

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

Université Abderrahmane MIRA de Bejaïa
Faculté de Technologie
Département de Génie Electrique

Mémoire fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Electrotechnique

Option : Technique de haute tension

Thème

**Méthodes de diagnostic de l'état du matériau
silicone traité thermiquement**

Réalisé par :

BEKTACHE Belkacem

Encadré par :

Mlle : Dr. N. ROUHA

2016 /2017

Remerciement

Tout d'abord, je remercie profondément le bon dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage, patience pour réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma très grande considération et mon vive reconnaissance à Madame N-ROUHA pour sa patience, ses précieux conseils, sa grande disponibilité pour l'aboutissement de ce travail et d'avoir accepté d'assurer l'encadrement de mon mémoire de fin de cycle.

Qu'elle accepte tous mes sentiments de gratitude et de déférence ; je remercie les membres de jury, chacun par son nom, qui m'a honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Dédicace

Avant-propos

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

Je dédie ce travail à :

A ceux qui mon tout donné sans rien en retour

*A ceux qui mon encouragés et soutenues dans les moments
les plus difficiles*

Et ceux à qui je dois tant

A mes parents :

Aucun dédicace ne serait exprimer mon grand amour, mon estime, ma reconnaissance et ma profonde affection.

Je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi, et ce que vous faites jusqu'à présent. Que dieu vous garde et vous accord longue vie

A tous mes frères

A toutes mes sœurs

A mes oncles et mes tantes et leurs familles

A tous mes amis

A toute la promotion THT (2016-2017)



Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Recherche bibliographique

I. Les matériaux diélectriques.....	3
I.1 Introduction	3
I.2. Différents types d'isolants utilisés en électrotechnique	3
I.2.1. Les isolants solides.....	4
I.2.2.Types d'isolants utilisés dans l'industrie électrique	4
I.2.2.1. Les isolants inorganiques	4
I.2.2.2. Les isolants organiques (polymères).....	5
I.2.2.2.1. Isolants organiques naturels	5
I.2.2.2.2. Les isolants organiques de synthèse –Les polymères	5
I.3. Les élastomères	6
I.3.1. Elastomères silicones	6
I.3.2.La famille des élastomères silicones	8
I.3.2.1.Elastomère vulcanisable à froid bi – composant (RTV)	9
I.3.2.2. Origine structurale des propriétés du PDMS	10
I.3.2.3. Le PDMS: une chaîne moléculaire très flexible	11
I.3.2.4. Comportement thermique.....	12
I.3.2.5. Particularité des gels silicones : leur très grande flexibilité.....	13
I.4. Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique.....	14
I.4.1. Isolation surfacique	14
I.4.2. Isolation volumique.....	15
I.5. Mécanisme de vieillissement des polymères	16
I.5.1. Vieillissement thermique	17
I.5.2. Vieillissement électrochimique.....	17
I.5.3. Vieillissement électrique.....	17
I.5.3.1. La phase de vieillissement à court terme	17
I.5.3.2. La phase transitoire	18
I.5.3.3. Phase de vieillissement à long termes	18
I.5.4. Les facteurs d'accélération de vieillissement des polymères.....	19
I.5.4.1. Les rayonnements ultraviolets.....	19

Sommaire

I.5.4.2. La température	19
I.5.4.3. Les charges minérales	19
I.6. Caractérisation électrique des diélectriques	19
I.6.1. Permittivité relative et pertes diélectriques	19
I.6.1.1. Méthodes électriques de mesures de C_x et $\tan\phi$	22
I.6.1.2. Influence de divers paramètres sur la perméabilité complexe	23
I.6.2. La résistance et résistivité électrique.....	24
I.6.2.1. La résistance et la résistivité transversale	24
I.6.2.2. La résistance et la résistivité superficielle.....	24
I.6.2.3. Influence de divers paramètres sur la résistivité transversale	25
I.6.3. Rigidité diélectrique.....	27
I.7. Méthode de diagnostic de l'état d'un matériau	28
I.7.1. Méthode visuelle	28
I.7.2. Méthode électrique (champ magnétique).....	28
I.7.3. Méthode acoustique	28
I.7.4. Méthodes par rayonnement	29
I.7.5. Méthodes thermiques	29
I.7.5.1. Méthode flash.....	29
I.7.5.2. Méthode périodique	30
I.8. Conclusion.....	30

Chapitre II : Protocole expérimental

II.1 Introduction.....	31
II.2 Présentation des matériaux	31
II.2.1 la Silicone	31
II.2.1.1 Définition de la silicone	31
II.2.1.2 Structure chimique de la silicone	32
II.2.1.3 Les propriétés principales de la silicone	32
II.2.1.4 : Différents types des silicones	34
II.2.1.5 Applications des silicones dans l'isolation électrique	34
II.2.1.6 traitement des silicones.....	35
II. 3 Modes opératoires.....	35

Sommaire

II. 3.1 Traitement thermique des matériaux	35
II.3.2 Les essais de vieillissement électrique.....	36
II.3.2.1 Mesure de la résistance	37
II.3.2.1.1 Mesure de la résistance superficielle	37
II.3.2.1.2 Mesure de la résistance transversale	37
II.3.2.2 Rigidité diélectrique longitudinale.....	37
II.3.2.2.1 Mesure de capacité Cx et du facteur de perte tgδ	37
II.3.3 Analyses chimiques	38
II.3.3.1 Analyse spectroscopique IR.....	38
II.3.3.2 La diffraction par rayon X (DRX)	41
II.3.3.3 Microscope électronique à balayage.....	42
II.3.4 Analyse thermique	44
II.3.4.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	44
II.3.4.2 Analyse Thermique Différentielle (A.T.D)	45
II.3.4.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	46
II.3.4.3.1 Principe de la mesure	47
II.3.4.3.2 Appareillage.....	48
II.3.4.3.3 Dispositif et conditions de mesure.....	48
II.3.5 Analyse mécanique	49
II.3.5.1 Description de la machine hydraulique	49
II.3.5.1.1 Caractéristiques techniques de la machine hydraulique	49
II.3.5.2 Module de Young	50
II.3.5.3 Elasticité.....	52
II.3.6 Hydrophobicité	52
II.3.6.1 Description.....	53
II.3.6.2 Principe	53
II.3.6.3 Mode opératoire	55
II.3.8 Conclusion	56

Chapitre III : Résultats expérimentaux

III.1 Introduction	57
III.2 Présentation, des résultats d'essais électriques.....	57
III.2.1 Mesure de la résistance.....	57
III.2.1.1 Mesure de la résistance transversale.....	57
III.2.1.2 Mesure de la résistance superficielle.....	58
III.2.2 Rigidité diélectrique longitudinale	59
III.2.3 Mesure de capacité Cx et du facteur de perte tg δ	60
III.2.3.1 Mesure de capacité Cx.....	60
III.2.3.2 Mesure du facteur de pertes tg δ	61
III.2.3.3 Calcul de la permittivité électrique ϵ_r et de l'indice de perte $\epsilon_r.tg\delta$	62
III.3 Présentation, interprétation des résultats d'analyses chimiques.....	64
III.3.1 Analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	64
III 3.1.1 L'analyse morphologique de surface.....	64
III 3.1.2 La Microanalyse	67
III.3.2 Analyse infrarouge	68
III.3.3 Analyse de diffraction des rayons X (DRX)	70
III.4 Les thermo grammes d'Analyse ATG/DTG/ATD	73
III.5 Les thermo grammes d'Analyse DSC	78
III.6 Mesure de la rigidité mécanique.....	81
III.7 Les résultats de mesure de l'hydrophobicité	84
III.8 Conclusion.....	86

Chapitre IV : Discussion des résultats

IV.1 Discussion des résultats.....	88
Conclusion générale	91
Liste bibliographique	
Liste des Annexe	



Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Verre de silice : représentation schématique de la structure.....	4
Figure I.2 : Condensateur isolé au papier	5
Figure I.3 : La liaison Si-O	7
Figure I.4 : Réaction d'hydrosilylation.....	10
Figure I.5 : Formule chimique du PDMS	10
Figure I.6 : DSC réalisée sur du PDMS : après un refroidissement à 50K/min (I) ; après avoir recuit le PDMS juste de la température de cristallisation(II) après un refroidissement à 20K/min (III).....	12
Figure I.7 : Structure des polydiméthysiloxanes	13
Figure I.8 : Champ de rupture mesuré à 25 °C des silicones vieillis à 250 °C sous air	14
Figure I.9 : Traversée Isolateur avec un revêtement silicone	15
Figure I.10 : Disjoncteur et Transformateur avec un revêtement silicone	15
Figure I.11 : Prototype de l'isolation d'une connexion moyenne tension souple	16
Figure I.12 : Prototype d'isolation moyenne tension d'un jeu de barres.....	16
Figure I.13 : Processus de vieillissement des surfaces composites	18
Figure I.14 : Pas de champ extérieur ($p_0=q.a$)	20
Figure I.15 : Présence de champ extérieur ($p_0=q.a$).....	20
Figure I.16 : Condensateur à vide 1	20
Figure I.17 : Circuit équivalent d'une isolation en courant alternatif	21
Figure I.18 : représentation de l'angle de perte	21
Figure I.19 : Pont de Schering	22
Figure I.20 : Influence de température sur le facteur de dissipation $\tan\phi$	23
Figure I.21 : Influence de la température sur le facteur de dissipation (apolaire)	24
Figure I.22 : Influence de la température sur le facteur de dissipation (polaire).....	24
Figure I.23 : La résistance d'isolement.....	25
Figure I.24 : Influence de l'épaisseur sur la résistivité transversale du polymère.....	26
Figure I.25 : Influence de température sur résistivité transversale des matériaux isolants	26
Figure I.26 : Rigidité diélectrique transversal et longitudinale	27
Figure I.27 : Principe de la magnétoscopie	28
Figure I.28 : Principe de CND par rayonnement.....	29
Figure I.29 : Exemple d'un banc d'essai en transmission	30
Figure I.30 : Exemple de banc d'essai par Réflexion	30
Figure II.1 : Structure Moléculaire de la silicone.....	32

Liste des figures

Figure II.2 : Molécule de la silicone.....	32
Figure II.3 : Différents polymères silicone et leurs applications	34
FigureII.4 : Photo de l'étuve.....	36
Figure II.5 : Cheema représentatif de l'échantillon de silicone.....	36
FigureII.6 : Photo du dispositif expérimental des essais de vieillissement électrique du matériau silicone.....	38
Figure II.7 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	40
Figure II.8 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR).....	40
Figure II.9 : Le diffractomètre.....	42
Figure II.10 : Schéma de base d'un MEB.....	44
Figure II.11 : Photo de l'appareillage de l'A.T.G, l'A.T.D et D.S.C.....	46
Figure II.12 : Principe de mesure par Calorimétrie Différentielle (DSC).....	47
Figure II.13 : Machine hydraulique.....	48
Figure II.14 : Machine hydraulique.....	52
Figure II.15 : Photo de l'éprouvette pour essai de traction mécanique	53
Figure II.16 : Photo de l'équipement de mesure de l'hydrophobicité.....	54
Figure II.17 : Image d'un microscope optique	55
Figure II.18 : Formation de l'image (principe optique)	55
Figure II.19 : Schéma d'une goutte d'eau posé verticalement sur la surface du matériau.....	57
Figure II.20 : Image de l'angle de contact.....	57
Figure III.1 : Caractéristique V(It) de la silicone à l'état vierge et traité thermiquement.....	58
Figure III.2 : Caractéristique V(Is) de la silicone a l'état vierge et traité thermiquement	59
Figure III.3 : Tension disruptive en fonction de la distance inter-électrodes de la silicone vieillie électriquement avec et sans traitement thermique	60
Figure III.4 : Cx en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), Vieillie électriquement après traite thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA).....	62
Figure III.5 : tg δ en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA).....	63
Figure III.6 : Permittivité électrique ϵ_r en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA).....	64
Figure III.7 : Indice de perte en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA).....	65

Liste des figures

Figure III.8: Surface de la silicone vierge	66
Figure III.9 : Surface de la silicone vieillie sans traitement thermique.....	66
Figure III.10 : Reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieillie sans traitement thermique	66
Figure III.11 : Silicone vieillie électriquement après traitement thermique	66
Figure III.12 : Reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieillie électriquement après traitement thermique.....	66
Figure III.13 : Microanalyse de l'échantillon de silicone traité thermiquement à t=100 heures et T=100°C.....	68
Figure III.14 : Microanalyse de l'échantillon de silicone vieillie électriquement après traitement thermique à t=100 h et T=100 °C	69
Figure III.15 : Spectre IR des échantillons vierge (Vg), traité thermiquement (HT), vieillie électriquement après traitement de la silicone (EAHT), et vieillie électriquement (EA)	70
Figure III.16: Spectre DRX des échantillons vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA) de la silicone.....	72
Figure III.17 : Spectre DRX des échantillons vierge, vieillie électriquement après traitement thermique et vieillie électriquement de la silicone à $2\theta=12^\circ$	72
Figure III.18 : Spectre DRX des échantillons vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA) de la silicone à $2\theta=22^\circ$	73
Figure III.19.A: Thermogramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons silicone	74
Figure III.19.B: Thermogramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons silicone.....	75
Figure III.19.C: Thermogramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons silicone	75
Figure III.19.D Thermogramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons silicone.....	76
Figure III.20 : Thermogramme de la variation du Taux de perte de masse ATG (%) en fonction de la température de traitement T (C°).....	78
Figure III.21: Thermogramme de la variation de la vitesse de dégradation thermique de la silicone DTG.....	79
Figure III.22 : Thermogramme de la variation du flux de chaleur ATD (%) en fonction de la température de traitement T (C°).....	79
Figure III.23 : Thermogramme de la DSC (MW/mg) en fonction de la variation de la température T°C d'un échantillon vierge	80
Figure III.24 : Thermogramme de la DSC (MW/mg) en fonction de la variation de la température T°C d'un échantillon vieillie électriquement apres traitement thermique	81

Liste des figures

Figure III.25 : Thermogramme de la DSC (MW/mg) en fonction de la variation de la température T ⁰ C d'un échantillon vieilli électriquement	81
Figure III.26 : Résistance à la rupture mécanique du matériau silicone solide F= f(ΔL)	83
Figure III. 27 : Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vierge	85
Figure III. 28 : Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone traité thermiquement à T=100°C et t=100 heures	86
Figure III. 29 : Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement après un traitement thermique à T=100°C et t=100 heures	86
Figure III.30 : Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieille électriquement sans traitement thermique	87



Liste des tableaux



Liste des symboles

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification des matériaux isolants	3
Tableau I. 2 : Principales propriétés physiques des deux élastomères silicones	9
Tableau I.3 : Récapitulatif des principales familles de matériaux isolants haute température commerciaux	14
Tableau III. 1: Résistance transversale et résistivité transversale de la silicone à l'état vierge et traité thermiquement	58
Tableau III. 2 : Résistance superficielle et résistivité superficielle de la silicone à l'état vierge et traitée thermiquement	58
Tableau III. 3 : Rigidité diélectrique longitudinale E_l de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique à 100 °C pendant 100 heures (EAHT) et vieillie électriquement (EA).....	59
Tableau III. 4: Permittivité électrique et indice de perte de la silicone vierge à $U=100V$ et $f=100$ Hz	62
Tableau III. 5: Taux des éléments chimiques dans le mélange de silicone traité thermiquement	67
Tableau III. 6 : Taux des éléments chimiques dans le mélange de silicone vieillie électriquement après traitement thermique	68
Tableau III. 7 : Taux de cristallinité des différents échantillons analysés de Silicone	72
Tableau III. 8 : Tableau récapitulatif des températures et de taux de perte de masse des échantillons silicone Vg, HT, EAHT et EA	75
Tableau III. 9 : Les températures de transition vitreuse T_g , de fusion et taux de cristallinité de la silicone	81
Tableau III. 10 : Tableau récapitulatif des Paramètres de détermination du module de Young de la silicone	82

Liste des symboles

a : Diamètre du matériau (cm)

C : Capacité (pf)

C₀ : Capacité du vide

D : Diamètre (cm)

d : Distance (cm)

E : Champ électrique (v.m⁻¹)

f : Fréquence (Hz)

g : Diamètremoyen (cm)

i: Le courant (A)

m: La masse (Kg)

n: Nombre entier

p : La polarisation

q : Charge relative (c)

q₀ : Charge a vide

R : La résistance (Ω)

S : La surface (cm²)

tgδ : facteur de perte diélectrique

V : La tension (v)

Z : Impédance (Ω)

θ : Angle (°)

δ : Angle de perte (°)

γ : Conductivité (s /m)

π : Constante (3.14)

ρ : La Résistivité (Ω)

λ : Longueur d'onde de rayonnement (μm)

ω : Pulsation

χ : Susceptibilité

ε₀ : permittivité du vide (8.85 .10⁻¹² F/m)

ρ_{ccs} : La résistivité superficielle (Ωm)

ρ_{cct} : la résistivité transversale (Ωm)

ε_r : permittivité relative (F/m)



**Introduction
Générale**

Introduction générale

On appelle matériau toute matière de base utilisée pour réaliser un objet, en vue d'un usage spécifique. La matière est sélectionnée en raison de propriétés particulières telles que la nature chimique, la forme physique qui est traduite, par exemple, par les phases en présence, la granulométrie et la forme des particules ainsi que l'état de surface des différentes matières premières. On distingue ainsi quatre grandes familles de matériaux qu'on différencie par un grand nombre de lois bien connues de la mécanique et qui sont : les matériaux métalliques, matériaux minéraux, les matériaux organiques et les matériaux composites.

Pour diverses raisons liées aux performances intrinsèques des matériaux, à la variabilité des propriétés et selon leur nature, aux évolutions des systèmes eux-mêmes, aux conditions de mise en œuvre, à la recyclabilité et à des considérations économiques et politiques, on s'oriente vers ces matériaux, dans l'électrotechnique comme dans bon nombre d'autres domaines (constructions aéronautique et automobile ou encore le bâtiment). Au sein même des systèmes électriques, les fonctions qu'ils assurent et les contraintes qu'ils doivent endurer en complément de l'isolation électrique sont très variables.

