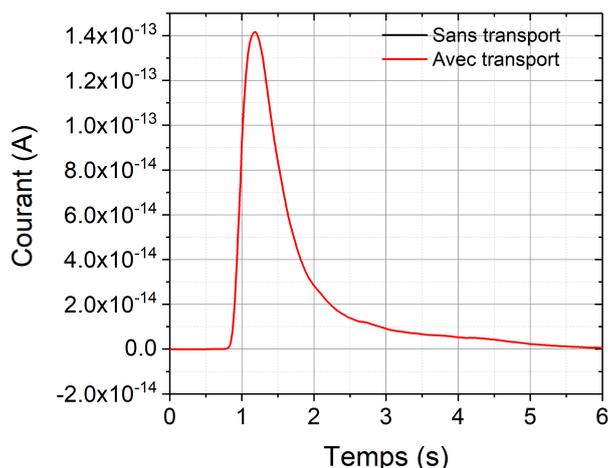


Figure 4.45: Simulation du courant d'onde thermique dans le cyclohexane avec la cellule plane avec et sans transport thermo-convectif de charges de la couche diffuse

de "l'épaisseur" de la cellule est très bénéfique du point de vue thermo-fluidique, car les mouvements de thermo-convection (déjà quasi-nuls avec l'épaisseur étudiée, tel que nous l'avons montré) seraient alors encore plus réduits. D'autre part, la diminution de la distance inter-électrodes en dessous de 1,5 mm à 1 mm, rapprochera inévitablement les deux couches diffuses présentes aux électrodes, qui pourront alors interagir, ce dont il faudra tenir compte lors des mesures ; néanmoins, l'augmentation nécessaire de la résolution demandera forcément ce type d'ajustement. Pour la même raison d'augmentation de la résolution des mesures, l'utilisation d'un front thermique plus raide (obtenu par exemple par rayonnement), couplée à l'emploi d'électrodes très minces, sera sans doute à envisager.

Enfin, des mesures de calibration, consistant à appliquer un champ connu aux échantillons afin de le comparer avec le champ induit par les charges du liquide, permettrait d'apporter davantage d'informations sur les valeurs des champs aux interfaces. De telles mesures ont été tentées sur du cyclohexane, selon le principe du "double condensateur" décrit dans [134]. Malgré une vérification parfaite du principe du "double condensateur" suite à l'emploi de 2 cellules identiques, les résultats n'ont pas pu être exploités en raison de la polarisation (même à des tensions faibles, inférieures à 500 V) des flasques en PEEK des cellules de mesure, qui induisaient des courants parasites masquant les courants issus du liquide. Il serait sans doute très intéressant de revoir ce type de tests en utilisant des isolants solides plus adaptés.

4.5 Conclusion

Les travaux décrits dans ce chapitre ont été consacrés à l'étude expérimentale de l'application de la méthode de l'onde thermique aux différents liquides diélectriques faisant l'objet de notre thèse.

Dans un premier temps, la mise au point d'un banc de mesure à stimulus thermique consacré aux liquides a été décrite. Des tests thermiques, hydrauliques et électriques ont par la suite démontré le bon fonctionnement de l'installation et la reproductibilité des mesures pour lesquelles elle a été conçue.

Nous avons alors présenté et analysé les réponses obtenus à l'aide de l'installation réalisée suite à l'application de stimuli thermiques à des échantillons de cyclohexane pur et vieilli à

l'état liquide et solide, d'huile minérale pure et additivée et d'huile silicone.

Les résultats expérimentaux obtenus permettent de conclure à l'applicabilité du principe de l'onde thermique à des liquides diélectriques. En effet, tous les liquides testés ont présenté des réponses en accord avec la théorie de l'onde thermique, issues des couches de charges présentes à l'interface liquide/solide, tel qu'il a été démontré à travers l'augmentation des amplitudes des signaux mesurés avec l'amplitude des stimuli, l'inversion des signes des courants lorsque les signes des stimuli s'inversent, la concordance globale entre les amplitudes des courants et les valeurs des coefficients de variation de la permittivité avec la température et la concordance entre les signes des signaux et les signes des charges des couches diffuse et compacte de différents liquides.

La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux issus des simulations du Chapitre 3 n'a pas mis en évidence des effets de thermo-convection dans les signaux mesurés, même pour les liquides peu visqueux tel que le cyclohexane. D'autre part, les amplitudes des signaux mesurés se sont révélées plusieurs centaines de fois plus élevées que celles des signaux simulés. L'analyse de ces signaux, en tenant compte de la globalité des charges présentes à l'interface solide/liquide, a permis de conclure que ces différences sont probablement dues à la présence de la couche compacte, immobile et non prise en compte lors des calculs numériques, et dans laquelle les densités de charges et les champs électriques sont bien plus élevés que dans la couche diffuse considérée dans les simulations, et/ou à une modélisation de la couche diffuse par un profil à faible densité de charges plutôt que par un profil à densité de charges moyenne.

Compte tenu de tous ces résultats, plusieurs pistes ont été proposées pour faire évoluer la mise en œuvre expérimentale vers des configurations qui devraient augmenter sensiblement la résolution des mesures, afin de permettre une détermination précise des valeurs et des répartitions des charges électriques dans le volume et aux interfaces des liquides isolants.

Conclusions et perspectives

Ce travail a porté sur l'application de la méthode de l'onde thermique à la mesure des charges électriques dans les liquides isolants.

La double couche électrique, qui apparaît lorsqu'on met en contact un liquide avec une paroi solide, a été utilisée comme support d'étude. Plusieurs liquides avec des propriétés mécaniques, thermiques et électriques différentes ont été employés : cyclohexane, huile minérale pure et additivée et huile silicone.

Le cyclohexane a été choisi, d'une part, pour ses faibles viscosité et densité, et d'autre part pour sa température de solidification élevée ($6,5^{\circ}\text{C}$), qui permet de s'approcher relativement facilement d'une configuration classique de la méthode de l'onde thermique, où un échelon de température est appliqué à un diélectrique solide. L'huile minérale a été étudiée car il s'agit d'un liquide diélectrique employée à très large échelle : on s'est intéressé à ce fluide à l'état pur et après l'avoir faiblement additivé avec un produit ionique (OLOA 218) permettant de modifier, pour les besoins de l'étude, sa conductivité et donc les caractéristiques de sa double couche électrique. L'huile silicone a été sélectionnée car elle développe des charges négatives près des interfaces avec les parois solides, par opposition aux couches de charges positives qui se développent dans les autres liquides étudiés.

Ces fluides ont été caractérisés par spectroscopie diélectrique et par la méthode d'électrisation par écoulement. L'analyse et la modélisation des résultats de spectroscopie a permis d'estimer l'épaisseur de la couche diffuse pour chacun des matériaux, alors que l'électrisation par écoulement a rendu possible d'approcher les densités volumiques de charges à la paroi des couches diffuses de ces liquides. On a ainsi pu déterminer, à température ambiante, des densités de charges allant de $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ C.m}^{-3}$ à $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ C.m}^{-3}$ et des épaisseurs de couches diffuses de $50 \mu\text{m}$ à $152 \mu\text{m}$, selon le type de liquide, sa conductivité et sa permittivité. Ces paramètres ont été employés pour calculer des profils de charges dans les couches diffuses des matériaux étudiés en prenant pour base des modèles théoriques de la double couche électrique, à savoir le modèle dit "de faibles densités volumiques de charges".

Les résultats de ces études des propriétés diélectriques ont servi comme données d'entrée pour des calculs numériques ayant pour but d'évaluer et d'analyser les différents aspects liés à la diffusion de la température dans des milieux diélectriques liquides contenant des charges près des électrodes, immobiles ou pouvant être déplacées par thermo-convection.

Des réponses transitoires en courant, pouvant apparaître lorsque des liquides de viscosités variables sont soumis à différents échelons de température dans une cellule cylindrique ont ainsi pu être estimées. Nous avons montré que, lorsqu'on applique des échelons de température de l'ordre de 20 K à des épaisseurs de liquides de l'ordre de quelques millimètres contenant près des interfaces des zones chargées de densités de l'ordre de 10^{-4} C.m^{-3} s'étalent sur une centaine de micromètres, des courants d'onde thermique ayant des amplitudes de 10^{-14} A à quelques 10^{-12} A et des durées de plusieurs secondes peuvent apparaître. D'autre part, ces simulations ont permis de conclure que, dans ces conditions, les effets de thermo-convection sont susceptibles d'être très importants, voire largement majoritaires devant ceux

issus de la réponse des charges immobiles, et peuvent perturber ainsi l'analyse des signaux expérimentaux et l'extraction des répartitions des charges dans le liquide. Ces travaux numériques ont également fait ressortir des critères permettant d'identifier dans les signaux des effets significatifs de la thermo-convection.

Afin d'apporter des réponses expérimentales à la problématique de notre thèse, un banc de mesure à l'onde thermique a été spécialement conçu. Après un large panel de tests de validation, cette installation, qui permet d'appliquer des échelons de température de 1°C à 40°C d'amplitude dans une gamme comprise entre -20°C et $+50^{\circ}\text{C}$ à des couches de liquides de 3 mm d'épaisseur placées dans une cellule cylindrique, a été employée pour réaliser des expériences sur tous les matériaux étudiés. Les résultats expérimentaux obtenus ont démontré que les réponses issues de l'application d'échelons thermiques de faibles amplitudes à des liquides isolants sont bien mesurables. Leur analyse détaillée a permis de conclure que ces signaux proviennent bien des couches de charges qui se développent dans les liquides à proximité des parois.

Cette analyse, réalisée en prenant notamment en compte les résultats des simulations, n'a pas décelé d'effets visibles de thermo-convection dans les courants expérimentaux, même pour les liquides peu visqueux (cyclohexane). D'autre part, les amplitudes des signaux expérimentaux se sont révélées plusieurs centaines de fois supérieures aux simulations, dans lesquelles un profil dit "à faibles densités volumiques de charges" a été considéré. Ceci implique des effets de densités de charge plus importants que ceux considérés lors de la modélisation de la couche diffuse, voire des effets de la couche compacte, qui seront à prendre en compte dans des travaux futurs.