Dans le domaine de génie électrique, les matériaux isolants, et en particulier les matériaux organiques sont de plus en plus utilisés dans le fonctionnement des systèmes électriques, ceci en intégrant des éléments d'isolation électrique entre des parties portées à des potentiels différents ou dans un souci de protection des biens et des personnes. Parmi ces matériaux, les silicones et les composites sont très importants et se substituent de plus en plus à des matériaux purement inorganiques (verre ou porcelaine).

Cependant la durée de vie de ces isolants conditionne celle de l'appareil dans lequel ils sont intégrés. Pour cette raison plusieurs études sont menées sur différents matériaux isolants, en particulier les polymères, pour comprendre leurs comportements à l'échelle microscopique que macroscopique, notamment sous contrainte électrique, thermique et environnementale.

Dans cette étude, nous présentons un état de l'art des matériaux silicones et composites ainsi que leurs différentes familles. Nous nous intéressons dans un premier temps à leurs domaines d'applications dans le domaine du génie électrique et à l'effet de certaines contraintes auxquelles ils sont soumis pendant leurs services, soit les contraintes électriques, thermiques et environnementales à l'exemple de la pollution. Nous nous pencherons aussi sur les mécanismes de vieillissement des matériaux synthétiques, comme il sera question de déterminer les méthodes de diagnostic de l'état du matériau silicone vieilli et traité thermiquement.

Introduction générale

Pour ce faire il sera question de spécifier les facteurs physiques et chimiques qui caractérisent ces matériaux et de décrire les différents techniques et modes d'analyses qui permettent de réaliser cette études, à l'exemple des analyses MEB, FTIR, DRX, ATG/ATD et en particulier les techniques d'analyses par DMA et DSC pour détermination de la température de transition vitreuse à basse température.



Chapitre I
Recherche
bibliographique

I. Les matériaux diélectriques

I.1 Introduction

Les diélectriques existent sous forme solide, liquide et gazeuse. Ils sont capables de stocker l'énergie électrique, puisque ils permettent au champ électrique de les pénétrer. Soumis à une tension alternative, les diélectriques laissent passer un courant dit de "déplacement", ce courant peut être très élevé si la permittivité est grande. [1]

Les isolants ou diélectriques sont caractérisés par leur résistivité très élevée : 10^8 à $10^{16} \Omega \cdot m$, car ils contiennent très peu d'électrons libres. Un isolant est aussi caractérisé par ses propriétés électriques, mécaniques, chimiques et thermiques. Un bon isolant ne devrait pas laisser passer de courant lorsqu'il est soumis à une tension continue, autrement dit, sa résistance en CC doit être infiniment grande. Cependant, en pratique, un courant de fuite très faible circule dans tous les matériaux isolants utilisés en HT continue. Le courant passant à travers un isolant en HT continue est également constant et est appelé courant résiduel. En HT alternative, n'importe quel matériau isolant laisserait passer un courant capacitif. [2]

Les isolants sont utilisés pour assurer diverses fonctions dont les plus courantes sont la séparation électrique entre des conducteurs portés à des potentiels électriques différents afin de diriger l'écoulement du courant dans les conducteurs désirés, la protection des personnes et des équipements, supporter les éléments d'un réseau électrique et les isoler les uns par rapport aux autres et par rapport à la terre, voir même, remplir les fonctions de diélectrique d'un condensateur.

I.2. Différents types d'isolants utilisés en électrotechnique

Les milieux isolants électriques regroupent les milieux solides, liquides et gazeux.

I.2.1. Les isolants solides

Les isolants solides trouvent des applications dans un grand nombre de dispositifs de production, de transport, de distribution et d'utilisation de l'énergie électrique. On les regroupe en deux catégories principales selon leur nature organique ou inorganique.

Les isolants sont classés suivant la température maximale dessous de laquelle ils ont une durée de vie d'une dizaine d'années.

Tableau I.1: Classification des matériaux isolants.

classe	température max. (°C)
Y	90
A	105
E	120
B	130
F	155
H	180
C	>180

I.2.2. Types d'isolants utilisés dans l'industrie électrique

- Isolants naturel comme les minéraux et organiques ;
- Isolant synthétique comme matière plastique élastomère et composite.

I.2.2.1. Les isolants inorganiques

Les principaux isolants inorganiques regroupent :

a- Les céramiques techniques

Elles sont actuellement utilisées pour les isolateurs à haute tension et correspondent à des formules voisines, soit de Al_2O_3 , SiO_2 (porcelaine traditionnelle), soit de Al_2O_3 , $5SiO_2$ (stéatite). L'isolateur, après usinage de son ébauche cylindrique humide (type à capot et tige) ou sèche (type à long fût), est cuit dans un four à une température et pendant une durée convenable. Certaines céramiques à grains très fins sont recommandées pour des isolateurs devant supporter des efforts mécaniques élevés. La céramique est très utilisée pour les matériels HTB des postes électriques.

- Céramiques : argile + quartz + fondants + oxydes métalliques. Utilisées dans les isolateurs de lignes aériennes et d'antennes, les supports d'inductances HF et UHF, les condensateurs HF, les composants piézo-électriques.
- Propriétés: $T_{max} = 200$ a 500 C °; $E \approx 10$ a 20 kV/mm; $\tan\delta = 5.10^{-4}$ à $1, 2.10^{-2}$; $\epsilon_r = 10$ a 3000 .

b- Le verre

Le verre, dans le langage courant, désigne un matériau ou un alliage dur, fragile (cassant) et transparent au rayonnement visible, souvent issu de sable siliceux. Le plus souvent, le verre est constitué d'oxyde de silicium (silice SiO_2) et de fondants (figure I.1).

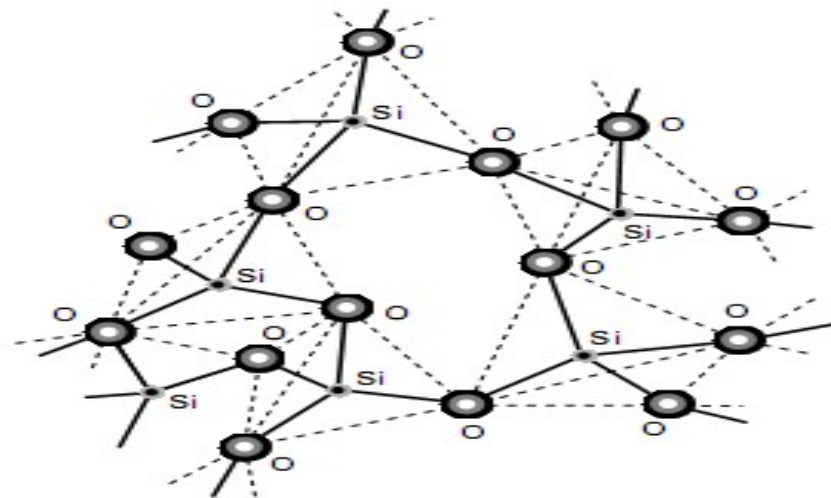


Figure I.1: Verre de silice : représentation schématique de la structure [3].

Les verres sont utilisés dans le domaine de l'électrotechnique et les principales applications sont l'isolement électrique de conducteurs ou d'éléments sous tension dans les réseaux de transport et de distribution d'électricité.

- Verres : sable siliceux + chaux + soude. Utilisés pour les isolateurs. Résistent à la chaleur et aux agents chimiques.
- Propriétés : $T_{\max} = 400$ à 500 °C ; $E \approx 7$ kV/mm ; $\tan\delta = 0,02$ à $0,04$; $\epsilon_r = 7$.

I.2.2.2. Les isolants organiques (polymères)

La catégorie des isolants organiques se subdivise entre matériaux naturels comme les caoutchoucs, paraffines et papier, et synthétiques (polymères et composites).

I.2.2.2.1. Isolants organiques naturels

Les papiers et les cartons restent des matériaux de choix pour l'isolation des transformateurs haute tension et moyenne tension. Le choix de l'imprégnant est important étant donné que c'est de lui que dépendent les caractéristiques de l'isolation au papier. Pour imprégner les papiers isolants, les huiles végétales, la paraffine, les huiles de résine ont cédé rapidement la place aux huiles minérales irremplaçables en haute tension. La figure I.2 présente un condensateur isolé au papier [4].

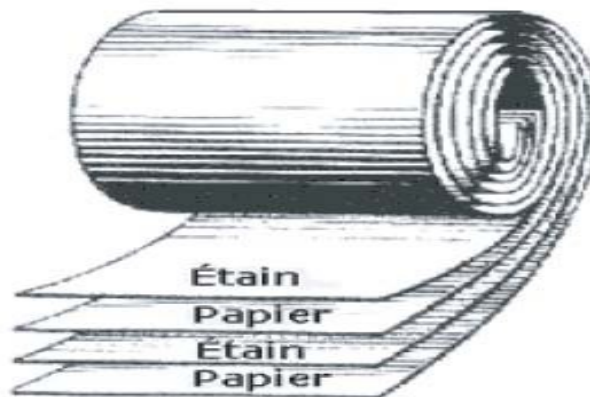


Figure I.2 : Condensateur isolé au papier[3].

- Papiers : cellulose extraite du bois ou de l'alfa. Imprégnés de diélectrique liquide pour éviter l'absorption d'eau, ils sont utilisés dans les transformateurs secs et les condensateurs ;
- Propriétés : $T_{\max} = 105$ °C ; $E \approx 50$ à 80 kV/mm (papier sec) ; 100 kV/mm (papier imprégné d'huile) $\tan\delta = 2.10^{-3}$ à 4.10^{-3} ; $\epsilon_r = 4$ à 6 .

I.2.2.2.2. Les isolants organiques de synthèse des polymères

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Dans ces macromolécules, un motif, le monomère est répété un grand nombre de fois. Un matériau polymère résulte de la polymérisation de la molécule organique de petite

taille. Le degré de polymérisation n correspond au nombre de fois que le monomère est répété. La longueur caractéristique d'une chaîne est d'environ un micron.

Les polymères sont caractérisés par la valeur de leur rigidité diélectrique. On trouve généralement pour les polymères des valeurs de rigidité diélectrique comprises entre : 150 kV/cm et 500 kV/cm. Cette rigidité est influencée par plusieurs paramètres dont les plus importants sont :

- La structure du polymère ;
- Le temps d'exposition à la haute tension ;
- La présence de bulles d'air.

Ils sont aussi caractérisés par :

- Résistivité élevée : $10^8 \leq \rho \leq 10^{17} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$;
- Faibles pertes diélectriques ;
- Propriétés mécaniques inférieures à celles des métaux mais pouvant être améliorées par les procédés de fabrication (charges).

Les matières plastiques utilisées principalement en électrotechnique sont : Bakélite, Epoxydes, PVC, Polyéthylène, Téflon.

I.3. Les élastomères

Les élastomères sont des polymères à caractère amorphe ou cristallin présentant des propriétés remarquables en élasticité. Ils sont thermoplastiques et deviennent thermodurcissables par vulcanisation. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Pour que le matériau de base présente une bonne élasticité il subit une vulcanisation. On introduit dans l'élastomère au cours de la vulcanisation, du soufre, du carbone et différents agents chimiques [5].

I.3.1. Elastomères silicones

Les silicones présentent de nombreuses propriétés : une bonne stabilité thermique (entre -80°C et 250°C), de très bonnes propriétés hydrophobes, une bonne tenue au feu sans dégagement toxique, des propriétés d'anti-adhérence ou au contraire d'adhésion (suivant l'application souhaitée), des propriétés lubrifiantes et adoucissantes, une très grande innocuité et une très bonne inertie chimique. L'attractivité de ces propriétés couplée à la possibilité de disposer de produits silicones sous différentes formes (huiles, résines, élastomères, gels...) a fait que ces polymères se rencontrent dans pratiquement tous les secteurs de l'industrie (médical, bâtiment, imprimerie, agroalimentaire...).

Les élastomères silicones sont déjà largement utilisés dans l'isolation électrique extérieure grâce à la bonne tenue aux contraintes climatiques couplées aux bonnes propriétés hydrophobes

de ces matériaux. Ces matériaux tendent à remplacer de plus en plus les isolateurs en porcelaine ou verre. Ils commencent aujourd'hui à être utilisés dans l'isolation volumique pour des applications haute tension telle que les traversées moyennes et haute tensions et les barres d'alternateur. En s'éloignant du secteur de l'électrotechnique, on va également rencontrer des élastomères silicones dans le packaging de circuits intégrés en microélectronique où ils peuvent être soumis à des champs électriques relativement élevés. Les gels silicones, de leur côté sont également utilisés dans le packaging de modules d'électronique de puissance.

Les dispositifs électriques où ces élastomères interviennent pourraient s'étendre du fait de l'incorporation aujourd'hui de particules nanométriques dans la matrice, ce qui aura pour conséquence d'accroître plus la tenue mécanique qui constitue une des propriétés les plus limitant pour l'utilisation d'élastomères silicones dans certaines applications.

Cependant, certains problèmes sont rencontrés suite à l'utilisation de ces matériaux élastomères silicones, exemple de la perte temporaire d'hydrophobicité des silicones sous l'effet de la contraintes électriques (décharges couronnes de longues durées) [6], climatiques (pluie, brouillard salin...). Plusieurs mécanismes pour expliquer que cette perte d'hydrophobicité n'est que temporaire ont été énoncés, le plus probable semble être celui de la diffusion d'espèces de faible masse moléculaire depuis le volume vers la surface du matériau [7]. L'inconvénient majeur des élastomères silicones reste leur coût généralement plus élevé que bon nombre d'autres polymères utilisés pour les mêmes applications.

Les silicones (ou polyorganosiloxanes) ont une structure chimique basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène tel que c'est représenté sur la figure I.3 c'est par la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques.

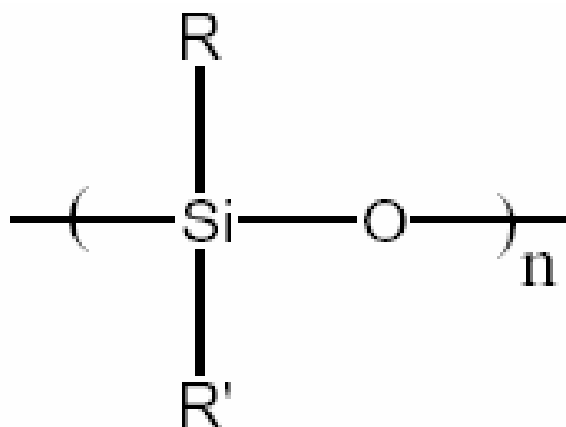


Figure I.3 : La liaison Si-O [5].

I.3.2. La famille des élastomères silicones

Ces matériaux, dont la terminologie résulte de la combinaison entre les mots élastique et polymère), sont formulés à partir de chaînes linéaires réactives auxquelles sont ajoutés un agent réticulant et des charges minérales telles que la silice, conférant au matériau de bonnes propriétés mécaniques telles que l'élasticité, l'amortissement, la résistance au déchirement.

Les élastomères silicones sont généralement à base de PDMS (polydiméthylsiloxane), ils se distinguent par leur relative élasticité et par leur système de réticulation, permettant un compromis entre dureté (minimale) et tenue en température (jusqu'à 300 °C).

Les propriétés générales des élastomères silicones, comme celles des PDMS, présentent les avantages suivants : [8].

- Une décroissance faible de leurs propriétés mécaniques avec la température.
- Un large domaine de température d'utilisation (– 50 à + 220 °C) et une température de transition vitreuse basse (150K ou -123°C). Dans ce domaine de température d'utilisation, compte tenu de l'absence de changement d'état, les silicones manifestent une évolution très faible de leurs principales propriétés physiques (propriétés rhéologiques, propriétés diélectriques, capacité thermique...).
- Une bonne stabilité au vieillissement thermique qui résulte de leur inertie chimique, de leur stabilité thermo- et photo-oxydative, mais également de l'absence de doubles liaisons résiduelles après réticulation.

Le tableau II.2 résume les principales propriétés physiques de deux exemples d'élastomères silicones, à la température ambiante. Les fiches techniques sont fournies en annexe A. Les principales propriétés se résument par une tenue en température maximale (275 °C) en continu supérieure à celle des gels silicones, une faible dureté, une viscosité très faible des produits de base, leur non-corrosivité, l'absence de sous-produits (permettant une grande épaisseur), et la possibilité d'approvisionnement. Leur comportement mécanique, leur caractère plus ou moins amortissant, et leur facilité de mise en œuvre apparaissent a priori compatibles. De plus, d'un point de vue électrique, ils présentent une constante diélectrique faible (3,1 pour le Qsil 556 et 2,9 pour le Qsil 550 SB), de faibles pertes diélectriques $(3.10)^{-3}$, une grande résistivité de volume ($\geq 10^{14}$.cm). Il est important de noter que toutes ces grandeurs sont données à 25°C.

Tableau I.2: Principales propriétés physiques des deux élastomères silicones à 25°C.

	Stabilités Thermique		Propriétés électriques			Propriétés mécaniques			
	Température (°C)		ρ (Ω .cm)	E_{br} (kV/m)	Fréquence (kHz)	CTE volumique (ppm/°C)	CTE Linéaire (ppm /°C)	Viscosité (P_{se})	Dureté (Shore A)
	T_{min} °C	T_{ma}^0 C							
Qsil ₅₅₆	-50	275	10^{14}	17,5	3,1	700	233	17	46
Qsil _{550SB}	-50	275	$2,6 \cdot 10^{14}$	17,5	2,9	700	233	40	55

I.3.2.1. Elastomère vulcanisable à froid bi – composant (RTV: Room Temperature Vulcanisation)

Les deux élastomères (Qsil 556 et Qsil_{550SB}) sont des bicomposants. Généralement, le composant A (composant de base) contient les chaînes Si-Vi (Vinylpolydiméthylsiloxane), les chaînes Si-H (Hydrogène-polydiméthylsiloxane) et les charges de silice; le composant B (le catalyseur) contient le catalyseur et le ralentisseur. Ces élastomères sont des RTV, vulcanisables à froid formulés à partir d'huiles réactives de degré de polymérisation variable [9].

La réticulation est réalisée à partir du mélange des deux composants A et B en proportions identiques à température ambiante.

Ces deux matériaux élastomères sont réticulés par hydrosilylation (entre un groupe vinyl et un groupe silane Si-H sous l'effet d'un catalyseur (dérivé de platine)). Cette réaction d'addition se produit à la température ambiante et ne donne pas de sous-produits secondaires volatiles. La vitesse de réticulation peut être largement augmentée par l'ajout des accélérateurs ou l'augmentation de la température.

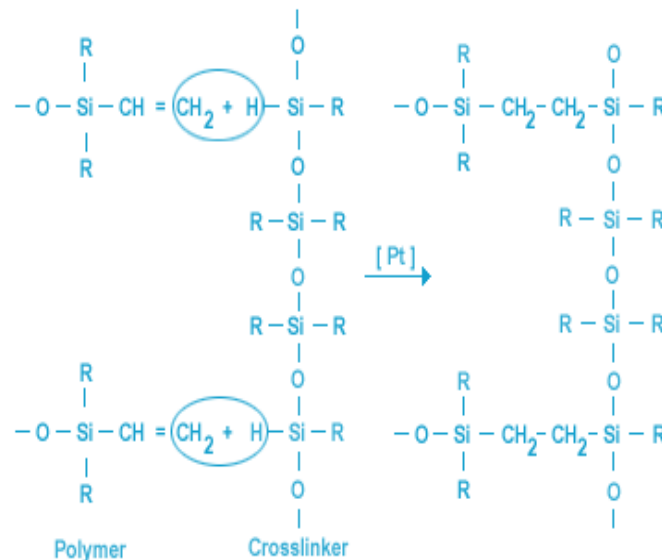


Figure I.4 : Réaction d'hydrosilylation.

I.3.2.2. Origine structurale des propriétés du PDMS

Les silicones ont une structure chimique basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène. C'est par la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques. Cette liaison est à l'origine de leur nom : silicones, contraction de silicone cétones, par analogie avec les cétones.

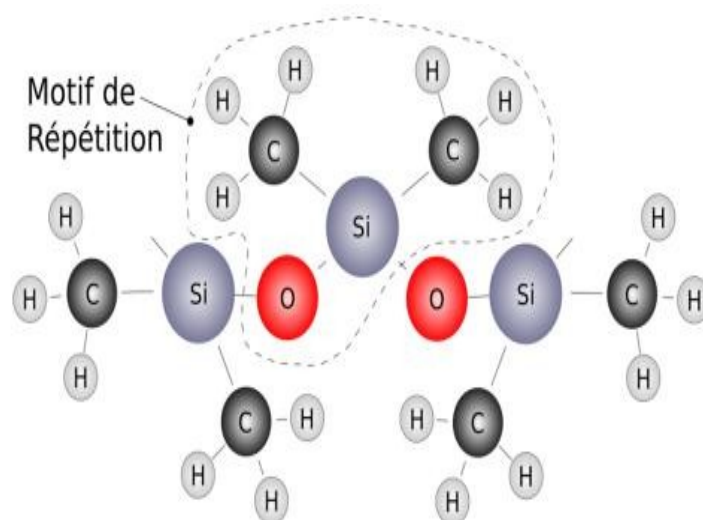


Figure I.5: Formule chimique du PDMS.

➤ La liaison Si-O

Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l'oxygène pour former le squelette de la macromolécule sont exceptionnellement stables. La formule générale du Poly (DiMethyl Siloxane) est donnée par $R - [Si(CH_3)_2 - O] - Si(CH_3)_2 - O - R$. Le caractère électro-négatif de l'oxygène rend la liaison du groupement Si-O polaire.

Comme conséquence l'énergie de liaison du groupement Si-O (107 Kcal/mol) est plus forte que celle des groupements habituellement rencontrés dans d'autres molécules organiques. Cette énergie de liaison Si-O importante a pour conséquence :

- ✓ une bonne résistance à la température et au vieillissement naturel. La stabilité thermo-oxydative du squelette des silicones est bien supérieure à celle des molécules organiques classiques. Grâce à cela, les silicones sont utilisées dans des gammes de températures plus importantes que les polymères organiques ;
- ✓ une bonne résistance aux agents chimiques. En l'absence de catalyseurs acides ou basiques la stabilité à l'hydrolyse des silicones est très bonne. Elle explique en particulier leur utilisation médicale et paramédicale dans les milieux physiologiques, ainsi que leur emploi dans la fabrication des emballages alimentaires et en cosmétique ;
- ✓ une forte sensibilité aux électro-donneurs/accepteurs. Son importante perméabilité aux gaz rend le PDMS intéressant dans son utilisation comme membrane.[10]

➤ La liaison -Si(CH₃)₂-O-

Les groupements méthyle (CH₃), distribués le long du squelette siloxane entourent et protègent les liaisons Si-O de toute association avec des molécules voisines. Ces groupements apolaires et hydrophobes confèrent à la chaîne PDMS les caractéristiques spécifiques suivantes :

- ✓ une faible interaction moléculaire entre chaînes. L'absence de cohésion intermoléculaire explique la fluidité du PDMS et sa facilité d'étalement malgré sa masse moléculaire élevée. Cette propriété est intéressante pour des applications comme lubrifiant. Une autre application, dans le domaine de la microélectronique est l'élaboration de films minces par *spin coating*[11]. Récemment le PDMS a été utilisé dans le domaine de la nanoélectronique pour créer des motifs sur des substrats par la méthode de *nano imprint* ;[12]
- ✓ une hydrophobie et une incompatibilité en milieu aqueux. Dans les applications hautes tensions ces propriétés s'avèrent très intéressantes. D'une part les gouttes d'eau en cas de pluie ne s'étalent pas sur la surface des matériaux isolants, d'autre part les graisses généralement utilisées pour le démoulage des pièces isolantes ne sont presque pas adsorbées à la surface des silicones ;
- ✓ une lipophobe et une incompatibilité en milieu organique. Ainsi on retrouve ces matériaux comme agents de démoulage ou dans le revêtement pour la protection des surfaces autocollantes.

I.3.2.3. Le PDMS : Une chaîne moléculaire très flexible

La grande flexibilité des chaînes moléculaire du PDMS est due en grande partie à l'important angle de valence de la liaison Si-O-Si (143 °), à une distance interatomique élevée (0,163nm) et aux faibles interactions intermoléculaires .Cela a pour conséquence:

- ✓ un important comportement élastique du PDMS ;
- ✓ une température de transition vitreuse particulièrement faible ;
- ✓ des propriétés (électriques, viscosité, capacité thermique, etc) qui évoluent faiblement avec la température dans une très large gamme de température ;
- ✓ une orientation préférentielle des groupes méthyle à l'opposé de la surface de contact (origine de son caractère hydrophobe).

I.3.2.4. Comportement thermique

Le thermogramme généralement obtenu en calorimétrie différentielle sur un PDMS permet d'identifier clairement:

- ✓ une transition vitreuse T_g de l'ordre de 150 K (-123°C).
- ✓ un pic exothermique autour de 183 K (-90 °C) attribué au début de la cristallisation du PDMS.
- ✓ deux pics endothermiques autour de 227 K (-46 °C) associés à la fusion des deux formes cristallines qui sont apparues pendant la phase de cristallisation.
- ✓ Pour des températures supérieures à 227 K (-46 °C), le PDMS est un donc polymère amorphe.

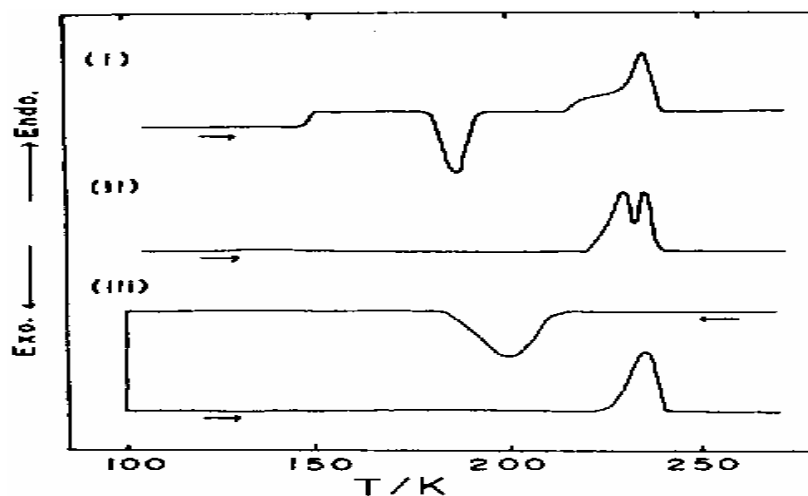


Figure I.6: DSC réalisée sur du PDMS : après un refroidissement à 50K/min (I) ; après avoir recuit le PDMS juste au-dessus de la température de cristallisation (II) ; après un refroidissement à 20K/min (III). [9]

Suivant l'histoire thermique subie par le PDMS lorsqu'on le refroidit, il peut se cristalliser facilement.[13]a montré que, partant de la température ambiante, lorsqu'on refroidit un PDMS de poids moléculaire très élevé ($8,3 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$) jusqu'à 100 K avec un taux de 50 K.min^{-1} , le matériau reste en état amorphe. La même expérience réalisée avec un taux de 20

$\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ a permis de mettre en évidence la formation de cristallites vers 200 K. Un recuit réalisé à une température légèrement supérieure à la température de cristallisation a montré que le PDMS était cristallisé au maximum.

I.3.2.5.Particularité des gels silicones: leur très grande flexibilité

Les gels silicones sont des fluides faiblement réticulés de poly (diméthyl siloxane) linéaire (ou PDMS), dont la formule chimique est présentée sur la Figure I.7 La réticulation des gels est réalisée par les méthylchlorosilanes de motif T ou par une réaction chimique entre un groupe Si-vinyle avec de l'hydrogène des différentes chaînes de siloxane.

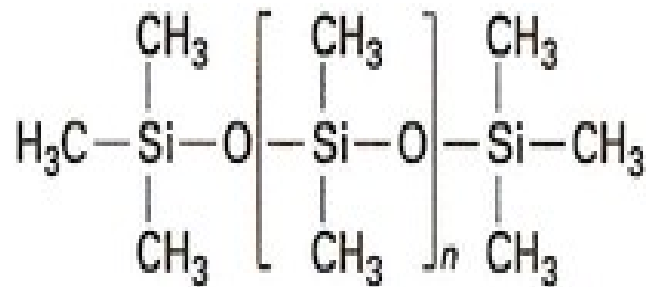


Figure I.7 : Structure des polydimethylsiloxanes. [14]

Les gels silicones combinent les avantages des propriétés chimiques des élastomères silicones avec les propriétés physiques typiques des gels. Ils sont semblables aux élastomères du fait qu'ils sont solides et réticulés. Ce réseau réticulé forme un cadre qui maintient la phase liquide et empêche son écoulement. Les gels mous peuvent contenir jusqu'à 90% de fluide. Le fluide est typiquement de l'huile silicone qui est compatible avec le réseau réticulé. La concentration élevée du fluide rend le gel mou et flexible.

D'autres caractéristiques de ces gels, communes à celles des élastomères silicones, seront évoquées dans un paragraphe ultérieur consacré aux généralités sur la famille des élastomères silicones.

Peu d'études ont été publiées à l'heure actuelle sur le vieillissement des gels silicone à haute température. Elles montrent une dégradation relativement rapide des gels silicones vieillis à 250 °C sous air. La Figure I.8 présente le champ de rupture mesuré à 25 °C de gels silicones vieillis à 250 °C sous air [14].

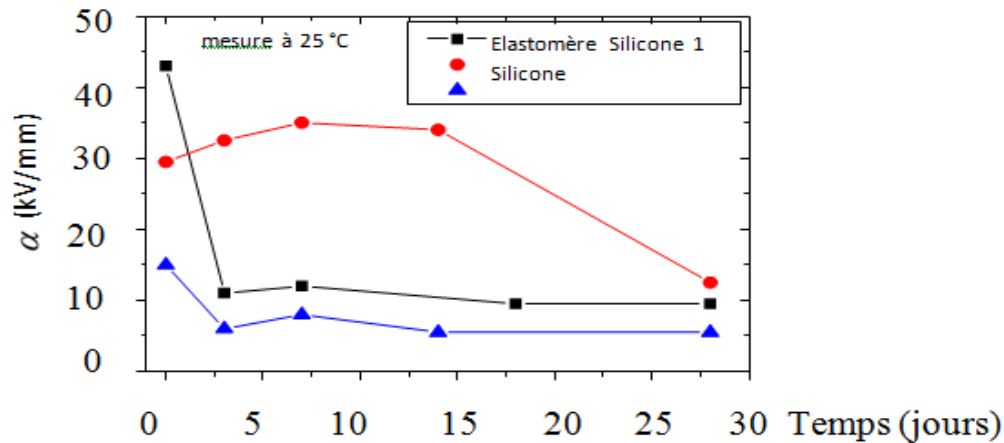


Figure I.8 : Champ de rupture mesuré à 25 °C des gels silicones vieillissants à 250 °C sous air.[14]

Le tableau II.3 rappelle ces cinq familles de matériaux isolants haute température, ainsi que la gamme de température maximale d'usage continu et la dureté du produit fini correspondantes.

Tableau I.3: Récapitulatif des principales familles de matériaux isolants haute température commerciaux.

<i>Matériaux</i>	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Dureté
<i>Elastomères silicones</i>	260 °C - 300 °C	Shore -A
<i>Epoxy</i>	275 °C - 350 °C	Shore -D
<i>Polymères</i>	300 °C - 400 °C	
<i>Verres</i>	> 400 °C	
<i>Céramiques (pâtes organo-céramique)</i>	1500 °C	

I.4. Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique

Les silicones sont des polymères utilisés dans de nombreuses applications de l'industrie du fait de leurs propriétés d'étanchéité, d'anti-adhérence, de lubrification, de moulage.

I.4.1. Isolation surfacique

Grâce à une excellente hydrophobicité à la surface, grâce à un retour d'hydrophobicité à la suite de décharges couronnes qui occasionnent un comportement hydrophile, du fait de leur

faible poids et de leur flexibilité, les élastomères silicones sont largement utilisés dans l'isolation extérieure depuis une dizaine d'années.

Les Figure I.10 et I.11 présentent quelques exemples d'utilisation de l'élastomère silicone pour l'isolation électrique haute tension. On les trouve dans des isolateurs et des traversées (Figure I.9) mais également dans des disjoncteurs et des transformateurs de mesure (Figure I.10)

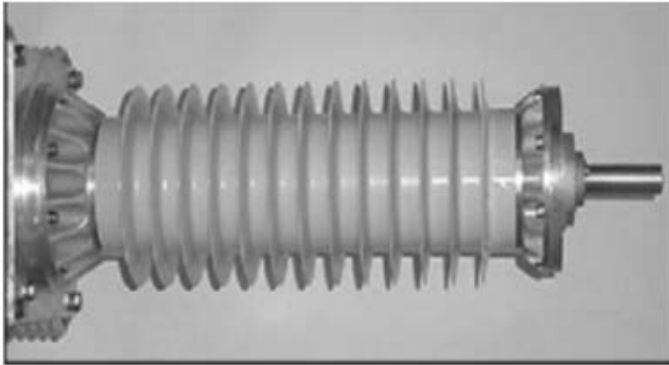


Figure I.9 : Traversée Isolateur avec un revêtement silicone.

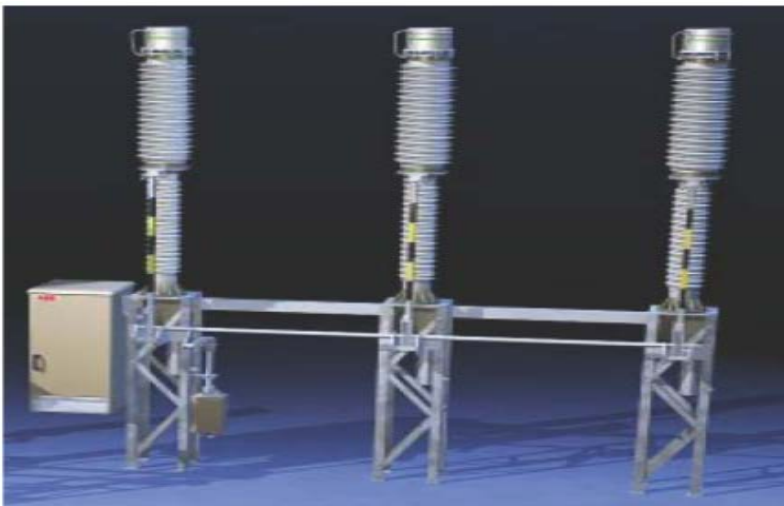


Figure I.10 : Disjoncteur et Transformateur avec un revêtement silicone.

Comme on l'a déjà évoqué, le point faible de ces matériaux est leur faible dureté, ce qui fait que certaines applications où les contraintes mécaniques doivent être fortes leur sont interdites.

Dans ce cas, il est souvent utilisé comme revêtement (coating) de céramiques qui, elles, peuvent supporter les contraintes mécaniques. Quand les contraintes mécaniques ne sont pas trop importantes (ce qui correspond généralement aux dispositifs à moyenne et basse tension), on peut utiliser entièrement l'élastomère silicone comme le montre la figure I.10.