Tous ces résultats permettent de conclure que le développement de méthodes à stimuli thermiques pour la mesure des charges électriques dans les liquides est une voie de recherche qui mérite d'être poursuivie. La résolution de la mise en œuvre expérimentale utilisée dans ce travail est néanmoins beaucoup trop faible pour pouvoir prétendre à une déconvolution des signaux avec une précision suffisante à la détermination des profils de charges à l'interface solide/liquide, telles que l'ont montré les études sur les huiles additivées. Il est nécessaire, d'une part, de pouvoir s'affranchir complètement des éventuels effets de thermo-convection des charges de la couche diffuse, et d'autre part d'augmenter la vitesse de variation du stimulus. Les recherches futures devront donc s'orienter dans ces directions, avec la mise en place de cellules de mesure où les effets de thermo-convection puissent être négligeables, tel que nous l'avons proposé et démontré dans notre travail, et l'utilisation de stimuli plus raides pour améliorer les résolutions. Des mesures de calibration pourront également apporter des informations supplémentaires sur les champs présents dans ces liquides.

Par ce travail, nous avons tenté d'apporter notre contribution à la mise en place de techniques permettant d'augmenter la compréhension des phénomènes se produisant dans les diélectriques liquides. Il s'inscrit dans le cadre d'études pluridisciplinaires ayant pour but l'augmentation des connaissances fondamentales dans le domaine de la physique des diélectriques, mais également le développement de nouvelles applications.

Bibliographie

- [1] A. Klinkenberg and J. L. van der Minne, *Electrostatics in the Petroleum Industry : The Prevention of Explosion Hazards. A Royal Dutch Shell Research and Development Report*, Elsevier Publishing Company, 1957.
- [2] C. 60247, “Liquides isolants – Mesure de la permittivité relative, du facteur de dissipation diélectrique (tan delta) et de la résistivité en courant continu,” Tech. Rep., Commission Electrotechnique Internationale, 2004.
- [3] F. Kremer and A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [4] A. J. Bard and L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications, New York : Wiley, 2001, 2nd ed.,” *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 38, pp. 1364–1365, Dec. 2002.
- [5] P. Leblanc, *Étude du phénomène d’électrisation par écoulement : impact d’un champ électrique externe sur la double couche électrique*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2015.
- [6] T. Paillat, O. Moreau, F. Périssé, and G. Touchard, “Electrisation par écoulement – Modélisation électrique,” *Proc. SFE 2004*, (France), pp. 120–125, 2004.
- [7] J. H. Masliyah and S. Bhattacharjee, *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*, vol. 84, Wiley-Interscience, 2006.
- [8] J. Filippini and C. Marteau, “Dispositif de mesure locale de l’amplitude et de la direction du champ électrique dans les diélectriques en régime variable,” *Revue de physique appliquée*, vol. 22, no. 4, pp. 261–269, 1987.
- [9] O. Stern, “Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht,” *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 30, no. 21-22, pp. 508–516, 1924.
- [10] P. Notingher, S. Hole, L. Berquez, and G. Teyssedre, “An Insight into Space Charge Measurements,” *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 26–37, 2017.
- [11] R. Fournié, *Les isolants en électrotechnique : Concepts et théories*, Direction des études et recherches d’Electricité de France (EDF), Eyrolles, 1986.
- [12] V. M. Vinokur, T. I. Baturina, M. V. Fistul, A. Y. Mironov, M. R. Baklanov, and C. Strunk, “Superinsulator and quantum synchronization,” *Nature*, vol. 452, pp. 613–615, Apr. 2008.
- [13] R. Tobazeon, “Préclaquage et claquage des liquides diélectriques,” *Techniques de l’ingénieur : Matériaux isolants en électrotechnique*, vol. base documentaire : TIB255DUO., no. ref. article : d2450, 1997.
- [14] O. Lesaint, “Prebreakdown phenomena in liquids : propagation ‘modes’ and basic physical properties,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 49, p. 144001, Mar. 2016.

-
- [15] R. Bartnikas, "Engineering Dielectrics : Volume III Electrical Insulating Liquids," Institut de Recherche d'Hydro-Québec, 1994.
- [16] J. Muslim, R. Hanna, O. Lesaint, J. L. Reboud, and N. I. Sinisuka, "Electrical characterization of synthetic ester liquid over wide temperature range ($-60^{\circ}\text{C} / 200^{\circ}\text{C}$)," *Proc. 2017 IEEE 19th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, pp. 1–4, June 2017.
- [17] P. Atten and M. Haidara, "Electrical Conduction and EHE Motion of Dielectric Lliquids in a Knife Plane Electrode Assembly," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-20, pp. 187–198, Apr. 1985.
- [18] N. Felici, "La conduction électrique dans les liquides diélectriques. Phénomènes d'instabilité et de transport : mécanismes chimiques et hydrodynamiques," *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 37, no. C1, pp. C1–117, 1976.
- [19] A. Alj, A. Denat, J. P. Gosse, B. Gosse, and I. Nakamura, "Creation of Charge Carriers in Nonpolar Liquids," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-20, pp. 221–231, Apr. 1985.
- [20] W. F. Schmidt, "Electronic Conduction Processes in Dielectric Liquids," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-19, pp. 389–418, Oct. 1984.
- [21] W. Schmidt, *Liquid state electronics of insulating liquids*, CRC Press, 1997.
- [22] C. Laurent, "Diélectriques solides et charge d'espace," *Techniques de l'ingénieur : Matériaux isolants en électrotechnique*, vol. base documentaire : TIB255DUO., no. ref. article : d2305, 1999.
- [23] K. Aarii and W. F. Schmidt, "Current Injection and Light Emission in Liquid Argon and Xenon in a Divergent Electric Field," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-19, pp. 16–23, 1984.
- [24] B. Gosse, *Le rôle des phénomènes d'électrode dans la conduction des liquides sous haute tension*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 1974.
- [25] N. Felici, B. Gosse, and J. P. Gosse, "Electrical Conduction in Nematic Liquids," *ICSD 1975*, 1975.
- [26] H. L. F. von Helmholtz *Annual Review of Physical Chemistry*, p. 89, 1853.
- [27] G. Gouy, "Electrocapillarity Function, IV," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 29, p. 145, 1903.
- [28] D. L. Chapman, "LI. A contribution to the theory of electrocapillarity," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, 1913.
- [29] G. Touchard, *Étude du transport de Charges dans les liquides Diélectriques*, Thèse d'état, Université de Poitiers, 1978.
- [30] T. Paillat, E. Moreau, and G. Touchard, "Streaming electrification of a dielectric liquid through a glass capillary," *Conference Record of the 2000 IEEE Industry Applications Conference. Thirty Fifth IAS Annual Meeting and World Conference on Industrial Applications of Electrical Energy (Cat. No.00CH37129)*, pp. 743–748 vol.2, Oct. 2000.
- [31] J. Laurentie, Y. Chnidir, T. Paillat, P. Notingher, G. Touchard, and A. Toureille, "Space Charge Measurement in Liquid Dielectrics : Numerical and Experimental Considerations," *Electronic Proc. ISNPEDADM 2015, Saint Gilles, France*, Oct. 2015.

- [32] M. S. Vihacencu, P. V. Notingher, T. Paillat, and S. Jarny, “Flow electrification phenomenon for newtonian and non-newtonian liquids : influence of liquid conductivity, viscosity and shear stress,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, pp. 693–703, Apr. 2014.
- [33] P. Dumargue, *Etude de l’action d’un écoulement liquide turbulent sur la couche double électrique d’une électrode métallique. Application à la mesure des fluctuations de vitesse et de pression en hydrodynamique*, Thèse d’état, Université de Poitiers, 1970.
- [34] J. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemi, Prentice Hall, 1991.
- [35] H. L. Walmsley and G. Woodford, “The generation of electric currents by the laminar flow of dielectric liquids,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 14, pp. 1761–1782, Oct. 1981.
- [36] T. Ishikawa, K. Yasuda, T. Igarashi, S. Yanabu, G. Ueta, and S. Okabe, “Effect of temperature on the streaming electrification characteristics of silicone oil,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, pp. 273–280, Feb. 2009.
- [37] G. G. Touchard, T. W. Patzek, and C. J. Radke, “A physicochemical explanation for flow electrification in low-conductivity liquids in contact with a corroding wall,” *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 32, pp. 1051–1057, Sept. 1996.
- [38] A. P. Washabaugh and M. Zahn, “A chemical reaction-based boundary condition for flow electrification,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 4, pp. 688–709, Dec. 1997.
- [39] A. A. Boumans, “Streaming currents in turbulent flows and metal capillaries : II. Theory (2). Charge transported by the flow of liquid,” *Physica*, vol. 23, no. 6, pp. 1027 – 1037, 1957.
- [40] G. Touchard, “Tutorial ICD 2016 : Interface behavior between different types of dielectrics,” 2016.
- [41] B. Abedian, *Electric Charging of Low Conductivity Liquids in Turbulent Flows through Pipes*, Thèse de doctorat, MIT, 1979.
- [42] M. Higaki, Y. Kako, M. Moriyama, M. Hirano, K. Hiraishi, and K. Kurita, “Static Electrification and Partial Discharges Caused by Oil Flow in Forced Oil Cooled Core Type Transformers,” *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, vol. PAS-98, pp. 1259–1267, July 1979.
- [43] T. Tanaka, N. Yamada, and Y. Yasojima, “Characteristics of streaming electrification in pressboard pipe and the influence of an external electric field,” *Journal of Electrostatics*, vol. 17, no. 3, pp. 215 – 234, 1985.
- [44] P. Fung, H. Chen, G. G. Touchard, and C. J. Radke, “A nonlinear corrosion double-layer model for laminar flow electrification of hydrocarbon liquids in long metal pipes,” *Journal of Electrostatics*, vol. 40-41, pp. 45 – 53, 1997.
- [45] P. Leblanc, T. Paillat, J. M. Cabaleiro, and G. Touchard, “Flow electrification investigated under the effect of the wall shearing stress,” *Proc. 2016 Electrostatics Joint Conference*, 2016.
- [46] O. Moreau, J. M. Cabaleiro, T. Paillat, G. Artana, and G. Touchard, “Influence of the wall shearing stress on flow electrification,” in *Proc. International Symposium on Non Thermal Plasmas Electrical Discharges and Dielectric Material*, Reunion Island, 2016.