I.4.2. Isolation volumique

Ces dernières années, on a pu constater que les élastomères silicones étaient de plus en plus utilisés dans l'isolation volumique moyenne et haute tension comme par exemple dans les câbles

ou les terminaisons des câbles et les barres d'alternateurs qui doivent résister aux températures élevées. Cependant, les contraintes mécaniques limitent souvent la tension à 6 kilovolts pour les générateurs et les câbles moyenne tension.

Les figures I.11 et I.12 présentent quelques prototypes et produits d'élastomères silicones conçus par Schneider Electric utilisés dans l'isolation volumique moyenne tension. Ils sont utilisés comme isolants dans des jeux de barres à moyenne tension (Figure I.11) ou des connexions souples.



Figure I.11 : Prototype d'isolation moyenne tension d'un jeu de barres.



Figure I.12 : Prototype de l'isolation d'une connexion moyenne tension souple.

I.5. Mécanisme de vieillissement des polymères

Le vieillissement est caractérisé surtout par une dégradation des propriétés électriques, mécaniques ou chimiques (par exemple: augmentation des pertes diélectriques, diminution de la résistivité ou de l'hydrophobicité). Très souvent, différentes réactions apparaissent simultanément et influent mutuellement l'une sur l'autre [15]. Ces réactions déterminent ainsi l'état final du matériau composite. On distingue plusieurs types de vieillissement dont les principaux sont :

I.5.1. Vieillessement thermique

Le vieillissement thermique dépend de la structure du diélectrique. La dégradation du matériau est activée par la présence d'oxygène. Les principaux processus de vieillissement thermique sont:

- la rupture des chaînes multimoléculaires, accompagnée par une dégradation des propriétés électriques et mécaniques.
- le dégagement de gaz à faible poids moléculaire.
- l'oxydation conduisant à l'apparition d'acides carboxyliques.

I.5.2. Vieillessement électrochimique

Le processus de vieillissement électrochimique a lieu surtout sous l'action d'une tension continue et alternative de longue durée d'application, Le courant de fuite circulant à travers le diélectrique a un caractère électrolytique, lié au transfert d'ions. Lors du processus de vieillissement électrochimique, la température du diélectrique augmente.

Cette augmentation engendre non seulement une augmentation de la conductivité du matériau mais aussi une activation des réactions chimiques qui sont la cause du vieillissement.[15]

I.5.3. Vieillessement électrique

Le vieillissement électrique est caractérisé par une dégradation des propriétés diélectriques du matériau, sous l'action prolongée d'une contrainte électrique (champ électrique) relativement élevée. Il est caractérisé par l'augmentation des pertes diélectriques et une diminution de la résistivité transversale du matériau.

La dégradation est particulièrement accentuée par la présence d'impuretés de différentes natures, plus particulièrement des vacuoles de gaz au sein du diélectrique ou des particules à la surface du diélectrique. Ces impuretés sont en général le siège de décharges partielles qui peuvent engendrer, après un temps relativement long, l'érosion du matériau et finalement la rupture diélectrique.

Le processus de vieillissement des matériaux composites peut être divisé en trois périodes : le vieillissement à court terme, long terme et la phase transitoire (phase de cheminement).

La figure I.13 présente un modèle du processus de vieillissement d'une surface composite sous contraintes environnementale et électrique.

I.5.3.1. La phase de vieillissement à court terme

L'hydrophobicité de la surface polymérique est encore élevée à ce stade. On note une résistance élevée de la surface mais il est possible d'enregistrer des décharges électriques.

Ceci est dû au fait que sous l'action du champ électrique, les gouttes se déforment, coalescent et deviennent de plus en plus volumineuses pour former ponctuellement un film d'eau par lequel peut s'écouler un courant électrique.

I.5.3.2. La phase transitoire

Cette phase est caractérisée par des augmentations fréquentes de la résistance de surface dues à des ruptures instantanées du film d'eau. La dégradation des propriétés de surface se poursuit lors de cette phase.

I.5.3.3. Phase de vieillissement à long termes

Au cours de cette période, les dégradations des propriétés de surface du matériau s'accroissent, le film d'eau en surface devient permanent, large et stable. [16].

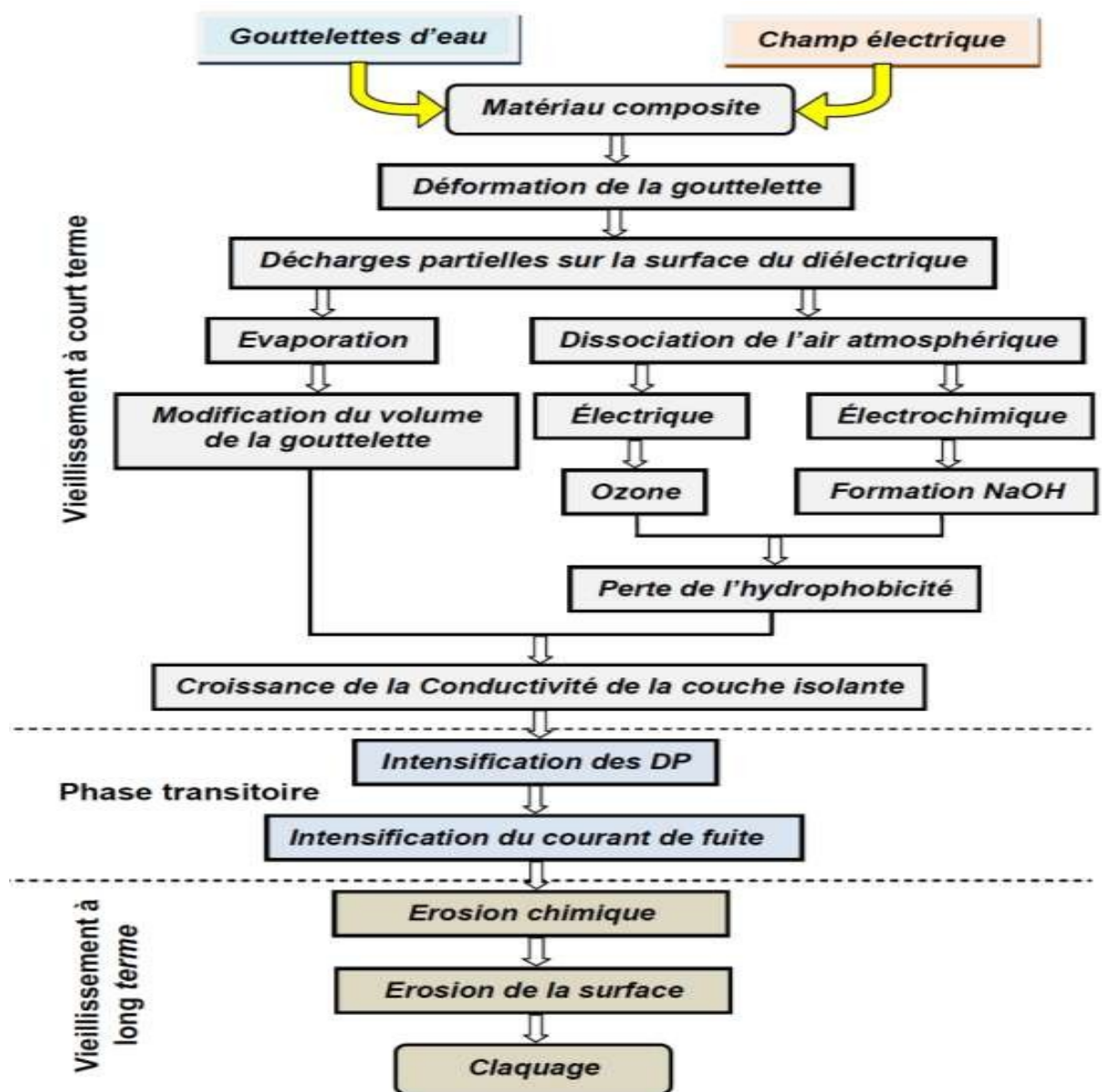


Figure I.13 : Processus de vieillissement des surfaces composites.[16].

I.5.4. Les facteurs d'accélération de vieillissement des polymères**I.5.4.1. Les rayonnements ultraviolets**

Les isolateurs polymériques installés à l'extérieur subissent l'effet du rayonnement ultraviolet provenant du soleil. Ces rayonnements ultraviolets peuvent jouer un rôle notable dans le vieillissement.

Dans une étude portant sur le rôle des rayonnements ultraviolets dans la dégradation des surfaces d'isolateurs en résine époxy, Dureraït-Ollier [17] a mis en évidence leur effet sur l'augmentation de la conductivité de surface par la mesure du potentiel de surface, Cette augmentation de la conductivité est due à une diminution du caractère hydrophobe, facilitant la formation d'une couche d'eau en surface par laquelle s'écoule le courant de fuite, Ils ont montré aussi un changement de coloration des matériaux.

I.5.4.2. La température

Des travaux réalisés par N. Fujioka et al. [18] ainsi que par J. Ryenders et al. [19] sur des silicones ont montré que l'augmentation de la température des tests accélérât le vieillissement des matériaux. Cette accélération du vieillissement peut provenir de la perte précoce du caractère hydrophobe suite à une diffusion plus rapide des molécules de faible poids moléculaire à l'origine des bonnes performances d'hydrophobicité de ces matériaux vers la surface, ou à une fragmentation des chaînes pouvant aussi contribuer à une perte du caractère hydrophobe.

I.5.4.3. Les charges minérales

L'incorporation d'une charge dans un polymère peut modifier un nombre important de propriétés de ce dernier telles que : la résistance au déchirement et à la rupture, la dureté, le coût.

I.6. Caractérisation électrique des diélectriques**I.6.1. Permittivité relative et pertes diélectriques**

La permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ appliqué.[17].Au niveau microscopique, la permittivité d'un matériau est liée à la polarisation sous l'action d'un champ électrique externe des molécules ou atomes constituant le matériau[20].

A l'échelle atomique en l'absence d'un champ électrique, le moment électrique est nul car la somme algébrique des charges dans toutes les molécules dans un volume donné est nulle, du fait que les centres de gravité des charges positives et négatives coïncident. Lors de l'application d'un champ électrique, les centres de gravité ne coïncident plus et les particules (atomes et molécules) sont alignées.

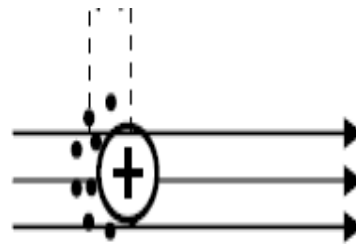


Figure I.14 : Pas de champ extérieur

Figure I.15: Présence de champ extérieur ($p_0=q.a$).

La permittivité d'un matériau est une grandeur tensorielle (la réponse du matériau peut dépendre de l'orientation des axes cristallographiques du matériau), qui se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes.

Elle est généralement *complexe*, la partie *imaginaire* étant liée au phénomène d'absorption ou d'émission du champ électromagnétique par le matériau.

Dans un milieu diélectrique réel, il existe toujours à basses fréquences une faible conductivité liée à différents mécanismes microscopiques (défauts notamment). On parle alors de *pertes diélectriques*. On peut tenir compte de ces pertes en définissant une permittivité complexe :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'[\omega] - j\epsilon''(\omega)..... (I.1)$$

Ces pertes sont souvent très faibles. La partie imaginaire est donc très petite devant la partie réelle. On parle alors parfois d'*angle de perte*, exprimé en pour cents et défini par :

$$\delta \approx tg(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} (I.2)$$

Cette appellation s'explique par le fait que cet angle δ est l'angle formé par les vecteurs champs électriques et déplacement électriques dans le plan complexe.

La permittivité d'un milieu peut aussi être exprimée par une quantité adimensionnelle :

La permittivité relative ou « constante diélectrique », normalisée par rapport à un milieu de référence :

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r (I.3)$$

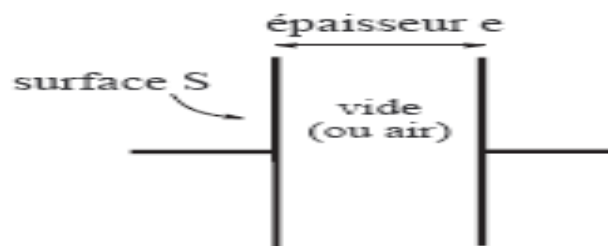


Figure I.16: Condensateur à vide [17]

Avec :

- ✓ ϵ : la permittivité ;
- ✓ ϵ_0 : la permittivité d'un milieu de référence (du vide) ;
- ✓ ϵ_r : la permittivité relative.

Le vide est choisi comme milieu de référence, car il est linéaire, homogène, isotropique, et avec réponse instantanée, et avec ces propriétés, la permittivité du vide devient une constante ;

Soit un condensateur plan à vide (ou à air), de capacité C_0 égale à :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \dots \dots (I.4)$$

Où $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ est la permittivité absolue du vide (ou del'air).

Si le même condensateur est rempli par un isolant, sa capacité devient :

$$C = \epsilon_r \cdot C_0 = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e} \dots \dots (I.5)$$

La permittivité relative est définie par le rapport :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{C}{\epsilon_0 \frac{S}{e}} \dots \dots (I.6)$$

Pour tous les milieux isolants autres que le vide, $\epsilon_r > 1$.

Une isolation électrique en courant alternatif peut être représentée par un circuit équivalent à constante localisées RC. Placé entre deux conducteurs, Un isolant peut être modélisé de manière simplifiée par le circuit équivalent suivant :

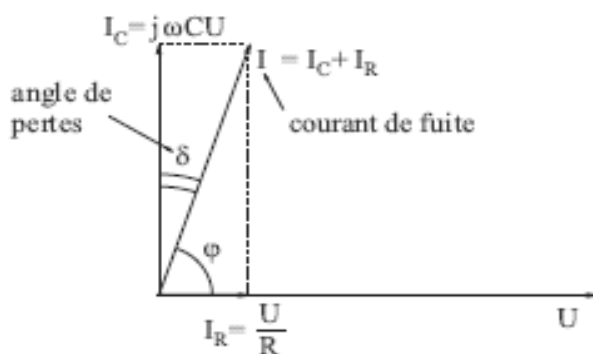


Figure I.17 : Circuit équivalent d'une isolation en courant alternatif.

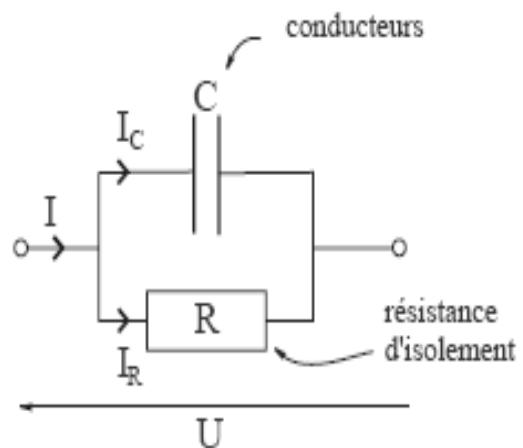


Figure I.18 : Représentation de l'angle de pertes en courant alternatif.

C : représente la capacité entre les deux conducteurs et la résistance R : est la résistance d'isolement de l'isolant, elle est toujours $\geq 10^{12} \Omega$.

L'angle de pertes δ est défini comme étant l'angle complémentaire du déphasage entre la tension U entre les conducteurs et le courant de fuite I traversant l'isolant [16]:

$$tg(\delta) = \frac{C.U.W}{\frac{U}{R}} = R.C.W \dots (I.7) ; \text{cas série}$$

$$tg(\delta) = \frac{1}{R.C.W} \dots (I.8); \text{cas parallèle}$$

La valeur $\tan\delta$ est appelée facteur de dissipation diélectrique qui caractérise la qualité d'un isolant.

- Bon isolant résistance d'isolement R élevée $\tan\delta$ faible;
- Mauvais isolant faible $\tan\delta$ élevé.

En pratique, le facteur de dissipation $\tan\delta$ varie entre 10^{-2} et 10^{-4} .

I.6.1.1. Méthodes électriques de mesures de C_x et $\tan\phi$

On peut subdiviser les méthodes utilisables dans la gamme de fréquences de quelque centième d'hertz à la centaine de mégahertz, on a trois familles principales :

- Méthodes des ponts : Utiliser dans la gamme de fréquence les plus basse (0.01hz à 10Mhz)
- Les méthodes de résonances : utilisé aux fréquences les plus élevées
- Les méthodes de mesure de phase et d'atténuation utilisable dans toutes les gammes de fréquence mais avec une précision plus faible que celle des deux familles de méthodes.

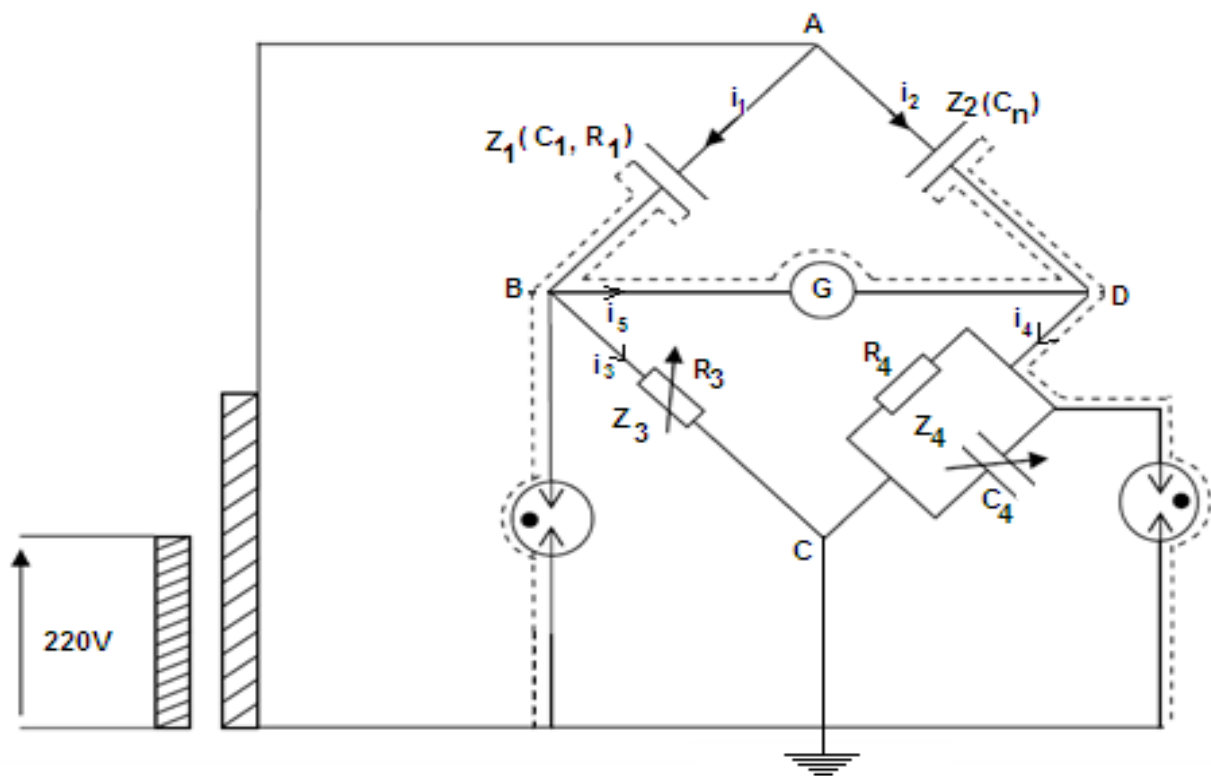


Figure I.19: Pont de Schering.

Deux principaux type de pont sont utilisé les ponts de types SHERING dans lequel deux bras sont capacitifs (l'un d'eux est constitué par le condensateur éprouvette les deux autres étant résistants.

Ce pont est caractérisé par le fait que l'impédance Z_1, Z_2 est très grande devant Z_3, Z_4 de telle sorte que $U_3 (U_4)$ est très petit. Les points B et D sont presque aux même potentiel aux point C (C au même potentiel que la terre) le pont de SHERING permet de comparer un diélectrique de capacité C_x et de perte $\tan \varphi$ à un condensateur étalon C_n d'épaisseur de perte électriques R_3 et sont variable R_4 est constant.

I.6.1.2. Influence de divers paramètres sur la perméabilité complexe

a) Influence de la température et de la fréquence sur perméabilité et le facteur de dissipation $\tan \varphi$

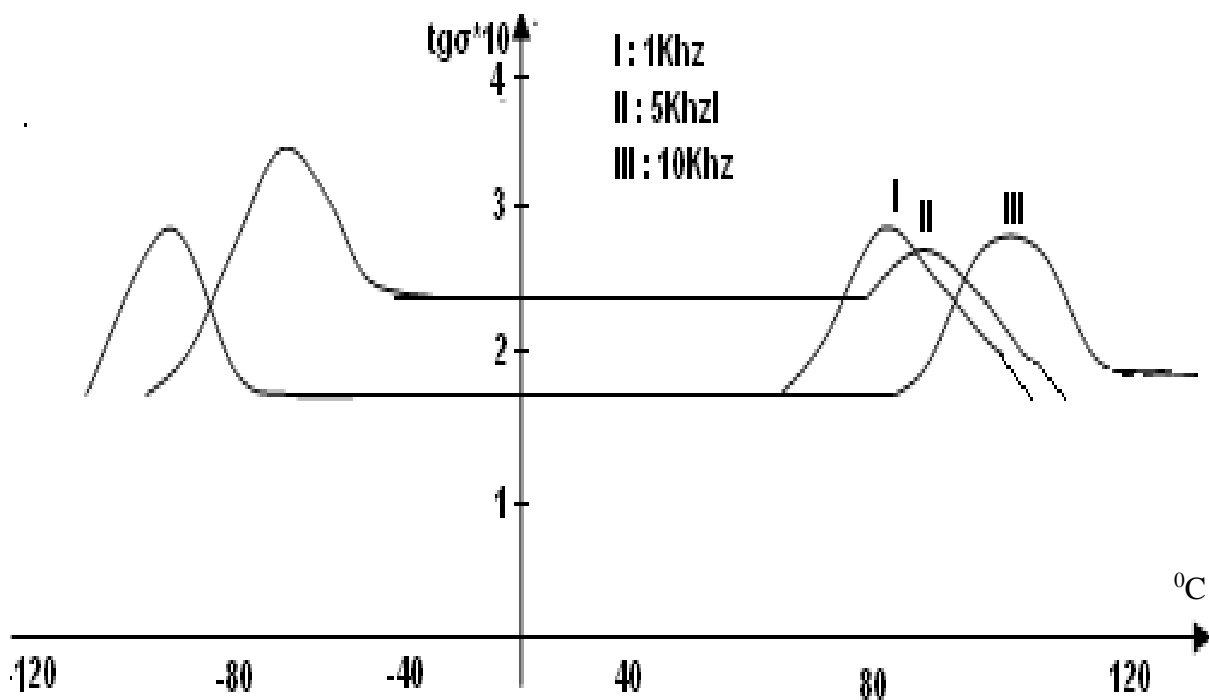


Figure I.20 : Influence de température sur le facteur de dissipation $\tan \varphi$.

On peut diviser les matériaux isolant en deux classes selon l'évolution de leur permittivité complexe en fonction de la température et de la fréquence, l'une comprend les matériaux polaire et l'autre les matériaux apolaire, cette subdivision est relié à la présence ou l'absence dans la molécules poly atomiques de dissymétrie d'ordre électriques. Le figure suivante donne l'allure des facteurs de dissipation en fonction de la température et de fréquence du polyéthylène (matériau apolaire) ce facteur varie très peu en fonction de la fréquence, les bandes d'absorption de très faible amplitude ne sont pas imputable au matériau lui-même mais à la présence de résidu

de fabrication. Les matériaux polaires (figure I.21-22) présentent en fonction de la température ou de la fréquence, une ou plusieurs bandes d'absorption dipolaire, caractérisé par le passage du facteur de dissipation diélectrique par une valeur maximale ainsi que par une variation concomitante assez rapide de la permittivité.

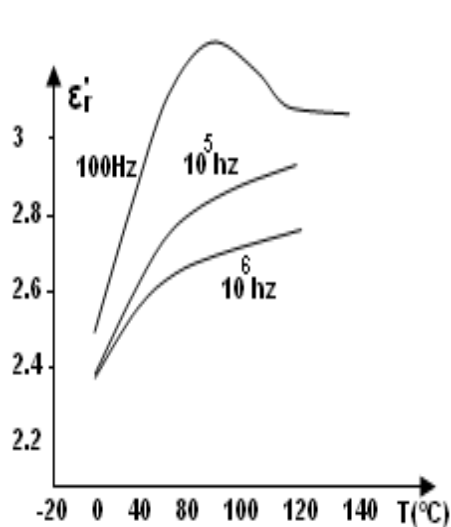


Figure I.21 : Influence de la température sur le le facteur de dissipation (apolaire).

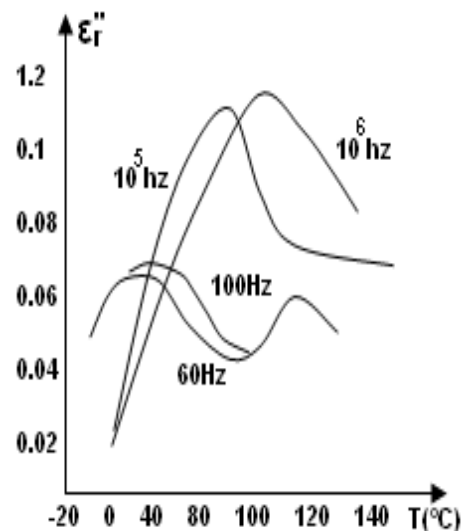


Figure I.22 : Influence de la température sur le Facteur de dissipation (polaire).

I.6.2. La résistance et résistivité électrique

I.6.2.1. La résistance et la résistivité transversale

La résistance transversale ou volumique est déterminé en appliquant un champ électrique perpendiculaire a la surface d'une éprouvette (échantillon) et en mesurons le courant transversal ou volumique (I_v) qui résulte de l'application de ce champ elle est relative à la propriété interne du matériau (ne dépend pas de l'extérieur).

La résistivité transversale d'un isolant est définie comme celle d'un conducteur par la relation :

$$\rho = R \cdot S / e \dots (I.9)$$

Avec :

R : rapport de la tension appliqué pour une éprouvette d'épaisseur « e » par le courant qui circule à travers l'isolants entre les électrodes de surfaces « S ».

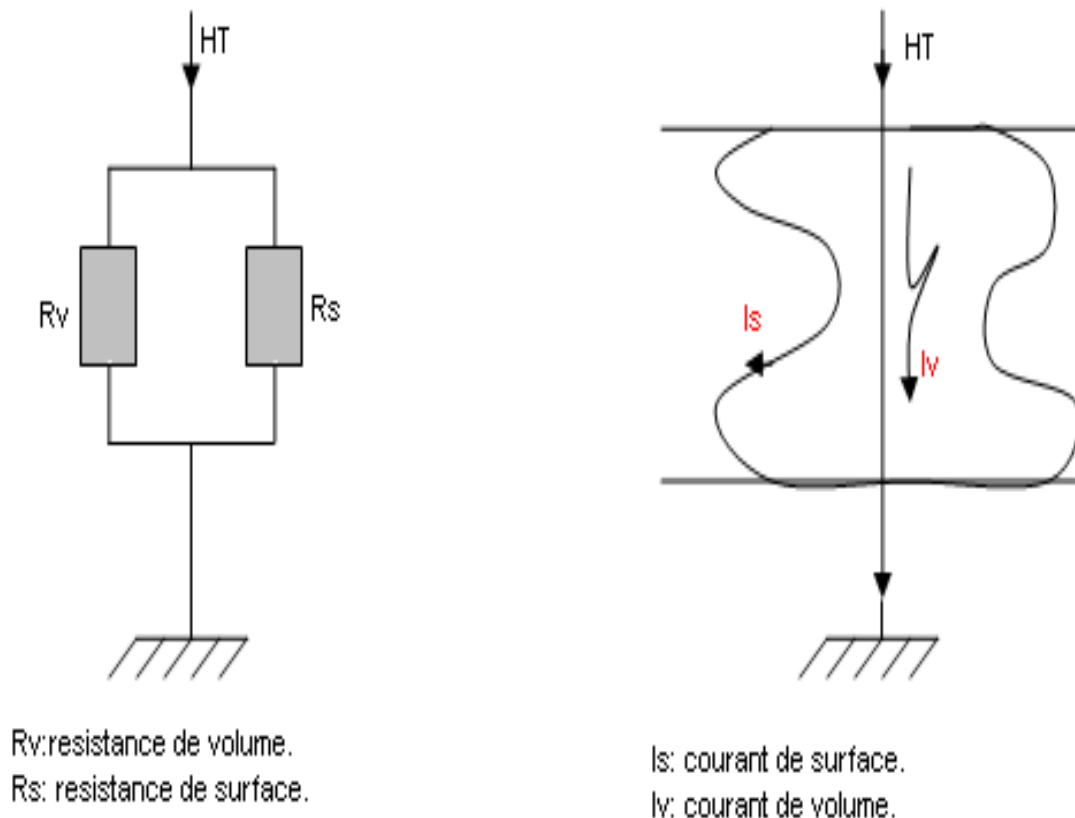
I.6.2.2. La résistance et la résistivité superficielle

La résistance superficielle est la caution de la tension continue appliquée entre les deux électrodes disposées à la surface de l'isolant et le courant qui en résulte.

La résistivité superficielle est la caution du gradient de potentiel en surface par le courant par unité de largeur.

Dans les matériels électroniques (circuits imprimés) l'isolement principal entre deux conducteurs est assuré par la surface de l'isolement, d'où l'importance pratique de la détermination de la résistance longitudinal. Cette résistance comporte d'une part la résistance purement superficielle mais aussi une certaine fraction de la résistance interne du matériau.

Les valeurs des ces deux composants sont en fonction de divers paramètres et notamment de la largeur et de l'écartement entre conducteur ainsi que de l'état de l'humidification respectifs des couches superficiel et interne du matériau.



**les deux résistances ensemble
s'appelle résistance d'isolement**

Figure I.23 : La résistance d'isolement.

I.6.2.3. Influence de divers paramètres sur la résistivité transversale

a) Epaisseur : bien qu'en principe la résistivité d'un matériau isolant est indépendante de son épaisseur, elle peut varier de façon considérable lorsque l'épaisseur augmente (Figure I.24), il résulte de cette figure que la résistivité d'un polyamide croît avec l'augmentation de L'épaisseur, c'est sans doute un cas extrême, explicable par la suite de la formation d'une charge d'espace liée à la nature hygroscopie (absorption de l'eau) d'un matériau considéré.

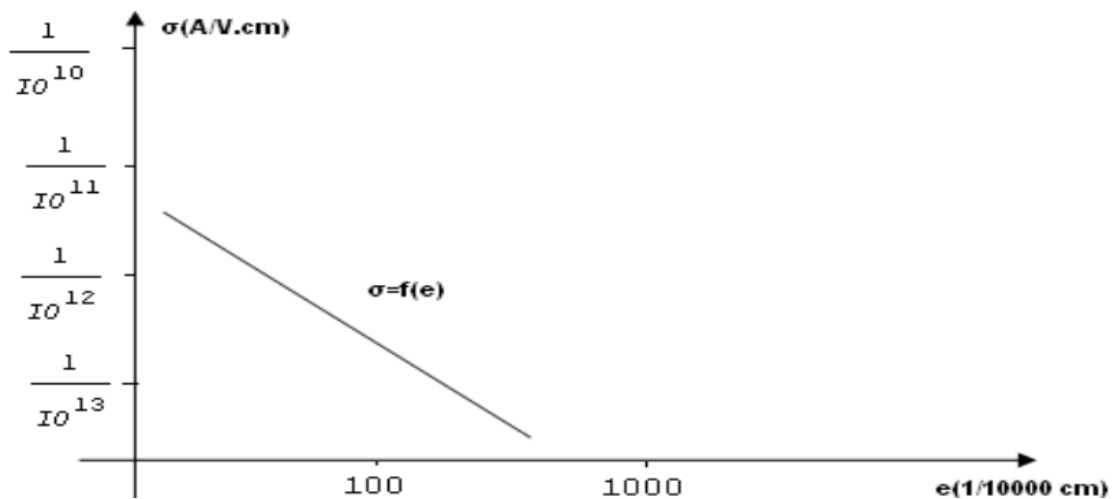


Figure I.24 : Influence de l'épaisseur sur la résistivité transversale du polymère.

b) le champ appliqué (électrique) : la résistivité est indépendante du champ appliqué, c'est à dire que le courant croît proportionnellement à la tension, si des valeurs du champ inférieures à certaines valeurs qui constituent la limite de la zone de linéarité, cette limite se situe à des niveaux différents suivant des matériaux, leur température et leurs états hygroscopiques, au-delà de cette limite la variation du courant en fonction de la tension est exprimée soit pour une solution du type : avec $n \approx 2$.

$$I = K.U^n \dots (10) \text{ ou bien } I = e^{A\sqrt{U}} \cdot I_0 \dots (I.11)$$

Où **A** : est une constante caractéristique.

Un courant ayant comme origine une émission par effet de champ à partir des électrons, de façon pratique il convient d'effectuer des mesures de résistivité en choisissant des valeurs du champ assez élevées pour permettre des mesures précises mais toutes fois situées à l'intérieur du domaine de linéarité.

c) La température : La résistivité des matériaux isolants est donnée par la relation :

$$\log(\rho) = \left(\frac{A}{T}\right) + B \dots (I.12)$$

Où **A** et **B** sont des constantes, il résulte de cette figure que la résistivité transversale du PVC et du PE décroît lorsque la température augmente.

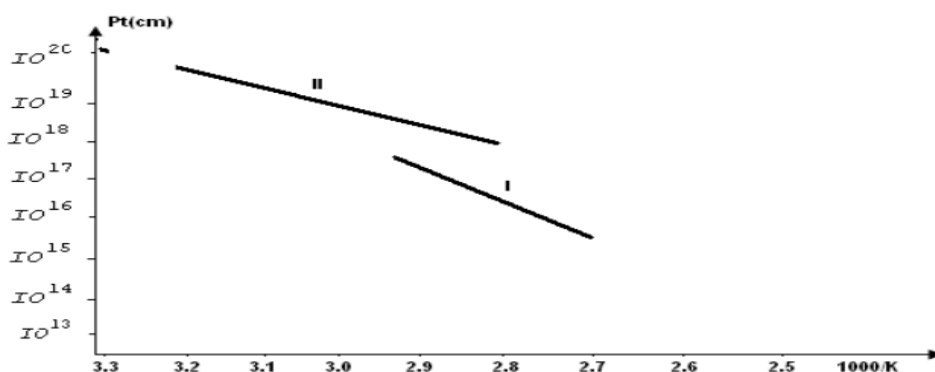


Figure I.25 : Influence de la température sur la résistivité transversale des matériaux isolants.

I.6.3. Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique d'un matériau isolant est la valeur du champ électrique auquel il faut le soumettre pour qu'il résulte une perforation qui le rend par exemple apte à remplir ultérieurement ses fonctions.

De façon pratique la rigidité diélectrique est définie comme étant le rapport entre les tensions à lequel se produit une perforation (claquage) dans les conditions d'essais spécifiés et la distance entre les deux électrodes aux quels est appliqués la tension.

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

- **La rigidité diélectrique transversale** : Pour laquelle le champ électrique appliqué est perpendiculaire aux surfaces principales des Matériaux ;
- **La rigidité diélectrique longitudinale** : Obtenue entre deux condensateurs situés sur une même surface de l'isolant.