- [47] W. Schriever and C. E. Bleil, "Streaming Potential in Spherical Grain Sands," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 104, no. 3, pp. 170–176, 1957.
- [48] P. Somasundaran and R. D. Kulkarni, "A new streaming potential apparatus and study of temperature effects using it," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 45, no. 3, pp. 591 – 600, 1973.
- [49] A. S. Buchanan and E. Heymann, "The Electrokinetic Potential of Barium Sulphate," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 195, no. 1041, pp. 150–162, 1948.
- [50] F. D. Morgan, E. R. Williams, and T. R. Madden, "Streaming potential properties of westerly granite with applications," *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, vol. 94, no. B9, pp. 12449–12461, 1989.
- [51] A. Bourgeois, *Étude du phénomène d'électrisation par écoulement sur les cartons des transformateurs de puissance*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2007.
- [52] M. Faraday, *Experimental researches in electricity*, New York : Dover Publications, 1965.
- [53] D. Avsec and M. Luntz, "Tourbillons électroconvectifs," *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, vol. 203, pp. 1140–1144, 1936.
- [54] D. Avsec and M. Luntz, "Tourbillons électroconvectifs dans une Nappe Liquide," *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, vol. 204, pp. 420–422, 1937.
- [55] D. Avsec and M. Luntz, "Quelques Formes Nouvelles de Tourbillons électroconvectifs," *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, vol. 204, pp. 757–759, 1937.
- [56] G. Ostroumov, "Electric convection," *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 10, no. 5, pp. 406–414, 1966.
- [57] P. Atten and J. Seyed-Yagoobi, "Electrohydrodynamically induced dielectric liquid flow through pure conduction in point/plane geometry," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 10, pp. 27–36, Feb. 2003.
- [58] J. Seyed-Yagoobi, "Electrohydrodynamic pumping of dielectric liquids," *Journal of Electrostatics*, vol. 63, no. 6, pp. 861 – 869, 2005.
- [59] J. S. Yagoobi, "Transport of Heat and Mass with Electrical Field - from Earth to Space," in *2019 IEEE 20th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, pp. 1–5, June 2019.
- [60] L. L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531, 2009.
- [61] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nature Materials*, vol. 7, pp. 845–854, Nov. 2008.
- [62] K. Naoi and P. Simon, "New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors," *Journal of The Electrochemical Society (JES)*, vol. 17, no. 1, pp. 34–37, 2008.
- [63] I. Okamura, *Condensateur électrique double couche et système de stockage d'énergie (titre original en japonais)*, Nikkan Kogyo Shimbun, 2ème ed., 2001.
- [64] U. von Pidoll, H. Krämer, and H. Bothe, "Avoidance of ignition of gasoline/air mixture during refueling of motor vehicles at filling stations," *DGMK Research Report 508*, DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas and Kohle eV, 1996.

- [65] D. Fallon, “Public service and gas compagny experience with static electrification in power transformers,,” Technical Report EPRI EL-6918, 1990.
- [66] F. Flores, D. Graebbling, A. Allal, and C. Guerret-Piécourt, “Modelization of flow electrification in a polymer melt,,” *Journal of Physics D Applied Physics*, vol. 40, pp. 2911–2919, May 2007.
- [67] S. Agnel, P. Notinghamer, and A. Toureille, “Space charge measurements on power cable length,,” *Proceedings of the 20001 IEEE 7th International Conference on Solid Dielectrics (Cat. No.01CH37117)*, pp. 390–393, June 2001.
- [68] R. Tobazeon and A. Denat, “Conduction électrique dans les liquides,,” *Techniques de l’ingénieur : Matériaux isolants en électrotechnique*, vol. base documentaire : TIB255DUO., no. ref. article : d2430, 2006.
- [69] L. V. Badicu, B. Gorgan, L. M. Dumitran, and P. V. Notinghamer, “Assessment of transformer mineral oil condition based on dc and ac conductivity,,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 19, pp. 1544–1551, 2012.
- [70] A. D1169, “Standard Test Method for Specific Resistance (Resistivity) of Electrical Insulating Liquids,,” tech. rep., ASTM, 1979.
- [71] C. 247, “Liquides isolants –Mesure de la permittivité relative du facteur de dissipation diélectrique (tan delta) et de la résistivité en courant continu,,” tech. rep., Commission Electrotechnique Internationale, 1978.
- [72] A. D1169 19a, “Standard Test Method for Specific Resistance (Resistivity) of Electrical Insulating Liquids,,” tech. rep., ASTM, 2019.
- [73] N. Berger, “Liquides isolants en électrotechnique : Présentation générale,,” *Techniques de l’ingénieur : Matériaux à propriétés électriques et optiques*, vol. base documentaire : TIB375DUO., no. ref. article : d2470, 2002.
- [74] M. Hilaire, C. Marteau, and R. Tobazeon, “Apparatus developed for measurement of the resistivity of highly insulating liquids,,” *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 779–789, Aug. 1988.
- [75] R. Tobazeon, J. C. Filippini, and C. Marteau, “On the measurement of the conductivity of highly insulating liquids,,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 1, pp. 1000–1004, Dec. 1994.
- [76] T. Mechlia, B. Gosse, A. Denat, and J. P. Gosse, “Electrophoretic Determination of the Charge at the Liquid Solid Interface : Relation with Conduction Phenomena,,” *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-20, pp. 365–370, Apr. 1985.
- [77] C. 61620, “Isolants liquides –Détermination du facteur de dissipation diélectrique par la mesure de la conductance et de la capacité –Méthode d’essai,,” tech. rep., Commission Electrotechnique Internationale, 1998.
- [78] P. Atten and J. P. Gosse, “Transient of One Carrier Injections in Polar Liquids,,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, no. 7, pp. 2804–2811, 1969.
- [79] M. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, The ECS Series of Texts and Monographs, Wiley, 2011.
- [80] S. Zhao, *Contributions à l’évolution de la méthode de l’onde thermique pour la mesure des charges d’espace dans les structures isolantes pour les câbles HTCC*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2017.

-
- [81] O. Gallot-Lavallee and P. Gonon, "Caractérisation des polymères par spectroscopie diélectrique," *Techniques de l'ingénieur : Propriétés générales des plastiques*, vol. base documentaire : TIB152DUO., no. ref. article : am3141, 2016.
- [82] A. Washabaugh, "Flow Electrification Measurements of Transformer Insulation using a Couette Flow Facility," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 3, no. 2, p. 161, 1996.
- [83] A. A. S. Akmal, H. Borsi, E. Gockenbach, V. Wasserberg, and H. Mohseni, "Dielectric behavior of insulating liquids at very low frequency," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 13, pp. 532–538, June 2006.
- [84] R. Bartnikas, "Dielectric Loss in Insulating Liquids," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-2, pp. 33–54, Apr. 1967.
- [85] R. Bartnikas, "Some general remarks on the dielectric loss mechanisms in mineral oils," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, pp. 1506–1510, Dec. 2009.
- [86] R. Neimanis, L. Arvidsson, and P. Werelius, "Dielectric spectroscopy characteristics of aged transformer oils," *Proceedings : Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing and Coil Winding Technology Conference (Cat. No.03CH37480)*, pp. 289–293, Sept. 2003.
- [87] W. Mastouri, *Caractérisation croisée de la double couche électrique se développant à l'interface solide/liquide (304L/NaCl) pour différents états de surface*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2017.
- [88] G. Touchard, "Flow electrification of liquids," *Journal of Electrostatics*, vol. 51-52, pp. 440 – 447, 2001.
- [89] G. Touchard and P. Dumargue, "Transport de charges électriques par convection d'un liquide diélectrique dans une conduite cylindrique métallique—I La couche diffuse dans une conduite de section circulaire et entre deux plans parallèles," *Electrochimica Acta*, vol. 20, no. 2, pp. 125 – 135, 1975.
- [90] P. Leblanc, T. Paillat, J. M. Cabaleiro, and G. Touchard, "Flow electrification investigation under the effect of the flow parameters," *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, vol. 11, pp. 156–160, 2018.
- [91] T. Paillat, G. Touchard, and E. Moreau, "Streaming current generated by a deionized water flow through glass capillaries of different radii," *Proc. ESA IEJ Joint Symposium on Electrostatics*, 1998.
- [92] T. V. Oommen and E. M. Petrie, "Electrostatic Charging Tendency of Transformer Oils," *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, vol. PAS-103, pp. 1923–1931, July 1984.
- [93] S. Isaka, H. Miyao, M. Tsuchie, S. Kobayashi, T. Kobayashi, T. Ono, M. Ikeda, and H. Okubo, "Investigation for standardization of electrostatic charging tendency measurement of transformer oil in Japan," *Proceedings of 1999 IEEE 13th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL'99) (Cat. No.99CH36213)*, pp. 495–498, July 1999.
- [94] P. Mas, T. Paillat, G. Touchard, and O. Moreau, "Investigations in order to improve the ECT measurement protocol of large power transformer oil," *2000 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Cat. No. 00CH37132)*, vol. 1, pp. 65–68, IEEE, 2000.