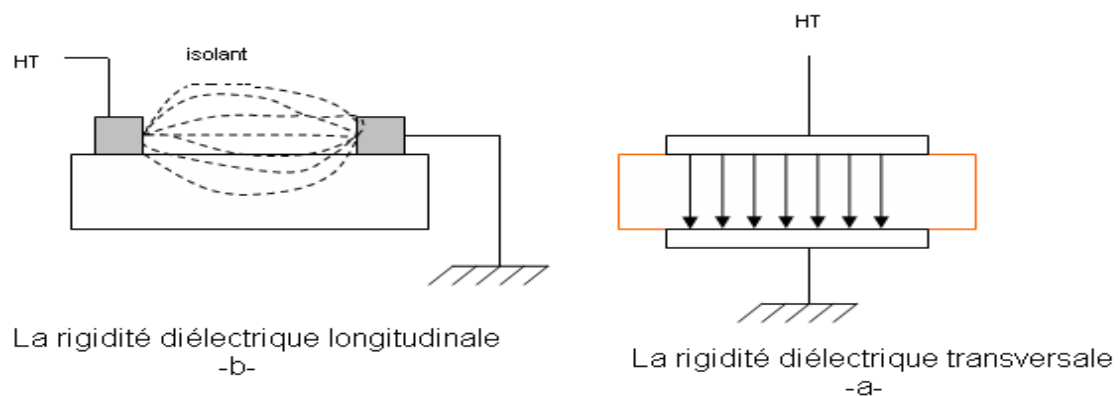


Figure I.26 : Rigidité diélectrique transversal et longitudinale.

Si on augmente la tension à laquelle est soumis un isolant au-delà d'une certaine valeur appelée tension de claquage, il apparaît un arc électrique dans l'isolant : courant intense traversant l'isolant en suivant un chemin formé par l'arc lui-même. Dans ce cas, l'isolant est percé : il y a rupture diélectrique ou claquage de destruction de l'isolant, irréversible pour les isolants solides (carbonisation), réversible pour les isolants gazeux et liquides (recombinaison des ions avec des électrons).

Parrapportauxpositionsrelativesdeladirectionduchampélectriqueetdessurfacesprincipalesde l'isolant, la rigidité diélectrique peut être transversale ou longitudinale. La rigidité diélectrique dépend de :

- la fréquence, la forme et la durée d'application de la tension;
- la température, la pression et l'humidité de l'atmosphère;
- la présence d'impuretés dans l'isolant (bulles d'air, humidité,...)

I.7.Méthode de diagnostic de l'état d'un matériau

I.7.1.Méthode visuelle

Est une méthode de détection de défauts visuelle sur la surface d'un matériau. Cette approche peut être complétée par la technique de ressuage qui consiste à faire apparaître des défauts de surface très fins.

Cette méthode consiste à bien nettoyer la pièce à contrôler à l'aide d'un liquide coloré ou fluorescent dit "pénétrant". Il s'infiltre par capillarité à l'intérieur des anomalies (fissures, porosités...), ce qui nécessite un certain temps d'attente.

La surface sera alors recouverte d'une fine couche de "révélateur" qui, en agissant comme un buvard, absorbe le pénétrant contenu dans les anomalies et donne une tache colorée en surface plus large que l'anomalie. On dit alors que le révélateur fait "ressuer" le pénétrant. Ce qui permet au révélateur d'obtenir un bon contraste visuel avec le pénétrant, facilitant ainsi le contrôle visuel.

I.7.2.Méthode électrique (champ magnétique)

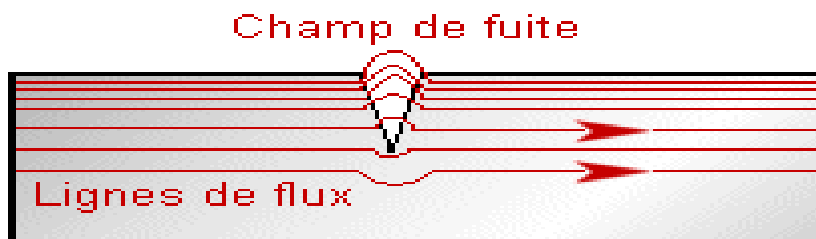


Figure I.27 : Principe de la magnétoscopie.

La magnétoscopie est une technique de contrôle non destructif qui consiste à créer un flux magnétique intense à l'intérieur d'un matériau. Si un défaut est présent cela entraîne la création d'un champ de fuite, figure I.27.

Pour détecter le défaut, un produit révélateur (particules magnétiques colorées par exemple) est appliqué. Ainsi, le produit subissant le changement de flux magnétique prend une forme, une signature particulière caractéristique du défaut.

Cette méthode, est fiable et facile d'utilisation pour détecter des défauts, aussi bien débouchant que sous-jacents jusqu'à quelques millimètres (1 à 2mm). De plus la méthode est rapide et dispose d'une bonne sensibilité pour détecter les défauts perpendiculaires à la ligne de champ.

I.7.3.Méthode acoustique

Les ultrasons sont des vibrations mécaniques, d'origine électrique, qui se propage dans un milieu solide ou liquide. Dans l'industrie, lorsque le contrôle non destructif doit s'appliquer à de grandes plaques de faibles épaisseurs, l'utilisation points par points des ultrasons n'est pas pertinente.

Les ondes dites « de plaques » Rayleigh et Lamb qui se diffusent sur l'ensemble de l'échantillon sont plus adaptées à cette configuration géométrique. Lorsque ces ondes rencontrent un défaut leur propagation s'en trouve modifiée on en déduit alors la présence d'un défaut [21]

I.7.4.Méthodes par rayonnement

Les radiographies à rayons X et γ permettent de découvrir essentiellement des défauts internes, la quasi-totalité des matériaux peut être examinée en radiographie, et les épaisseurs contrôlées peuvent être importantes [22]. La méthode met à profit l'absorption par la matière des rayonnements électromagnétiques. Ce rayonnement peut être produit par des postes à rayons X, des sources radioactives ou des accélérateurs de particules. Cette différence de rayonnements entraîne la distinction entre radiographie X et γ . Le rayonnement résiduel non absorbé après la traversée de l'objet est visualisé au moyen de films photographiques, d'écrans fluorescents ou d'autres détecteurs. Cette technique permet essentiellement de découvrir des défauts internes (manque de matière)

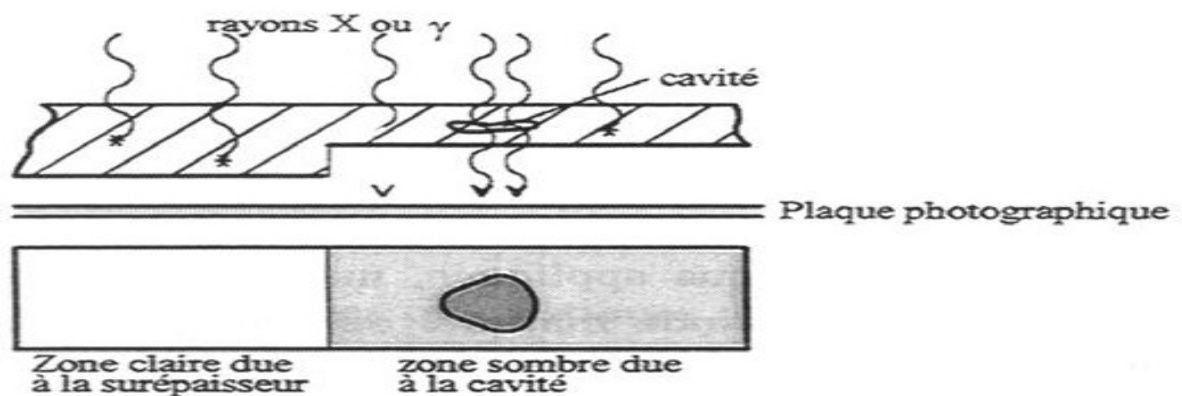


Figure I.28 : Principe de CND par rayonnement. [22]

Les rayons X et γ sont des ondes électromagnétiques comme les faisceaux lumineux ordinaires, mais ils ont une longueur d'onde sensiblement inférieure et une énergie de rayonnement supérieure aux rayons lumineux. Ils permettent de voir par « transparence » l'état interne du matériau, figure I.28. Cependant la transparence n'est pas parfaite et à l'intérieur de la matière, l'intensité diminue selon la loi d'absorption [23]. Le coefficient d'absorption dépend du matériau et de la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

I.7.5.Méthodes thermiques

I.7.5.1.Méthode flash

La méthode flash, ou pulse-phase-thermographie (PPT) [24], consiste à appliquer un signal thermique court, une impulsion de Dirac, et à observer la courbe de température résultante de cette excitation. Cette expérience peut être réalisée selon deux modes d'analyse, l'un en

transmission (on observe l'échantillon sur la face opposée à l'excitation figure I.29. l'autre par réflexion (l'observation et l'excitation se font sur la même surface figure I.30.

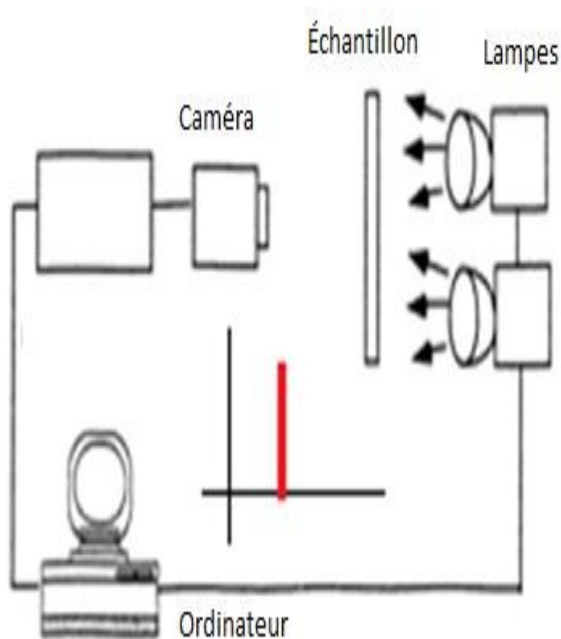


Figure I.29 : Exemple d'un banc d'essai en transmission.

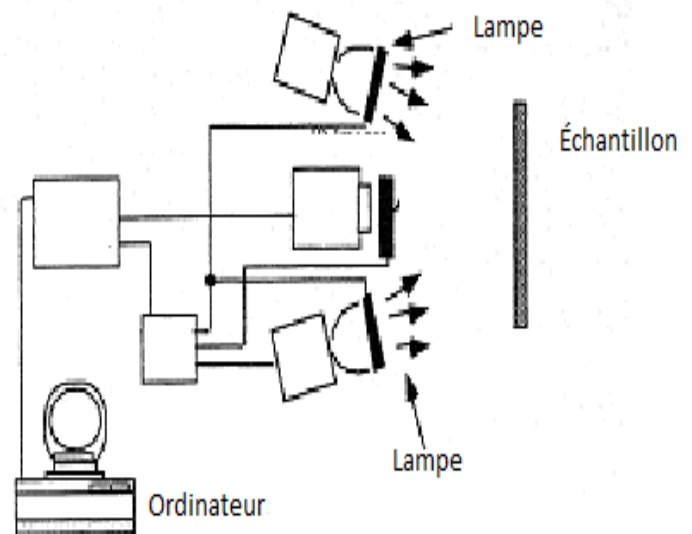


Figure I.30 : Exemple de banc d'essai par Réflexion.

On peut par identification paramétrique, estimer la diffusivité thermique (rapport de la conductivité thermique à sa chaleur volumique exprimée en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) de l'échantillon testé. Ensuite, l'écart entre deux courbes de l'échantillon et/ou l'écart entre la diffusivité calculée et la diffusivité réelle des matériaux nous informerait sur la présence éventuelle de défauts.

I.7.5.2.Méthode périodique

Le principe est d'appliquer un flux de chaleur périodique sur l'échantillon et d'analyser l'onde thermique générée par cette chauffe modulée. Il s'agit d'étudier les distributions spatiales de module (amplitude) et de déphasage (entre le flux d'entrée et la température du matériau) de l'onde, afin de détecter les éventuels défauts du matériau et/ou d'identifier les propriétés du matériau. [25]

I.8.Conclusion

Dans notre recherche bibliographique, nous avons présenté la silicone qui a connu un large domaine d'utilisation, en cas particulier en génie électrique qui est très intéressant pour l'isolation électrique comme, les revêtements des isolateurs électrique soit en basse tension ou haute tension vu qu'elle a de bonnes performances électriques liés entre autre a son caractère hydrophobe très rechercher.



Chapitre II
Protocole
expérimentale

II.1 Introduction

Les propriétés de la silicone justifient son vaste domaine d'application et son caractère diélectrique lui a valu une place importante dans les systèmes d'isolation électrique où elle est utilisée pour la fabrication des isolateurs composites de suspension et ancrage pour les lignes aériennes et poste de transformations et dans le réseau.

Afin de caractériser ces matériaux, nous réalisons une série d'essais électriques simulant un vieillissement électrique accéléré de la silicone qui sera suivie d'une analyse de la DSC.

La présentation du matériau et des techniques expérimentales de l'essai électrique et des analyses DSC font l'objet de ce présent de chapitre.

II.2 Présentation des matériaux

II.2.1 la Silicone

II.2.1.1 Définition de la silicone [26.27]

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

La silicone : lorsque l'on parle du polymère. Le silicium lorsque l'on se réfère aux composés de silicium de formule générale Si_2SiO . Ces composés hypothétiques n'ont jamais été isolés.

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

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

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

II.2.1.2 Structure chimique de la silicone [28]

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

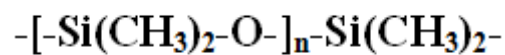


Figure II.1 Structure Moléculaire de la silicone

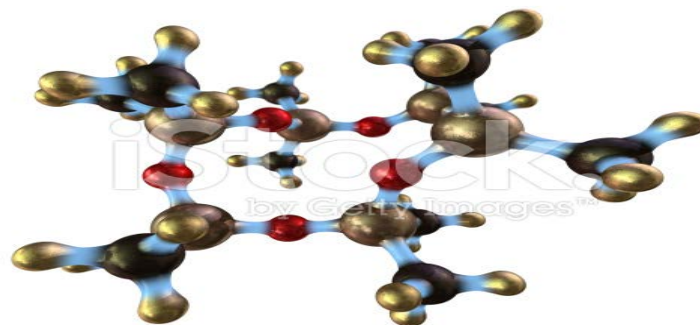


Figure II.2 Molécule de la silicone.

II.2.1.3 Les propriétés principales de la silicone

Les propriétés de la silicone en font un matériau adapté à de nombreuses applications au sein des branches les plus diversifiées. Les atouts de ce matériau par rapport à d'autres élastomères permettent d'élargir en permanence les gammes d'applications proposées. Une description des propriétés de la silicone met nettement en valeur les avantages qu'il représente:

➤ **Propriétés thermiques**

Résistance à la chaleur jusque 200 °C pour un matériau standard, jusque 300 °C pour un matériau stabilisé à la chaleur, en chaleur.

➤ **Flexibilité à froid**

Très bonne flexibilité à froid jusque -60 °C.

➤ **Résistance aux intempéries et au vieillissement**

- ✓ Très bonne résistance à l’ozone et aux rayons UV.
- ✓ Résistance contre l’humidité.
- ✓ Très bonne résistance au vieillissement.

➤ **Faible dégradation des propriétés avec la température**

La viscosité, les propriétés diélectriques, la capacité thermique, etc. évoluent moins avec la température que pour beaucoup d’autres polymères.

➤ **Perméabilité et absorption au gaz**

Les perméabilités aux gaz des élastomères et l’absorption de gaz par les fluides silicones sont relativement élevées.

➤ **Propriétés diélectriques**

Les silicones ont naturellement de bonnes propriétés d’isolation, bien qu’il soit possible de les rendre conducteurs par l’incorporation de charges conductrices.

Les propriétés électriques sont en moyenne comprises dans les plages suivantes :

- ✓ Résistivité transversale..... 10¹² à 10¹⁶ Ohms/cm.
- ✓ Constante diélectrique..... 1 à 4.
- ✓ Facteur de perte..... 2 à 200.10⁻⁴.
- ✓ Rigidité diélectrique..... 10 à 30 kV/mm.

➤ **Résistance au feu**

Les silicones ont une meilleure tenue naturelle au feu que les polyoléfinés. Les silicones ont en plus l’avantage de produire un squelette silicique qui peut constituer une ultime barrière à la propagation des incendies et maintenir une isolation électrique, dans le cas des revêtements de câbles par exemple.