- [95] J. Kedzia, "Investigation of transformer oil electrification in a spinning disk system," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 24, pp. 59–65, Feb. 1989.
- [96] M. Zdanowski, "Static electrification properties of hexane and cyclohexane mixtures," *2008 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, pp. 1–4, June 2008.
- [97] A. Zlodnjak, T. Judendorfer, M. Muhr, W. Exner, and S. Jaufer, "Electrostatic charging tendency of new and aged pressboard samples," *2012 IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis*, pp. 202–205, Sept. 2012.
- [98] D. C. Henry and A. Lapworth, "The cataphoresis of suspended particles. Part I; The equation of cataphoresis," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 133, no. 821, pp. 106–129, 1931.
- [99] R. J. Hunter, ed., *Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications*, Academic Press, 1981.
- [100] P. H. Wiersema, A. L. Loeb, and J. T. G. Overbeek, "Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 22, no. 1, pp. 78 – 99, 1966.
- [101] F. d'Orlyé, *Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques : distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif*, Thèse de doctorat, UPMC, 2008.
- [102] CNRS, "Applications récentes de l'effet Kerr des liquides," 1977.
- [103] M. Zahn, "Space Charge Effects in Dielectric Liquids," in *The Liquid State and Its Electrical Properties* (E. E. Kunhardt, L. G. Christophorou, and L. H. Luessen, eds.), pp. 367–430, Boston, MA : Springer US, 1988.
- [104] J. Shi, Q. Yang, W. Sima, L. Liao, S. Huang, and M. Zahn, "Space charge dynamics investigation based on Kerr electro-optic measurements and processing of CCD images," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, pp. 601–611, Apr. 2013.
- [105] X. Zhang and M. Zahn, "Kerr electro-optic field mapping study of the effect of charge injection on the impulse breakdown strength of transformer oil," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 16, p. 162906, 2013.
- [106] X. Zhang, J. K. Nowocin, and M. Zahn, "Evaluating the reliability and sensitivity of the Kerr electro-optic field mapping measurements with high-voltage pulsed transformer oil," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 8, p. 082903, 2013.
- [107] G. M. Sessler, J. E. West, and R. Gerhard, "Measurement of charge distribution in polymer electrets by a new pressure-pulse method," *Polymer Bulletin*, vol. 6, no. 1, pp. 109–111, 1981.
- [108] C. Alquié, G. Dreyfus, and J. Lewiner, "Stress-wave probing of electric field distributions in dielectrics," *Physical Review Letters*, vol. 47, pp. 1483–1487, 1981.
- [109] P. Notingher, O. Fruchier, B. Salamé, S. Baudon, G. Dagher, L. Boyer, and S. Agnel, "Non-destructive electric charge measurements in microelectronic components : state of the art and future trends," *Proc. 8th Conference on the French Society of Electrostatics SFE*, (Cherbourg, France), 2012.
- [110] T. Maeno, T. Futami, H. Kushibe, T. Takada, and C. M. Cooke, "Measurement of spatial charge distribution in thick dielectrics using the pulsed electroacoustic method," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 433–439, June 1988.

-
- [111] E. Motyl, "Comparison between step and pulsed electroacoustic techniques using both PVDF and LiNbO₃ transducers," *Journal of Electrostatics*, vol. 51-52, pp. 530 – 537, 2001.
- [112] J. Martinez-Vega, *Dielectric materials for electrical engineering*, Ed. John Wiley & Sons, 2013.
- [113] S. B. Lang and D. K. Das Gupta, "Laser intensity modulation method : A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets," *Journal of Applied Physics*, vol. 59, no. 6, pp. 2151–2160, 1986.
- [114] J. L. Franceschi and V. Haas, "Laser thermoacoustic modulation for space charge measurement," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 17, pp. 2236–2237, 1997.
- [115] A. Velazquez Salazar, *Mesure de charge d'espace par la méthode (F)LIMM : vers une caractérisation sous contrainte électrique DC externe*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2018.
- [116] J. M. Reboul, "Thermal waves interferences for space charge measurements in dielectrics," *2011 - 14th International Symposium on Electrets*, pp. 63–64, Aug. 2011.
- [117] R. E. Collins, "Practical application of the thermal pulsing technique to the study of electrets," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 6, pp. 2973–2986, 1980.
- [118] F. I. Mopsik and A. S. DeReggi, "Numerical evaluation of the dielectric polarization distribution from thermal pulse data," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 6, pp. 4333–4339, 1982.
- [119] S. Bauer, "Method for the analysis of thermal-pulse data," vol. 47, pp. 11049-11055, May 1993.
- [120] S. Bauer and S. Bauer-Gogonea, "Current practice in space charge and polarization profile measurements using thermal techniques," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 10, pp. 883–902, Oct. 2003.
- [121] A. Toureille, J.-P. Reboul, and P. Merle, "Détermination des densités de charge d'espace dans les isolants solides par la méthode de l'onde thermique," *J. Phys. III*, vol. 1, no. 1, pp. 111–123, 1991.
- [122] S. Holé, "Resolution of direct space charge distribution measurement methods," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, pp. 861–871, June 2008.
- [123] A. Darkawi, *Etude et mise en oeuvre de convertisseurs multicellulaires couplés à transformateurs intercellules pour application au diagnostic de câbles haute tension à courant continu*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2013.
- [124] T. Martiré, J.-C. Laurentie, M. Jebli, L. Boyer, and M. Petit, "Design of a 4-Phase Intercellular Transformer Converter for a Space Charge Measuring System," *Proc. IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, (Lyon, France), pp. 676–681, 2018.
- [125] P. Leblanc, P. D. S. Clermont, T. Paillat, X. Sidambarompoulé, J. Laurentie, and P. Notingher, "Numerical Study of the Thermal Excitation Applied to a Dielectric Liquid Film," *Proc. 2019 IEEE 20th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, pp. 1–4, June 2019.
- [126] A. Toureille, G. Touchard, and T. Richardson, "Electrical Double Layer at Dielectric Liquid/Solid Interface. Space Charge measurements using the Thermal Step methods," (Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Québec, Canada), pp. 758–762, June 1996.

- [127] J. P. Jiang, B. X. Du, X. L. Li, B. Cui, H. Xu, and and, "Space charge measurement of vegetable oil filled with BN nanoparticles by thermal step method," *Proc. 2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, vol. 1, pp. 176–179, July 2016.
- [128] A. Cernomorcenno and N. Jr P., "Application of the thermal step method to space charge measurements in inhomogeneous solid insulating structures : A theoretical approach," *Applied Physics Letters*, vol. 93, 192903, Nov. 2008.
- [129] P. Notingher, *Contributions à l'étude des charges électriques dans les milieux diélectriques solides*, Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Montpellier, 2011.
- [130] A. Cherifi, M. A. Dakka, and A. Toureille, "The validation of the thermal step method," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 27, no. 6, pp. 1152–1158, 1992.
- [131] P. Notingher, A. Toureille, S. Agnel, and J. Castellon, "Determination of Electric Field and Space Charge in the Insulation of Power Cables With the Thermal Step Method and a New Mathematical Processing," *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 45, pp. 67–74, Jan. 2009.
- [132] A. Toureille, "Measurement of Space Charges using the Thermal Step Method Different Techniques for Numerical and Experimental Validation," *Journal of Electrostatics*, vol. 32, no. 3, pp. 277–286, 1994.
- [133] M. Abou-Dakka, S. Bamji, and A. Bulinski, "Space-charge distribution in XLPE by TSM, using the inverse matrix technique," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 4, no. 3, pp. 314–320, 1997.
- [134] P. Notingher, S. Agnel, and A. Toureille, "Thermal step method for space charge measurements under applied dc field," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 8, pp. 985–994, Dec. 2001.
- [135] M. Piraux, *Chimie organique statique*, Office international de librairie, 1990.
- [136] S. Borshchevskii, V. Ivankovskii, L. Gushchin, and O. Rozhdestvina, "The structure of highly alkaline phenates," *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 43, no. 6, pp. 503–507, 2007.
- [137] A. K. Mammadova, V. M. Farzaliyev, and A. K. Kazimzadeh, "New formulation of alkylphenolate lubricant's additives based on nitrogen, sulfur and carboxylate group," *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 62, no. 3, pp. 237–247, 2017.
- [138] G. Touchard, S. AI Chaar, S. Watanabe, and J. Borzeix, "Conduction sous champ électrique faible dans les liquides isolants. Influence de la distance inter-électrodes," *J. Phys. III*, vol. 1, no. 7, pp. 1217–1224, 1991.
- [139] T. Paillat, E. Moreau, and G. Touchard, "Space charge density at the wall in the case of heptane flowing through an insulating pipe," *Journal of Electrostatics*, vol. 53, no. 2, pp. 171 – 182, 2001.
- [140] "RHODORSIL® HUILES 47 V 50 à 47 V 1000 - Fiche Technique n° SIL03241 1," Jan. 2004.
- [141] H.-H. Moretto, M. Schulze, and G. Wagner, "Silicones," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, 2000.
- [142] "Saturated liquid density - Cyclohexane," [en ligne], Disponible sur <http://ddbonline.ddbst.de/DIPPR105DensityCalculation/DIPPR105CalculationCGI.exe?component=Cyclohexane>.

- [143] J. Castellon, H. Yahyaoui, O. Guille, E. David, M. Guo, and M. Fréchette, “Dielectric properties of POSS/LDPE and MgO/LDPE nanocomposites compounded by different techniques,” *Proc. 2017 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomenon (CEIDP)*, pp. 457–460, Oct. 2017.
- [144] “Cellule de laboratoire à très faibles pertes pour la mesure de la conductivité et du facteur de dissipation des liquides très isolants - Type CL-1,” Notice Technique, 2007.
- [145] M. S. Vihacencu, *Electrizarea uleiurilor din transformatoarele de putere. Oils electrification in power transformers*, Thèse de doctorat, Universitatea Politehnica din București, 2013.
- [146] P. D. S. Clermont, T. Paillat, G. Peres, Y. Duval, and J. Rivenc, “Materials for aircraft fuel tanks characterized for charge generation from flow electrification with Jet A-1 fuel,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 624–632, Apr. 2016.
- [147] F. I. Mopsik, “Dielectric Constant of N Hexane as a Function of Temperature, Pressure, and Density.,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, vol. 71A 4, pp. 287–292, 1967.
- [148] W. G. Scaife, “Relative permittivity of organic liquids as a function of pressure and temperature,” *J. Phys. A : Gen. Phys., Vol. 4*, 1971.
- [149] S. K. Garg, J. E. Bertie, H. Kilp, and C. P. Smyth, “Dielectric Relaxation, Far Infrared Absorption, and Intermolecular Forces in Nonpolar Liquids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, no. 6, pp. 2551–2562, 1968.
- [150] P. D. S. Clermont, T. Paillat, and P. Leblanc, “Numerical study on the impact of a temperature step on the electrical double layer,” *Journal of Electrostatics*, vol. 95, pp. 13 – 23, 2018.
- [151] D. J. Lyon, J. R. Melcher, and M. Zahn, “Couette charger for measurement of equilibrium and energization flow electrification parameters : application to transformer insulation,” *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 159–176, Feb. 1988.
- [152] “Shell Diala S2 ZX-A, Technical Data Sheet,” technical Data Sheet, Shell, 2018.
- [153] J. Vazquez Garcia, *Développement d’outils pour l’étude de l’électrification par écoulement d’un carburant dans une tubulure automobile*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2005.
- [154] Wikipédia, *Instabilité de Rayleigh Bénard* — Wikipédia, l’encyclopédie libre [en ligne], Disponible sur https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Instabilit%C3%A9_de_Rayleigh-B%C3%A9nard&oldid=154555901, 2018.
- [155] B. Lartigue, S. Lorente, and B. Bourret, “Multicellular natural convection in a high aspect ratio cavity : experimental and numerical results,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 43, no. 17, pp. 3157 – 3170, 2000.
- [156] J. Patterson and J. Imberger, “Unsteady natural convection in a rectangular cavity,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 100, no. 1, pp. 65–86, 1980.
- [157] R. Kumar and M. A. Kalam, “Laminar thermal convection between vertical coaxial isothermal cylinders,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 34, no. 2, pp. 513 – 524, 1991.
- [158] F. Schlegel, “Using the Boussinesq Approximation for Natural Convection,” [en ligne], Disponible sur <https://www.comsol.com/blogs/using-the-boussinesq-approximation-for-natural-convection>, 2015.

- [159] S. Mazumder, “On the Use of the Fully Compressible Navier Stokes Equations for the Steady State Solution of Natural Convection Problems in Closed Cavities,” *Journal of Heat Transfer*, vol. 129, pp. 387–390, June 2006.
- [160] A. Kiszka, “The capacitance of the electric double layer of electrodes in molten salts,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 534, no. 2, pp. 99 – 106, 2002.
- [161] X. Yang and G. Zhang, “Simulating the structure and effect of the electrical double layer at nanometre electrodes,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 33, p. 335201, 2007.
- [162] V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, T. Rodopoulos, and J. Ralston, “Differential capacitance of the double layer at the electrode/ionic liquids interface,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 39, pp. 12499–12512, 2010.
- [163] J. Briant, *Les phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure et l’épaisseur de la double couche*, Thèse de doctorat, Université de Paris, 1961.

Table des figures

1.1	Évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique continu dans un liquide, avec le régime ohmique I, le régime de saturation II et le régime d'injection III [19]	14
1.2	Diagramme de bande d'un métal (a), d'un semiconducteur (b), d'un isolant parfait (c) et d'un isolant réel (d) [22]	15
1.3	Schéma de l'injection de charge entre un métal et un isolant avec la barrière de potentiel à franchir. Ici, I_l est l'énergie d'ionisation du liquide, V_0 l'énergie du bas de la bande de conduction du liquide, Φ_t le travail de sortie du métal, $E = 0$ le niveau du vide, cb la bande de conduction du liquide et vb la bande de valence du liquide. L'inclinaison au niveau des bandes est le résultat du champ électrique à l'interface.	16
1.4	Évolution historique des modèles de la Double Couche Électrique	17
1.5	Schéma de la distribution de charge et du potentiel électrique U dans la DCE. ρ_w est la densité de charge d'espace au niveau du plan extérieur de Helmholtz, ζ est la différence de potentiel entre la couche diffuse et le plan d'approche maximum, U_c est la différence entre le potentiel à l'interface U_H et le potentiel au plan de Helmholtz U_{0H}	18
1.6	Schéma d'un cas d'électrisation par écoulement [40]	24
1.7	Pompe EHD développée pour l'étude du refroidissement des composants chauffants dans des environnements en gravité nulle [59]	26
1.8	Modèle typique d'une super-capacité à double couche électrique : (1) source de courant, (2) collecteur, (3) électrode polarisée, (4) double couche de Helmholtz, (5) solution électrolytique avec des ions positifs et négatifs, (6) membrane séparatrice [63]	26
1.9	Principe de mesure de la conductivité d'un liquide isolant	28
1.10	Cellule de mesure de conductivité pour liquides isolants [73]	29
1.11	Principe de la mesure de conductivité par application de créneaux de tension [77]	30
1.12	Régime transitoire de la densité de courant dans un isolant parfait immobile en fonction du temps pour différentes intensités d'injection de charges aux électrodes [78]	31
1.13	Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance	31
1.14	Schémas équivalents utilisés pour décrire le comportement en fréquence des électrolytes	32
1.15	Spectre théorique d'un diélectrique illustrant les différents pics de relaxation et de résonance [80]	33
1.16	Spectres de la partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ (ligne pleine) et de la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ (ligne en pointillé) de la permittivité en fonction de la fréquence [3]	34

1.17	Signature spectrale typique des conductivités correspondantes à un mécanisme de relaxation unique (Debye) combiné à un mécanisme de conduction [81] . . .	34
1.18	Voltampérogramme sur une électrode d'inox 304L en solution NaCl (0,01M) dans la gamme de potentiel entre -0,1 et 0,1 V sur 10 cycles successifs [87] . . .	36
1.19	Représentation schématique du fonctionnement de la méthode de mesure par électrisation par écoulement	37
1.20	Résultats expérimentaux de l'écoulement relatif à une DCE partiellement développée [30]	38
1.21	Résultats expérimentaux de l'écoulement relatif à une DCE totalement développée avec de l'eau (la pression varie linéairement avec la vitesse) [91]	39
1.22	Représentation schématique du Ministatic Tester de Westinghouse Electric Corporation avec (1) la seringue, (2) la vanne, (3) le papier filtre, (4) le béccher métallique, (5) l'arrivée d'azote gazeux, (6) la plaque d'isolation en PTFE, (7) la cage de Faraday et (8) l'électromètre [51]	40
1.23	Représentation schématique du Ministatic Tester amélioré par Isaka <i>et al.</i> [93]	40
1.24	Représentation schématique du Ministatic Tester amélioré par Mas <i>et al.</i> [94]	41
1.25	Représentation schématique de la double couche électrique autour d'une particule chargée, a) symétrique au repos et b) distordue sous l'action d'un champ électrique extérieur, où E^∞ est le champ électrique, $V_{migration}$ la vitesse de la particule, F_{RE} la force de retard, F_R la force de retard par friction, F_E la force électrique et F_H la force de friction hydrodynamique [100, 101]	42
1.26	Schéma d'un type de banc Kerr	43
1.27	Franges obtenus par effet Kerr dans du carbonate de propylène[104]	43
1.28	Rapport de l'intensité lumineuse mesurée par le capteur et celle de la source avec et sans filtre (à gauche) et champ électrique dans de l'huile de transformateur normalisé par le champ électrique appliqué (à droite) [105]	44
1.29	Principe des méthodes à stimulus (exemple pour un échantillon en court-circuit) : a) échantillon à l'équilibre électrostatique en l'absence de stimulus, b) échantillon durant l'application du stimulus [10]	45
1.30	Principe de la méthode de l'onde de pression avec la mise en œuvre expérimentale classique (a) et la forme d'un signal typique (b) [109]	46
1.31	Principe de la méthode de l'impulsion électroacoustique avec la mise en œuvre expérimentale classique (a) et la forme d'un signal typique (b) [109]	47
1.32	Principe des méthodes à stimuli thermiques avec la mise en œuvre expérimentale classique (a) et la forme d'un signal typique (b) [109]	47
1.33	Schéma général d'un banc (F)LIMM [115]	48
1.34	Profils de densité de charge d'espace dans une DCE d'une huile minérale à différents instants suivant un stimulus thermique de 15 K [125]	51
1.35	Structure isolante plane à permittivité variable et contenant de la charge d'espace, soumise à un échelon de température [128]	52
1.36	Sur l'utilisation des séries de Fourier pour la détermination du champ électrique dans un échantillon isolant solide [129]	57
1.37	Structure isolante coaxiale à permittivité variable et contenant de la charge d'espace, soumise à un échelon de température [129]	58
2.1	Molécule de cyclohexane	67
2.2	Spectroscopie diélectrique Solartron Analytical Modulab MTS couplé à une cellule de mesure type IRLAB CL-1	70