II.2.1.4 : Différents types des silicones [29]

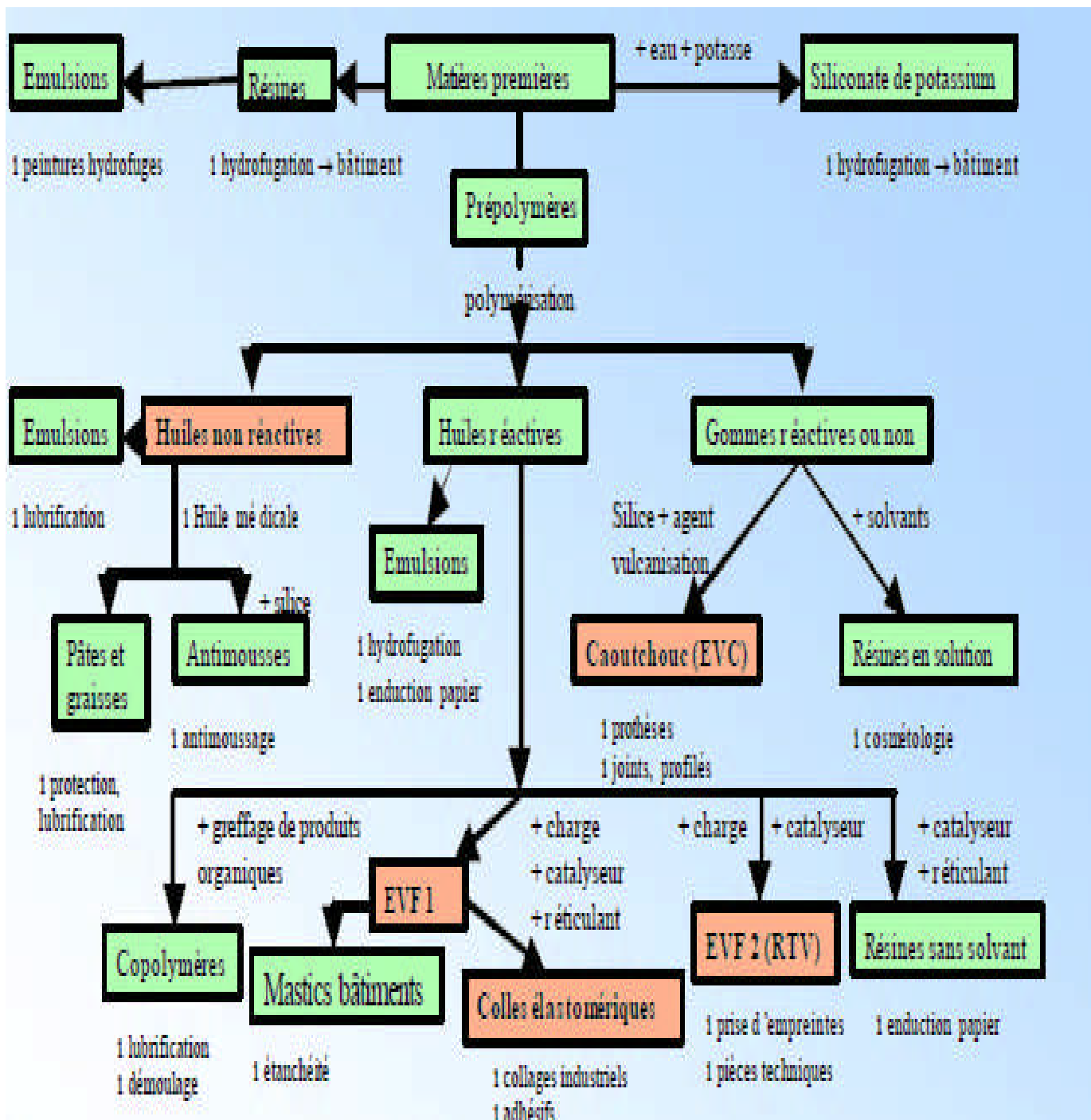


Figure II.3: Les différents polymères silicone et leurs applications.

II.2.1.5 Applications des silicones dans l'isolation électrique [30.31]

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

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

II.2.1.6 traitement des silicones

Les silicones possèdent de remarquable caractéristiques (physiques, mécaniques et thermiques), il est donc nécessaire de les formuler pour optimiser leurs propriétés, cependant les silicones sont exposés à des problèmes qui ont fait l'objet de nombreuses études, telle que la perte temporaire d'hydrophobicité en fonction des contraintes électriques (décharges couronnes de longues durées) [32], climatique (pluie, brouillard salin) [33.34].

Pour cela différents traitements (chimiques et thermiques) sont utilisés afin d'améliorer les performances de la silicone, qu'il s'agisse par exemple d'un traitement plasma [35.36.37], ou encore des charges minérales, telle que la silice, qui sont le plus souvent utilisées pour l'amélioration des interactions physique des polysiloxanes.

L'étude approfondie du comportement mécanique et thermique de nano composites silicone permet de comprendre les mécanismes d'amélioration de ces propriétés. L'utilisation de nano charges hybrides organique ou inorganique permis de développer un nouveau mode de renforcement de la silicone impliquant la création de liaisons covalentes entre la nano charge et la matrice. L'ajout de nanoparticules dans les silicones améliore le renforcement de l'isolation électrique [38].

II. 3 Modes opératoires

II. 3.1 Traitement thermique des matériaux

L'échantillon de silicone vierge de dimensions (120x60x5) mm³ (Figure II.3), est d'abord placé dans une étuve pour subir un traitement thermique de courte durée sous une contrainte de température de 100°C pendant 100 heures (Figure II.4).

L'échantillon est ensuite retiré de l'étuve pour être placé pendant 24 heures dans un dessiccateur afin d'assurer une bonne relaxation du matériau et d'éliminer toute trace d'humidité.



Figure II.4 Photo de l'étuve.

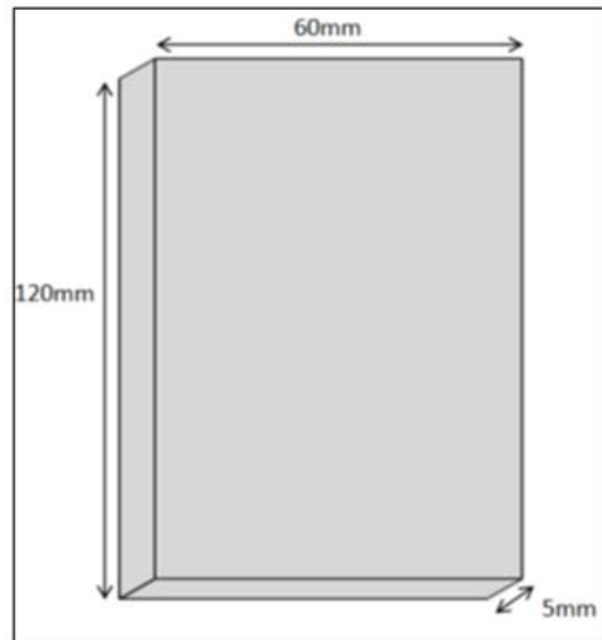


Figure II.5 schéma représentatif de L'échantillon de silicone.

II.3.2 Les essais de vieillissement électrique

Des essais de vieillissement électrique ont été réalisés au laboratoire de haute tension l'université A.M de Bejaia sur nos échantillons de silicone de dimensions $120 \times 60 \times 5 \text{mm}^3$. Le vieillissement électrique accéléré consiste à faire subir une série de plus de 120 claquage a chaque échantillon, soit 10 claquages par centimètre en moyens(voire la figure II.5) et dans le cas de deux états du matériau, soit traité thermiquement ,et no traité thermiquement. Pour voir l'effet de ce vieillissement électrique sur le matériau nous avons procédé avant et après vieillissement, à la mesure de quelques grandeurs électriques à savoir :

- La résistance superficielle R_s .
- La résistivité superficielle ρ_s .
- La résistance transversale R_t .
- La résistivité transversale ρ_s .
- La rigidité diélectrique longitudinale E.
- La capacité Cx.
- Facteur de perte $\text{tg}\delta$.

Les deux dernières grandeurs Cx et $\text{tg}\delta$ sont déterminées sous différentes tensions Électriques appliquées ($V= 10\text{V}$ à 110V) a différentes fréquences ($f=100\text{hz}$ a 1100hz) au moyen du pont de Schering. Elles nous ont permis de déterminer la permittivité ϵ_r de perte $\epsilon_r \cdot \text{tg}\delta$ pour les mêmes plages de variation de la tension V et de la fréquence f.

II.3.2.1 Mesure de la résistance

II.3.2.1.1 Mesure de la résistance superficielle

La résistance superficielle R_s des trois états du matériau (vierge, traité thermiquement, et vieilli électriquement) est déterminée par la pente de la Caractéristique $V(I_s)$ de la (Figure I.23). La résistivité transversale est alors calculée par l'équation (I.10).

II.3.2.1.2 Mesure de la résistance transversale

La résistance transversale R_t du matériau est déterminée par la pente de la caractéristique $V(I_t)$ établie selon la méthode de mesure exposée en (Figure I.23) la résistivité transversale est alors calculée par l'équation (I.9). Ces mesures sont réalisées sur les deux cas d'échantillons considérés, à savoir vierge et traité thermiquement.

II.3.2.2 Rigidité diélectrique longitudinale

Nous avons déterminé la rigidité diélectrique longitudinale des trois états du matériau (vierge, traité thermiquement, et vieilli électriquement), qui est représentée par la pente de la caractéristique $V(d)$ établie selon la méthode de mesure exposée en (Figure I.26). Nous avons, pour cela, mesuré la tension disruptive V_d pour une distance inter-électrodes d égale à 15, 30 et 45 mm. V est une rampe de tension croissante de vitesse demontée $v = 2$ kV/s.

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

Les capacités C_x et les facteurs de pertes $\text{tg}\delta$ du matériau silicone sont déterminés à l'état vierge, traité thermiquement et vieilli électriquement. La permittivité électrique ϵ_r calculée par les équations (I.4) et (I.5), et l'indice de pertes $\epsilon_r \cdot \text{Tg}\delta$ sont déterminés pour les données suivantes :

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

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

C_0 : Capacité du vide équivalente à C_x en pF

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

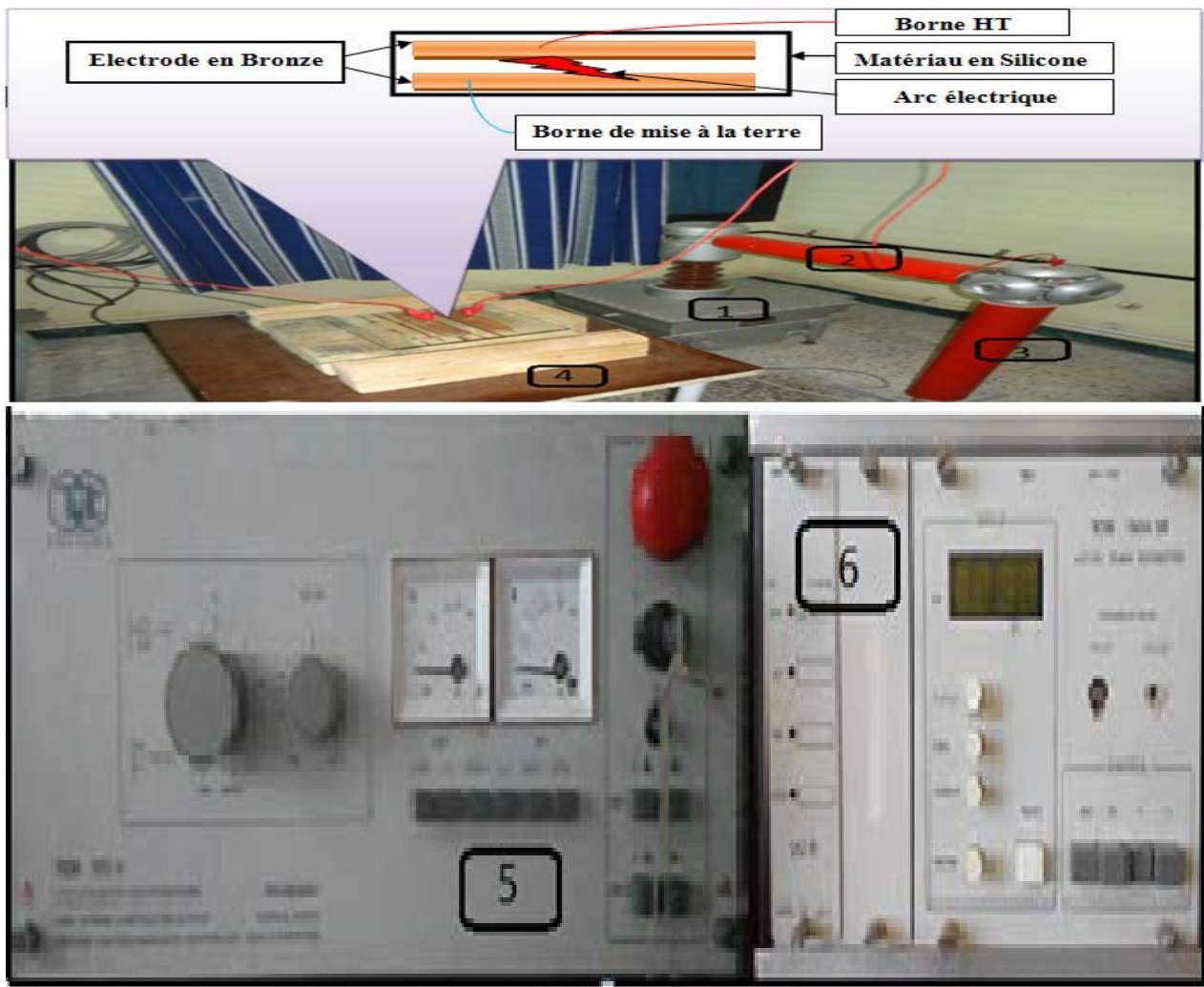


Figure II.6 Photo du dispositif expérimental des essais de vieillissement électrique du matériau silicone.

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

II.3.3 : Analyses chimiques

Nous avons procédé à la réalisation de plusieurs analyses chimiques (MEB, microanalyse, DRX, FTIR, ATG/ATD, DSC) au niveaux du laboratoire de génie des procédé de l'Université de Bejaïa et du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université M.Boudiaf de l'université de M'sila, afin de caractériser nos échantillons de silicone (vierge,

traité thermiquement et vieilli électriquement) et voire l'effet des différents traitements subis sur la micro structure du matériau.

II.3.3.1 Analyse spectroscopique IR

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

➤ **Equipement**

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

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

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

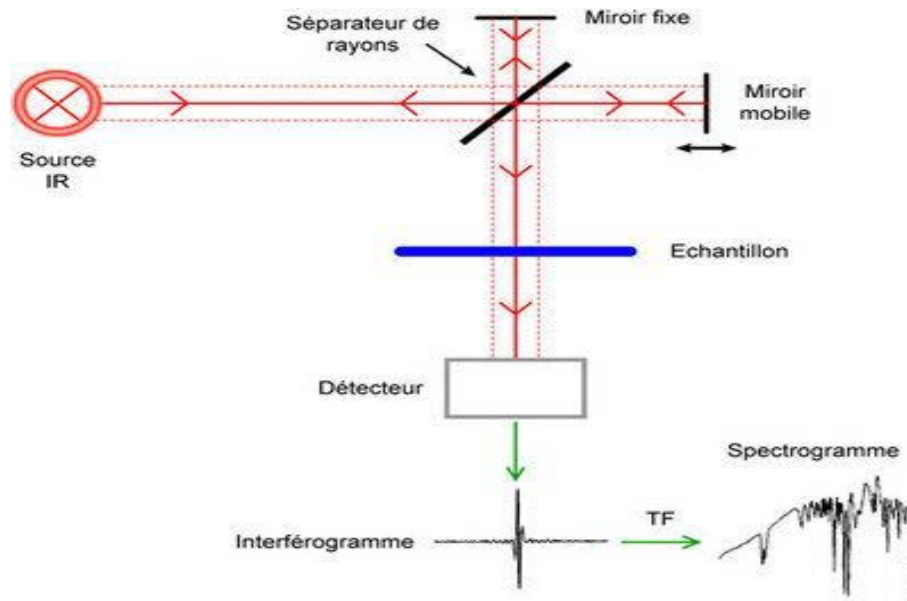


Figure II.7 Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

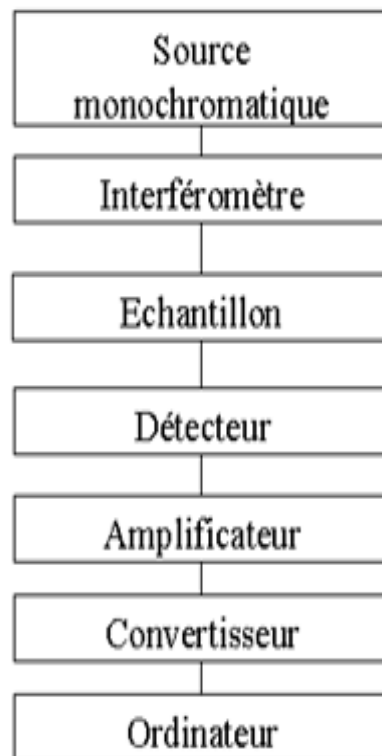


Figure II.8 Schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR).

➤ **Mesure**

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

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

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

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

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

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

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

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

II.3.3.2 La diffraction par rayon X (DRX) [39]

La diffractométrie des rayons X est une méthode d'analyse chimique. Elle ne marche que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres). Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais uniforme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices, les différents aciers, ou les différentes alumines. L'appareil de mesure est un diffractomètre dont les données collectées forment le diagramme de diffraction ou le diffractogramme.

➤ Mesure

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

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

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



Figure II.9 Le diffractomètre.