2.3	Schéma de la cellule de spectroscopie	71
2.4	Spectre de la capacité réelle de la cellule de mesure à vide	71
2.5	Schéma du banc pour la mesure de courant d'écoulement : (1) azote gazeux, (2) réservoir amont de liquide d'analyse, (3) tuyauterie, (4) capillaire, (5) béccher en inox, (6) plaque isolante en PTFE, (7) pico-ampèremètre Keithley 610C, (8) cage de Faraday	73
2.6	Résultats expérimentaux concernant l'écoulement d'une DCE partiellement développée sur une interface kérosène/acier inoxydable dans une conduite de 30 mm de long. Les valeurs asymptotiques des courants du graphique supérieur sont tracées en fonction la vitesse V_m correspondante sur le graphique inférieur [146]	74
2.7	Résultats expérimentaux concernant l'écoulement d'une DCE totalement développée sur une interface kérosène/acier inoxydable dans une conduite de 890 mm de long. Les valeurs asymptotiques des courants du graphique supérieur sont tracées en fonction la vitesse V_m correspondante sur le graphique inférieur [146]	75
2.8	Spectres de la capacité réelle (a) et du facteur de pertes (b) du cyclohexane mesurés à plusieurs températures	75
2.9	Spectres des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité relative du cyclohexane mesurés à plusieurs températures	76
2.10	Variation de la mobilité ionique du cyclohexane avec la température en coordonnées Arrhénus	78
2.11	Spectres des parties réelle (en trait plein) et imaginaire (en pointillé) de la conductivité électrique du cyclohexane à plusieurs températures	78
2.12	Variation de la conductivité statique du cyclohexane avec la température en coordonnées cartésiennes (a) et Arrhénus (b) (valeurs mesurées à 10 Hz)	79
2.13	Variation de viscosité dynamique (a) et du produit de la conductivité avec la viscosité dynamique (b) du cyclohexane avec la température en coordonnées Arrhénus	80
2.14	Courbe de calibration de la vitesse du cyclohexane dans le capillaire en fonction de la pression d'azote	81
2.15	Courants d'écoulement pour du cyclohexane mesurés pour plusieurs vitesses, chaque créneau correspondant à une vitesse, à température ambiante	81
2.16	Évolution du courant d'écoulement dans le cyclohexane en fonction de la vitesse à température ambiante	82
2.17	Profil de densité de charge d'espace pour un couple cyclohexane/acier inoxydable dans le cas d'une configuration de plaques parallèles distantes de 3 mm	82
2.18	Spectres de la capacité réelle (a) et du facteur de perte (b) du cyclohexane à l'état solide mesurées à plusieurs températures	83
2.19	Spectres des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité relative du cyclohexane à l'état solide à plusieurs températures	83
2.20	Spectres des parties réelle et imaginaire de la conductivité électrique du cyclohexane à l'état solide à plusieurs températures	84
2.21	Spectre du module de la capacité (a) et du facteur de pertes (b) de l'huile minérale à plusieurs températures	84
2.22	Spectre des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité de l'huile minérale à plusieurs températures	85

2.23	Spectres des parties réelle (en trait plein) et imaginaire (en pointillé) de la conductivité électrique de l'huile minérale à plusieurs températures	85
2.24	Variation de la conductivité l'huile minérale avec la température à 1 Hz avec la température en coordonnées cartésiennes (a) et Arrhénius	86
2.25	Courbe de calibration de la vitesse de l'huile minérale dans le capillaire en fonction de la pression d'azote	87
2.26	Courants d'écoulement mesurés sur l'huile minérale à plusieurs vitesses. Chaque créneau correspond à une vitesse, à température ambiante	87
2.27	Évolution du courant d'écoulement pour de l'huile minérale en fonction de la vitesse à température ambiante	88
2.28	Profil de densité de charge d'espace pour un couple huile minérale/acier inoxydable dans le cas d'une configuration de plaques parallèles distantes de 3 mm	88
2.29	Spectres des capacités (a) et des facteurs de pertes (b) des huiles pure et additivées à température ambiante	89
2.30	Spectres des parties réelles (a) et imaginaires (b) des permittivités des huiles pure et additivées à température ambiante	89
2.31	Spectres des parties réelles (en trait plein) et imaginaires (en pointillé) des conductivités électriques des huiles pure et additivées à température ambiante	90
2.32	Variation de la conductivité des huiles minérales avec la température à 1 Hz en coordonnées cartésiennes (a) et coordonnées Arrhénius (b)	90
2.33	Courants d'écoulement en fonction du temps pour les huiles minérales additivées pour plusieurs vitesses, chaque créneau correspondant à une vitesse, à température ambiante	92
2.34	Courants d'écoulement en fonction de la vitesse pour les huiles minérales additivées	92
2.35	Profils de densités de charges d'espace pour des couples huiles minérales additivées/acier inoxydable dans le cas d'une plaque plane calculées avec les grandeurs déterminées expérimentalement à température ambiante	93
2.36	Spectres de la capacité réelle (a) et du facteur de perte (b) de l'huile silicone mesurés à plusieurs températures	94
2.37	Spectres des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité de l'huile silicone mesurés à plusieurs températures	94
2.38	Spectre des parties réelle et imaginaire de la conductivité électrique de l'huile silicone à plusieurs températures	95
2.39	Variation de la conductivité de l'huile silicone avec la température à 1 Hz en coordonnées cartésiennes (a) et Arrhénius	95
3.1	Domaine de calcul représentant une cellule de mesure MOT en géométrie cylindrique en vue de côté (a) et de dessus (b). (1) : Fluide caloporteur, (2) et (4) : Parois en acier inoxydable, (3) : Liquide d'étude, (5) : Air	102
3.2	Profils de charges dans des configurations de plaques parallèles et avec des plaques planes	104
3.3	Maillage dans le sous-domaine (1) du fluide caloporteur avec en rouge le lieu correspondant à l'application du stimulus par la mise en mouvement du fluide	106
3.4	Champs de vitesse du fluide caloporteur en régime stationnaire à 0°C (a), 20°C (b), 40°C (c)	106

3.5	Maillage dans les parois en inox d'épaisseur de 1 mm (sous-domaines (2) et (4)) pour une hauteur z comprise entre 121 mm et 125 mm	107
3.6	Maillage dans le sous-domaine de l'échantillon (sous-domaine (3)) pour une hauteur z comprise entre 121 mm et 125 mm	107
3.7	Maillage dans le sous-domaine (5) de l'air	108
3.8	Schéma bloc du calcul sous Comsol avec l'étape stationnaire et l'étape temporelle	109
3.9	Profil de couche diffuse utilisé comme référence dans l'analyse paramétrique (a) et champ électrique correspondant (b)	110
3.10	Échelon de température imposé à l'entrée de la cellule	110
3.11	Courants de déplacement calculés numériquement aux électrodes intérieure et extérieure	111
3.12	Schéma représentant les lignes de coupe sur lesquelles sont calculées l'expression analytique de la MOT	112
3.13	Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes de calcul du courant MOT	112
3.14	Courants d'onde thermique simulés avec différents échelons de température (a) et courants adimensionnés (b)	113
3.15	Évolution de l'amplitude du courant MOT en fonction de l'échelon de température	113
3.16	Échelon de température à $t = 1$ s et $t = 8$ s dans l'échantillon à $z = \text{hauteur}/2$ pour un stimulus de 20 K (a) et -20 K (b)	114
3.17	Ondes thermiques à $t = 1$ s et $t = 8$ s dans l'échantillon à $z = \text{hauteur}/2$ pour un stimulus de 20 K (a) et -20 K (b)	114
3.18	Courants d'onde thermique simulés avec différentes épaisseurs de couche diffuse δ_0 avec $\rho_{wd} = 10^{-4}$ C.m ⁻³ et un échelon de 20 K (a) et courants adimensionnés (b)	115
3.19	Profils de couche diffuse utilisés pour calculer les courants de la Figure 3.18 (a) et champs électriques correspondants (b)	116
3.20	Courants d'onde thermique simulés avec différentes densités volumiques de charge à la paroi ρ_{wd} (a) et courants adimensionnés (b)	116
3.21	Évolution du maximum de courant MOT en fonction de la densité volumique de charge à la paroi ρ_{wd}	117
3.22	Courants d'onde thermique simulés avec différentes valeurs du paramètre α_ε (a) et courants adimensionnés (b)	117
3.23	Évolution du maximum de courant MOT en fonction de α_ε	118
3.24	Comparaison des courants MOT calculés numériquement (traits pleins) et des courants obtenus avec l'expression analytique de la MOT (1.133) (pointillés) en faisant varier α_ε	118
3.25	Profils de couche diffuse à charge constante $Q_{SCD} = \rho_{wd}\delta_0$ utilisés dans l'analyse paramétrique (a) et champs électriques correspondant (b)	119
3.26	Courants d'onde thermique simulés avec différents profils de couche diffuse en variant l'épaisseur de couche diffuse δ_0 et la densité de charge à la paroi ρ_{wd} à charge constante $Q_{SCD} = \rho_{wd}\delta_0$ (a) et courants adimensionnés (b)	120
3.27	Profils de couche diffuse de référence et décalé de 500 μm de l'électrode (a) et champs électriques correspondant (b)	120
3.28	Évolution du courant MOT (a) et du courant adimensionné (b) en faisant varier la position du plan de charge	121

3.29 Ondes thermiques à $r = R_{int}$, $r = R_{int} + 50 \mu\text{m}$, $r = R_{int} + 100 \mu\text{m}$, $r = R_{int} + 200 \mu\text{m}$ et $r = R_{int} + 500 \mu\text{m}$ à $z = \text{hauteur}/2$ pour un stimulus de 20 K (a) et -20 K (b)	121
3.30 Schéma de l'instabilité de Rayleigh-Bénard [154] (a) et illustration de cellules convectives de Rayleigh-Bénard (b)	122
3.31 Composantes verticales de la vitesse dans le fluide peu visqueux à $t = 8$ s après application d'un échelon de 20 K pour un écoulement compressible (a) et avec l'approximation de Boussinesq (b)	125
3.32 Courants d'onde thermique simulés avec et sans diffusion de la température par convection dans le fluide peu visqueux suite à l'application d'un échelon thermique de +20 K	125
3.33 Composantes verticales de la vitesse dans l'huile minérale suite à l'application d'un échelon de +20 K pour un écoulement compressible (a) et avec l'approximation de Boussinesq (b) à $t = 8$ s	126
3.34 Température le long de la paroi frontière de l'échantillon visqueux ($r = 16$ mm) à $t = 8$ s	127
3.35 Comparaison des courants simulés avec et sans diffusion de la température par convection dans le fluide visqueux, suite à l'application d'un échelon thermique de +20 K	127
3.36 Courants d'ondes thermiques (a) et des courants adimensionnés (b) avec et sans transport des charges de la couche diffuse dans le fluide peu visqueux suite à l'application d'un stimulus thermique de +20 K	129
3.37 Comparaison des champs de vitesse dans le fluide peu visqueux au moment du premier pic de courant pour le cas compressible (a) et le cas Boussinesq (b) pour un échelon de +20 K	130
3.38 Courants d'ondes thermiques (a) et courants adimensionnés (b) avec et sans transport des charges de la couche diffuse dans le fluide visqueux suite à l'application d'un stimulus thermique de +20 K	131
3.39 Comparaison des champs de vitesse dans le fluide visqueux au moment du premier pic de courant pour le cas compressible (a) et le cas Boussinesq (b) pour un échelon de +20 K	131
3.40 Courants d'onde thermique simulés avec différents échelons de température pour un fluide peu visqueux (a) et courants adimensionnées (b)	133
3.41 Courants d'onde thermique simulés avec différents échelons de température pour un fluide visqueux (a) et courants adimensionnées (b)	134
3.42 Courants "conductifs" (sans transport de charge, $\alpha_\varepsilon = -10^{-4} \text{K}^{-1}$), "convectifs" (avec transport de charge, $\alpha_\varepsilon = 0$) et "totaux" (avec transport de charge, $\alpha_\varepsilon = -10^{-4} \text{K}^{-1}$) calculés pour le liquide visqueux soumis à des échelons de température de 20 K (a) et de -20 K (b)	134
3.43 Comparaison de la distribution de charges dans le liquide visqueux à l'instant initial (a) et à $t = 8$ s pour un stimulus de +20 K (b)	135
3.44 Différences entre les profils de champ électrique dans un fluide visqueux sur une ligne de coupe à mi-hauteur aux instants $t=1\text{s}$, $t=2\text{s}$, $t=4\text{s}$ et $t=8\text{s}$ et l'instant initial pour un stimulus de 20 K (a) et de -20 K (b)	136
3.45 Profils d'écart de température dans un fluide visqueux sur une ligne de coupe à mi-hauteur à $t=1\text{s}$, $t=2\text{s}$, $t=4\text{s}$ et $t=8\text{s}$ pour un stimulus de 20 K (a) et de -20 K (b)	136

3.46	Évolution du maximum de courant MOT en fonction de l'échelon de température pour le fluide peu visqueux (a) et le fluide visqueux (b)	137
3.47	Comparaison des courants simulés avec et sans diffusion de la température par convection dans le fluide visqueux et dans un fluide très visqueux, suite à l'application d'un échelon thermique de +20 K	138
3.48	Courants d'onde thermique simulés avec différentes épaisseurs de couche diffuse δ_0 pour un fluide peu visqueux avec un échelon de +20 K (a) et courants adimensionnés (b)	139
3.49	Courants d'onde thermique simulés avec différentes épaisseurs de couche diffuse δ_0 pour un fluide visqueux avec un échelon de +20 K (a) et courants adimensionnés (b)	139
3.50	Évolution du maximum du courant MOT en fonction de la longueur de Debye	140
3.51	Courants d'onde thermique simulés avec différentes densités volumiques de charge à la paroi ρ_{wd} pour un fluide peu visqueux avec un échelon de +20 K (a) et courants adimensionnés (b)	140
3.52	Courants d'onde thermique simulés avec différentes densités volumiques de charge à la paroi ρ_{wd} pour un fluide visqueux avec un échelon de +20 K (a) et courants adimensionnés (b)	141
3.53	Évolution du maximum de courant MOT en fonction de la densité volumique de charge à la paroi	141
3.54	Évolution du courant d'onde thermique (a) et du courant adimensionné (b) pour un fluide peu visqueux en faisant varier α_ε pour un échelon de +20 K	142
3.55	Évolution du courant d'onde thermique (a) et du courant adimensionné (b) pour un fluide visqueux en faisant varier α_ε pour un échelon de +20 K . . .	142
3.56	Courants d'onde thermique simulés avec différents profils de couche diffuse en variant l'épaisseur de couche diffuse δ_0 et la densité de charge à la paroi ρ_{wd} à charge constante pour un fluide peu visqueux (a) et courants adimensionnés (b)	143
3.57	Courants d'onde thermique simulés avec différents profils de couche diffuse en variant l'épaisseur de couche diffuse δ_0 et la densité de charge à la paroi ρ_{wd} à charge constante pour un fluide visqueux (a) et courants adimensionnés (b)	143
3.58	Évolution temporelle du courant MOT simulé dans le cyclohexane liquide avec des échelons de -15 K et +20 K sans convection (a) et avec convection (b) . .	145
3.59	Évolution du courant d'onde thermique dans les huiles minérales additivées pour un échelon de +20 K sans (a) et avec thermoconvection (b)	146
3.60	Évolution du courant d'onde thermique dans les huiles minérales additivées pour un échelon de -20 K sans (a) et avec thermoconvection (b)	146
3.61	Évolution du courant adimensionné dans les huiles minérales additivées pour un échelon de +20 K (a) et de -20 K (b)	147
4.1	Schéma de principe du banc de mesure V1, V2, V3, V4, V5 et V6 sont des vannes pneumatiques	150
4.2	Photographie du banc de mesure	150
4.3	Éléments de la cellule de mesure (flasques, électrodes, connexions)	152
4.4	Schéma de principe de la cellule de mesure MOT - (A) Entrée fluide caloporteur, (B) Sortie fluide caloporteur - (1) Chambre du fluide caloporteur, (2) Chambre de l'échantillon, (3) Chambre remplie d'air	152
4.5	Schéma hydraulique du banc avec les différentes phases de fonctionnement .	154

4.6	Schéma du système pneumatique	156
4.7	Schéma de principe de la cellule de mesure MOT avec emplacement des sondes PT1000 (rectangles verts)	157
4.8	Schéma électrique du conditionneur PT1000 avec son alimentation électrique [80]	157
4.9	Schéma bloc de commande et d'acquisition de données du banc de mesure	158
4.10	Variation de la température mesurée sur la paroi interne de la cellule suite à dix échelons consécutifs allant de la température ambiante T_0 à $T_0 + 20 K$ (a) et de la température ambiante T_0 à $T_0 - 20 K$ (b)	159
4.11	Évolution de la dérivée de la température au niveau de la paroi de la cellule pour dix échelons de température consécutifs d'amplitude $20^\circ C$	160
4.12	Relevés de stimuli thermiques positifs (a) et négatifs (b) adimensionnés pour une température initiale à $25^\circ C$, mesurés à l'aide d'une sonde PT1000 dans la cellule MOT	160
4.13	Différence entre les stimuli positif et négatif pour $ \Delta T = 20^\circ C$	161
4.14	Évolution de la dérivée de la température adimensionnée au niveau de la paroi interne de la cellule pour des échelons positifs et négatifs d'amplitude égale à $20^\circ C$	161
4.15	Courants d'onde thermique mesurés avec la cellule vide pour des échelons positifs et négatifs; $\Delta T = \pm 20^\circ C$	162
4.16	Courant d'onde thermique mesuré avec la cellule remplie de cyclohexane sans stimulus (a) et relevé de température associé (b)	163
4.17	Schéma du remplissage de la cellule de mesure - (1) Azote gazeux, (2) Liquide d'étude et (3) Cellule de mesure	163
4.18	Courants d'onde thermique mesurés avec la cellule remplie de l'huile minérale avec un stimulus de $-20 K$ (a) et un stimulus de $+20 K$ (b)	164
4.19	Interface du programme de synchronisation utilisé pour le traitement des mesures MOT	165
4.20	Courants d'onde thermique mesurés sur du cyclohexane "pur" suite à l'application de différents échelons de température $\Delta T \in [-7^\circ C; 21^\circ C]$	166
4.21	Évolution de l'extremum de courant en fonction de l'échelon de température appliqué dans le cyclohexane liquide (a) et instant du pic de courant (b)	166
4.22	Échelons (a) et courants (b) mesurés sur du cyclohexane liquide	167
4.23	Comparaison des courants adimensionnés mesurés sur du cyclohexane liquide	168
4.24	Comparaison des courants obtenus expérimentalement et numériquement sur du cyclohexane liquide pour des échelons positifs de $17 K$ (a) et négatifs de $-11 K$ (b)	169
4.25	Courants d'onde thermique obtenus sur un échantillon de cyclohexane à l'état liquide ($T_0 = 20^\circ C$) et à l'état solide ($T_0 = -10^\circ C$) suite à l'application d'un échelon thermique d'amplitude $\Delta T = +10 K$	169
4.26	Schéma du protocole de solidification du cyclohexane	170
4.27	Relevés des sondes de températures dans les chambres intérieure et extérieure pendant la mesure sur le cyclohexane solide	170
4.28	Courants mesurés sur du cyclohexane "impur" à l'état liquide (a) avec les échelons imposés (b) $T_0 = 40^\circ C$, $\Delta T = -25 K$	171
4.29	Courants obtenus sur du cyclohexane "impur" solidifié deux jours consécutifs (a) avec les échelons imposés (b) $T_0 = -15^\circ C$, $\Delta T = -25 K$	171

4.30	Comparaison des courants obtenues sur les phases solide et liquide du cyclohexane "impur"	172
4.31	Courants mesurés sur de l'huile minérale pure pour des échelons positifs (a) et négatifs (b)	173
4.32	Évolution de l'extremum du courant filtré en fonction de l'échelon de température appliqué pour l'huile minérale pure	173
4.33	Comparaison des courants filtrés et adimensionnés mesurés sur de l'huile minérale pure pour des échelons de -21°C , -11°C , 13°C et 22°C	174
4.34	Comparaison des courants obtenus expérimentalement et numériquement sur de l'huile minérale pour des échelons de 22°C (a) et -21°C (b)	174
4.35	Comparaison des courants obtenues sur le cyclohexane et l'huile minérale pour des échelons de 20°C (a) et -11°C (b)	175
4.36	Comparaison des courants filtrés obtenus sur les huiles minérales additivées pour des échelons de -21°C (a), -11°C (b), 13°C (c) et 20°C (d)	176
4.37	Échelons de températures adimensionnés appliqués aux huiles additivées pour une consigne de 20°C	177
4.38	Comparaison des courants obtenus avec l'huile minérale et avec de l'huile silicone pour des échelons de 22°C (a) et -20°C (b)	177
4.39	Évolution temporelle des courants et stimulus adimensionnés dans l'huile minérale et l'huile silicone	178
4.40	Courants d'onde thermique simulés avec et sans prise en compte des forces électro-hydro-dynamiques dans de l'huile minérale pure pour un stimulus thermique de 20 K	179
4.41	Comparaison des courants obtenus expérimentalement et numériquement sur de l'huile minérale en tenant compte de la couche compacte pour des échelons de 20°C (a) et 13°C (b)	180
4.42	Comparaison des courants obtenus expérimentalement et numériquement sur de l'huile minérale en tenant compte de la couche compacte pour des échelons de -21°C (a) et -11°C (b)	181
4.43	Configuration de cellule plane avec les conditions thermiques associées	183
4.44	Simulation de la norme de la vitesse dans le cyclohexane dans la configuration de cellule plane à $t = 8$ s	183
4.45	Simulation du courant d'onde thermique dans le cyclohexane avec la cellule plane avec et sans transport thermo-convectif de charges de la couche diffuse	184

Liste des tableaux

1.1	Principales caractéristiques des méthodes de mesure de charges d'espace [80]	50
2.1	Propriétés thermiques et mécaniques du cyclohexane sous pression atmosphérique à 20°C [31, 142]	69
2.2	Propriétés thermiques et mécaniques de l'huile minérale sous pression atmosphérique à 20°C [125]	69
2.3	Propriétés thermiques et mécaniques de l'huile silicone sous pression atmosphérique à 20°C [140]	69
2.4	Grandeurs liés aux mouvements ioniques dans le cyclohexane liquide à plusieurs températures	77
2.5	Conductivités statiques, constantes diélectriques et longueurs de Debye du cyclohexane liquide à plusieurs températures	79
2.6	Propriétés électriques des huiles minérales additivées avec de l'OLOA 218 déterminées à température ambiante	91
2.7	Propriétés électriques des DCE des huiles minérales additivées avec de l'OLOA 218 déterminées à température ambiante	93
3.1	Récapitulatif des physiques calculées dans les différents sous-domaines	103
3.2	Grandeurs caractéristiques de l'éthanol à température ambiante (données issues de Comsol)	105
3.3	Grandeurs caractéristiques de l'acier inoxydable à température ambiante (données issues de Comsol)	107
3.4	Propriétés électriques des couches diffuses des huiles minérales additivées avec de l'OLOA 218 déterminées à température ambiante utilisées pour les simulations	145

Remerciements suite et fin...

Après les remerciements pompeux et officiels, voici les remerciements personnels.

Tout d'abord, je tiens à dire un grand merci à l'ensemble de l'équipe GEM (quand ça claque) de l'IES de m'avoir accueilli pour réaliser cette thèse, qui plus est, de référence.

Olive (sans Tom), toujours en forme, avec qui j'ai partagé mon lieu de travail, beaucoup de moments de détente, de rigolade et de désordre pendant 4 ans, je tiens à te dire que ce n'est pas encore fini! Tu auras été là pour m'aiguiller et me diriger vers la bonne direction quand j'étais laissé en autonomie de manière trop importante.

Guillaume, mon acolyte, avec qui j'ai commencé ma thèse, bravo pour ta soutenance effectuée à temps! Je ne saurais exprimer à quel point j'ai apprécié passer ces moments difficiles et stressants en même temps que toi, mais j'ai encore plus apprécié les moments de détente à couleur de bière et les moments festifs accompagnant notre doctorat.

Odile, ma chère mamie de cœur, je te suis infiniment reconnaissant pour tous les moments passés en dehors du labo avec les collègues. Sans ces moments (pétanque, plage, réparations de téléphones, cafés, barbecues etc.) je n'aurais jamais réussi à surmonter l'épreuve difficile de la thèse.

Thierry, Gilles, Philippe, Mourad J, Mourad A, Achraf, Shuo, Pierre, Olivier, Sneha, Zahir, Julien, un grand merci à vous tous! Merci infiniment d'avoir contribué à nos réunions pédagogiques du jeudi soir, ce fut des événements scientifiques très productifs que j'espère avoir l'occasion de revivre encore longtemps.

Tom (sans Olivier), toujours entraîné, comment te remercier pour tout l'usinage que tu as effectué pour moi. Ce fut un plaisir de fêter ma soutenance avec toi et toute l'équipe, pour finir dans ta piscine.

Jérôme et Serge, quel plaisir d'avoir partagé avec vous tous ces cafés le matin, avant d'attaquer nos dures journées de travail. J'espère pouvoir en partager avec vous encore beaucoup.

Ne souhaitant pas m'étaler ici de manière trop solennelle, bien que l'ayant déjà trop fait, je tiens à préciser qu'il y a certaines personnes qui ne sont pas citées ici : sachez que je ne vous en suis pas moins reconnaissant. Je garde une place toute particulière pour vous dans mes pensées.

Merci à toi Myriam d'avoir relu mon manuscrit et corrigé un paquet de fautes ainsi que de m'avoir grandement aidé à rédiger ces remerciements.

À ma famille, QLF, merci pour tout, merci d'avoir été là et de m'avoir soutenu depuis toujours, je suis infiniment reconnaissant de vous avoir à mes côtés.

"Pour un qui ne voulait pas faire d'études, te voilà docteur..."

Résumé

Les charges électriques présentes naturellement aux interfaces liquide/solide ou qui se développent dans les liquides de façon contrôlée ou non-désirée sont sources, d'une part, de nombreuses applications (micro-pompes, laboratoires sur puce, super-condensateurs...), et d'autre part de risques industriels (inflammations, explosions...). Ceci nécessite une quantification aussi précise que possible des valeurs et des répartitions de ces charges dans les milieux diélectriques liquides. Les techniques de mesure actuelles sont soit non-résolutives, les réponses mesurées sur l'ensemble de l'éprouvette permettant de déduire des informations sur les charges et les processus associés de manière indirecte (au travers de modèles), soit limitées en termes de sensibilité et/ou de résolution. Par exemple, le modèle de la double couche électrique, proposé par Stern en 1924 et complètement accepté par la communauté scientifique depuis, n'a encore jamais été confirmé expérimentalement, notamment en raison du manque de résolution et de sensibilité des méthodes existantes. Plusieurs techniques ont été développées depuis 1980 pour mesurer de façon directe et non-destructive les charges électriques dans les isolants solides. Parmi ces méthodes, celles basées sur l'application de stimuli thermiques de faible amplitude ont montré les meilleures sensibilités et les meilleures performances pour la mesure des charges près des interfaces. L'application de ces techniques aux liquides est une voie de recherche à explorer afin de répondre aux questionnements scientifiques et applicatifs évoqués. Ce travail étudie, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental, l'application du principe de l'onde thermique à la mesure de charges électriques dans les liquides isolants. La double couche électrique, qui s'établit au niveau des parois liquide/solide, est utilisée comme objet d'étude. Plusieurs liquides diélectriques sont concernés : cyclohexane à l'état liquide et solide, huile minérale pure et additivée et huile silicone. À travers des simulations numériques, les réponses électriques susceptibles d'être issues de l'application de stimuli thermiques de quelques degrés à des liquides isolants sont calculées, en considérant la couche diffuse présente à l'interface avec les parois. L'influence de différents paramètres de la double couche électrique sur les signaux simulés est étudiée. Les effets de la thermo-convection sont quantifiés en particulier et des critères permettant de les identifier dans les réponses électriques sont établis. Des résultats expérimentaux, obtenus avec une installation de mesure conçue et réalisée spécialement pour les liquides, montrent que les réponses issues de l'application d'onde thermique de faibles amplitudes à des liquides isolants sont bien mesurables. Leur analyse détaillée permet de conclure que ces réponses proviennent bien des charges de la double couche électrique. La contribution probable aux signaux mesurés non seulement de la couche diffuse, mais également de la couche compacte, est mise en évidence. Les résultats permettent de conclure que les méthodes à stimuli thermique sont applicables aux liquides diélectriques. La poursuite de leur développement devrait aboutir à des mises en œuvres expérimentales avec des résolutions et des sensibilités adaptées à l'étude des charges et des champs électriques aux interfaces et dans le volume de ces matériaux.

Abstract

The electrical charges naturally present at liquid/solid interfaces or which develop in liquids in a controlled or undesired way are at the origin both of numerous applications (micro-pumps, lab-on-a-chip, super-capacitors) and of industrial risks (inflammations, explosions). This requires the most precise possible quantification of the values and distributions of these charges in liquid dielectric media. The present measurement techniques are either non-resolutive, as the responses measured on the entire specimen allow to deduce information about the charges and the associated processes indirectly (through models), or limited in terms of sensitivity and resolution. For example, the electrical double layer model, proposed by Stern in 1924 and fully accepted by the scientific community since then, has not been confirmed experimentally yet, in particular due to the lack of resolution and sensitivity of the existing methods. Several techniques have been developed since 1980 to measure directly and non-destructively the electrical charges in solid insulators. Among these methods, those based on the application of low-amplitude thermal stimuli have shown high sensitivity and performance for the measurement of loads near interfaces. The application of these techniques to liquids is a research path to be explored in order to answer the above scientific and applicative questions. This work studies, both from theoretical and experimental points of view, the application of the thermal step principle to the measurement of electrical charges in insulating liquids. The electrical double layer, which sets up at the level of the liquid/solid walls, is used as object of the study. Several dielectric liquids are concerned : cyclohexane in liquid and solid state, pure and additive mineral oil and silicone oil. Through numerical simulations, electrical responses expected from the application of thermal stimuli of several degrees to insulating liquids are calculated, considering the diffuse layer present at the interface with the walls. The influence of different parameters of the electrical double layer on the simulated signals is studied. In particular, the effects of thermo-convection are quantified and criteria to identify them in the electrical responses are established. Experimental results, obtained with a measuring installation designed and built specifically for liquids, prove that the responses resulting from the application of low-amplitude thermal steps to insulating liquids are well measurable. Their detailed analysis leads to the conclusion that these responses are indeed due to charges from the electrical double layer. The probable contribution to the measured signals not only of the diffuse layer, but also of the compact layer, is highlighted. The results allow to conclude that thermal stimuli methods are applicable to dielectric liquids. Their further development should lead to experimental implementations with resolutions and sensitivities adapted to the study of electric charges and fields at the interfaces and in the volume of these materials.