II.3.3.3 Microscope électronique à balayage

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

➤ **Équipement**

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

➤ **Principe de base**

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

➤ **Le canon à électrons**

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

➤ **L'optique de focalisation**

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

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

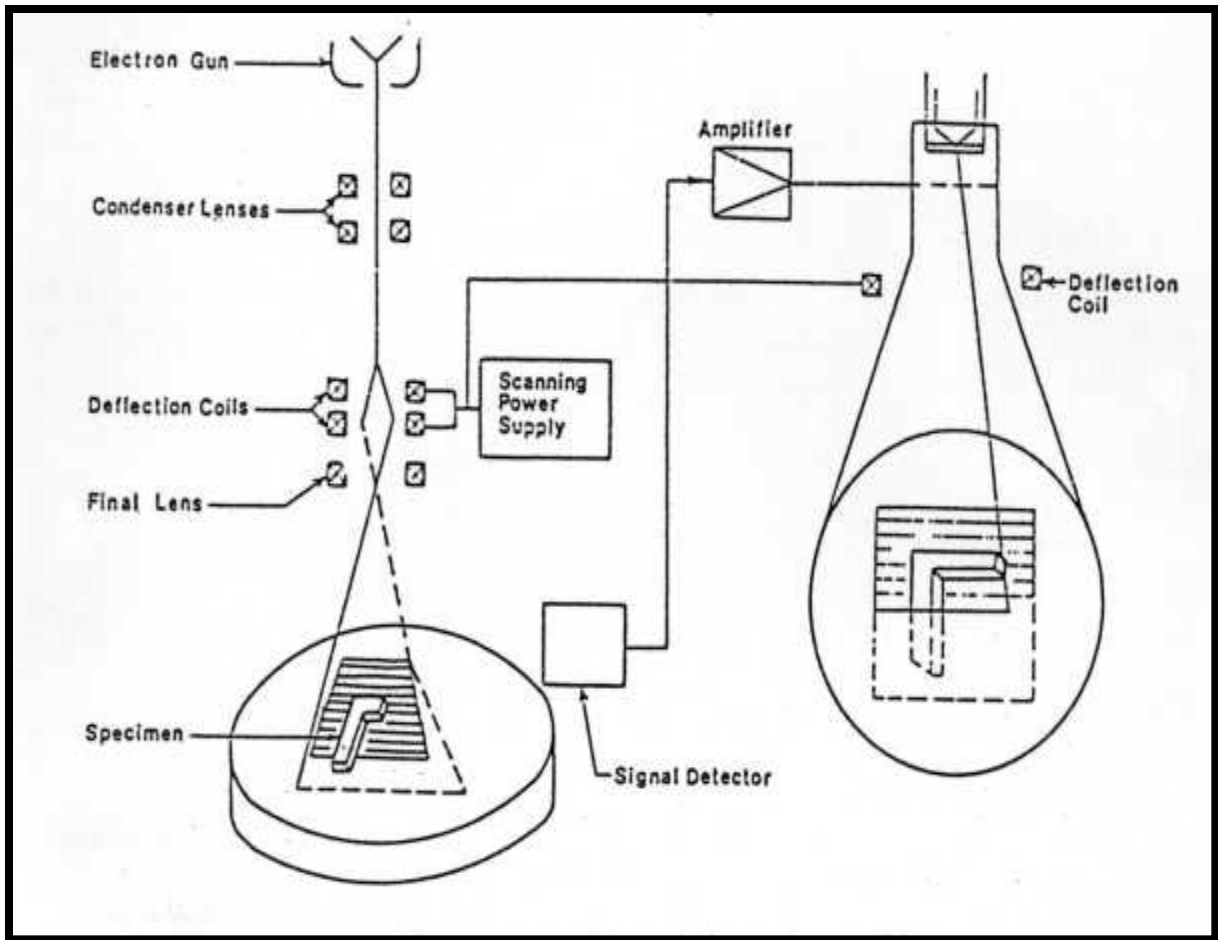


Figure II.10 Schéma de base d'un MEB.

➤ **Le balayage**

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

➤ **La mise au point**

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

➤ **Préparation des échantillons**

Des éprouvettes de 1 cm² sont découpés de chaque échantillon du matériau étudié (vierge, traité thermiquement et vieilli électriquement), puis sont fixés sur des supports adhésifs (stub) avant de les introduire à l'intérieure de l'appareil MEB pour réaliser l'analyse.

II.3.4 Analyse thermique

L'analyse thermique nous a permet de déterminer les propriétés thermiques d'une substance étudiée, dans ce cas nous avons procédé à la réalisation des analyses thermiques au niveau du laboratoire de physique et chimie des matériaux au sein de l'université M. Boudiaf de M'sila.

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

II.3.4.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

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

➤ **Equipement**

Cet appareil se compose essentiellement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (gaz), qui constitue un «couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes. Si l'atmosphère réactive utilisée est corrosive, on peut ajouter une « sur-enceinte », en général en silice, afin de réduire encore le risque de reflux de l'atmosphère réactive dans le module de pesée.

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

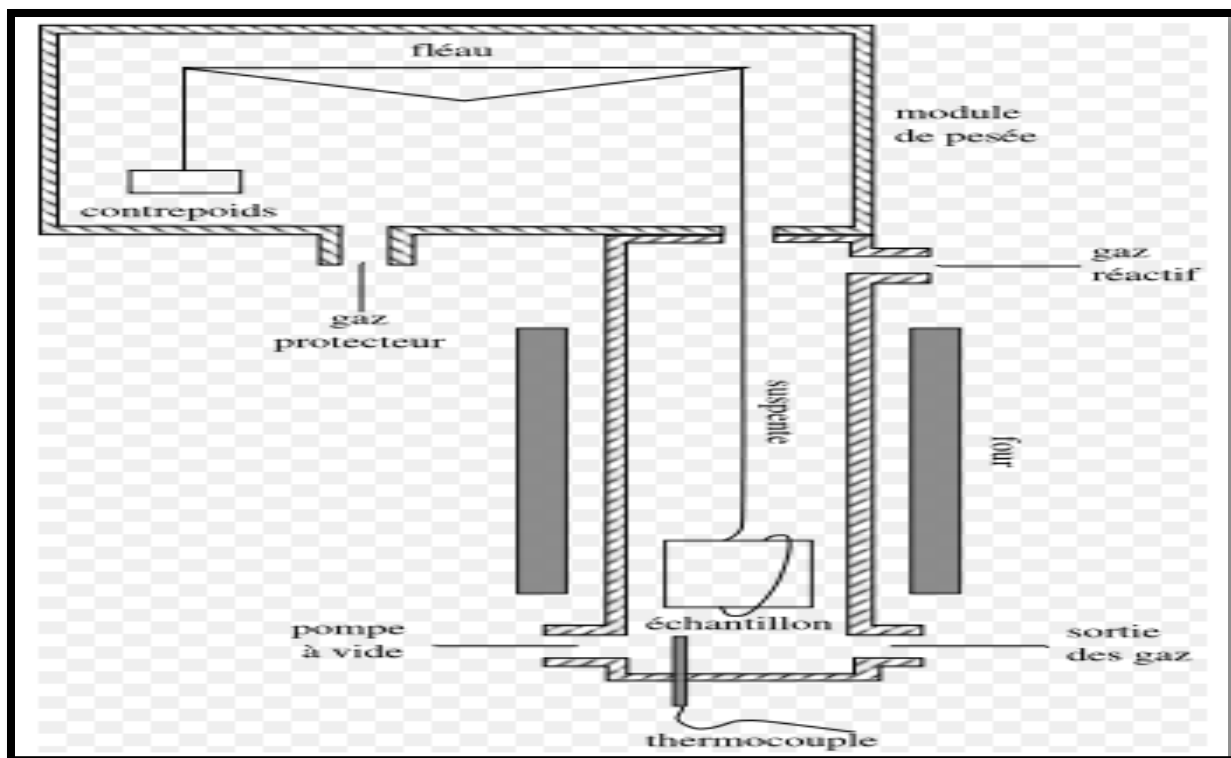


Figure II.11 Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA 92 B).

➤ Mesures

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

Le courant nécessaire pour le maintien de l'équilibre est traduit en mesure de masse.

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

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

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

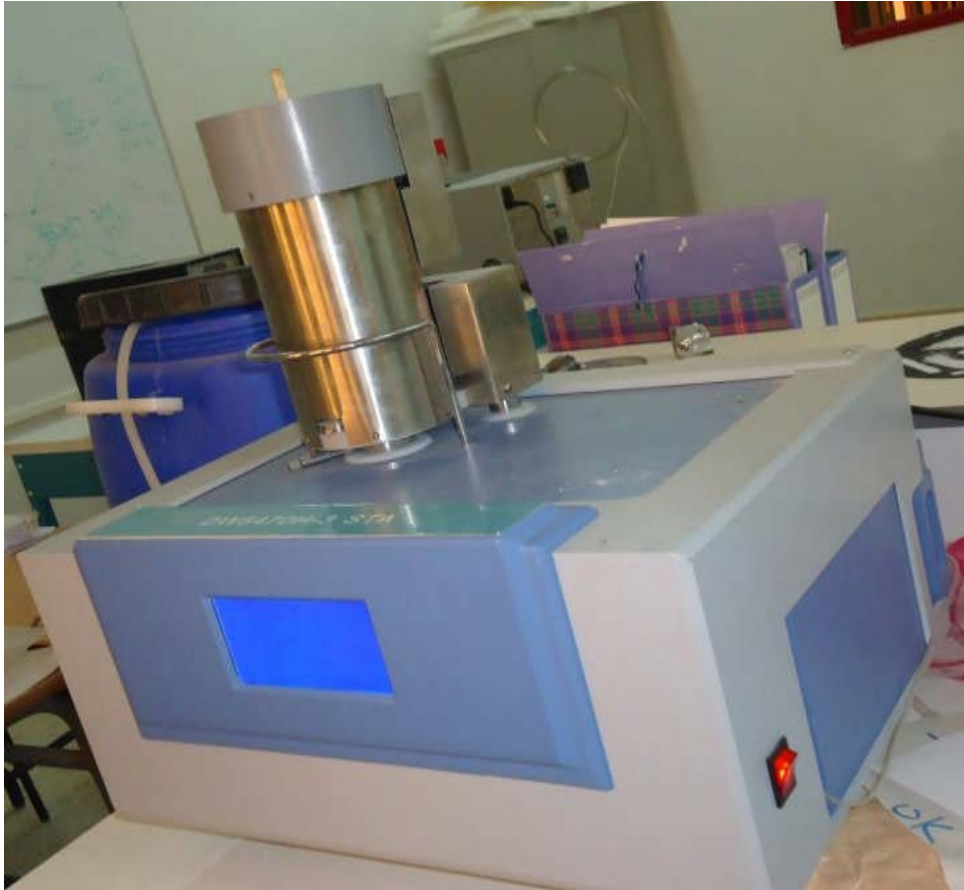


Figure II.12 Photo de l'appareillage de l'A.T.G, l'A.T.D et D.S.C.

II.3.4.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La mesure par Calorimétrie Différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) est une technique largement employée pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'ils sont chauffés. Un dispositif DSC mesure les températures et les flux de chaleur associés aux transitions d'un matériau en fonction du temps et de la température sous une atmosphère contrôlée.

Les mesures donnent des informations qualitatives et quantitatives à propos des changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermique ou des changements de la capacité calorifique.

La DSC permet de contrôler et d'analyser pendant la phase de chauffe d'un matériau :

- ✓ la température de transition vitreuse T_g : est représenté l'intervalle de la température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide (rigide) ;
- ✓ Les températures de cristallisation T_c , de fusion T_m et d'ébullition ;
- ✓ Le temps et le pourcentage de cristallisation ;
- ✓ Les enthalpies de fusion, de cristallisation et de réaction ;

- ✓ La stabilité thermique ;
- ✓ La sensibilité à l'oxydation ;
- ✓ La réaction des traitements thermiques,
- ✓ La pureté, . . .

II.3.4.3.1 Principe de la mesure

La Figure II.13 montre le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux récipients. Dans l'un des deux, on place une nacelle en aluminium contenant le matériau à analyser. L'autre contient une nacelle vide qui joue le rôle de témoin. Les deux récipients se trouvent dans un four dont la vitesse de réchauffement linéaire est assurée par une boucle de contrôle de température par récipient.

Le principe consiste à maintenir la même température dans les deux récipients. La puissance qui compense les effets des phénomènes endothermiques, exothermiques ou non thermiques mis en jeu lors de transitions de phase est proportionnelle au flux de chaleur mesuré.

La variation du flux de chaleur est mesurée lorsque le matériau est soumis à une variation de température avec le temps.

Lors de cette analyse, le Thermogramme enregistré correspond à la variation dH/dT , c'est à dire à la variation de la chaleur Spécifique à pression constante avec la température exprimée par ces équations :

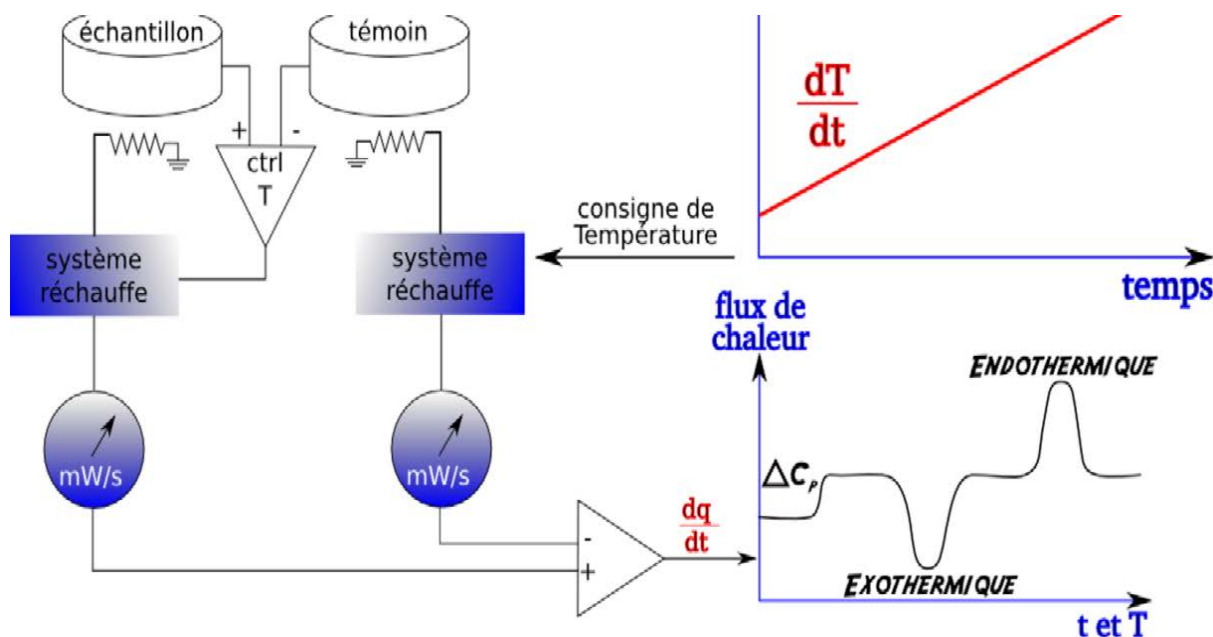


Figure II.13 Principe de mesure par Calorimétrie Différentielle (DSC).

$$\Delta H = mC_p\Delta T \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Ou bien dans sa forme différentielle :

$$\frac{dh}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Avec m la masse de l'échantillon, Cp la capacité calorifique, T la température, H la chaleur, dH/dt le flux de chaleur. dT/dt =β est la rampe de température appliquée et f(T, t) représente les événements thermiques cinétiques qui ont lieu lors de l'application d'une rampe de température.

La détection correcte des transitions thermiques est liée aux conditions de mesure établies. Certaines transitions telles que l'évaporation, la cristallisation, la fusion, la décomposition..., sont des événements cinétiques dépendant de la température et du temps. Autrement dit, une transition de ce type sera décalée vers :

- Des températures plus basses lors du refroidissement.
- Des températures plus élevées lors du réchauffement quand une vitesse de température plus importante est appliquée lors de la caractérisation d'un matériau.

L'équation II.3 et II.4 montre que le flux de chaleur est proportionnel à la rampe de température due à la capacité calorifique du matériau d'étude. Dans le cas de phénomènes thermiques tels que la transition vitreuse (Tg) la composante cinétique est nulle (f(T, t) = 0).

L'application d'une rampe de température élevée sera traduite par un faible déplacement de la Tg vers des températures plus élevées. Ce faible déplacement est la conséquence de la faible conductivité thermique du matériau (dans le cas général des polymères) qui entraîne une différence de température entre la surface et le volume de l'échantillon.

II.3.4.3.2Appareillage

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque NETZSCH4 sous un flux d'azote dans l'intervalle de température allant de -120 à +40 °C. Les échantillons ont une masse moyenne d'environ 20 mg. La vitesse de chauffage est 10 °C/min. Le protocole expérimental est constitué de deux chauffes de -120 à +40 °C et d'un refroidissement de +40°C à -120°C, à la vitesse10°C/min.

II.3.4.3.3 Dispositif et conditions de mesure

La caractérisation par DSC a été effectuée avec un système de calorimétrie différentielle NETZSCH4, dont les vitesses maximales de chauffe et de refroidissement sont de 500°C/min, dans une plage de température allant de -120°C jusqu'à 40°C. La sensibilité de mesure du flux de chaleur est de 0,002mW.

Les températures de fusion du mercure (Hg) et du gallium (Ga) ont été utilisées pour le calibrage en température de l'appareil dans la plage [-120°C+40°C]. L'enthalpie de fusion du mercure (ΔH_{Hg}) a été utilisée pour le calibrage en enthalpie en suivant les recommandations de Gmelin Sarge.

Les températures de fusion et de cristallisation sont déterminées à partir des thermogrammes respectivement au maximum des pics endothermique et exothermique. La valeur du taux de cristallinité est déterminée à partir de l'équation (II.5) :

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \dots\dots\dots II.5$$

II.3.5 Analyse mécanique

L'analyse mécanique a été réalisée en deux étapes. La première consiste à découper nos échantillons sous forme d'éprouvettes de forme et de dimensions bien définies la figure II.14 à l'usine d'électro-industriel de friha (tizi ouzou). Et la seconde étape réalisée au laboratoire de mécanique de l'université de setif consiste à soumettre les éprouvettes a des tractions mécaniques à l'aide d'une machine hydraulique .figure II.14.

II.3.5.1 Description de la machine hydraulique

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

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

II.3.5.1.1Caractéristiques techniques de la machine hydraulique

Zone de travail, l x h: 300x925mm production hydraulique de force d'essai :

- ✓ Force d'essai: 0...50kN -I- pression.
- ✓ Pression max. du système: 175bar.
- ✓ Course max. du piston: 150mm.

- ✓ Vitesse de déplacement 425mm/mi.

Pompe à engrenages -I- débit max

- ✓ débit max : 1cm³ /tour
- ✓ puissance absorbé 0,55kW plage de mesure
- ✓ force 0...50kN
- ✓ déplacement: 0...150mm Affichages LED
- ✓ fréquence de répétition des mesures: 2,5s⁻¹
- ✓ 6 digits
- ✓ Fonctionnement électrique nécessaire 230 ,50/60Hz 1 phase ou 120v,60Hz/CSA,1 phase
- ✓ Dimension et point
- ✓ Lx l x h: 1.050x800x2.300mm
- ✓ Poids : 380 kg
- ✓ Grandeurs à mesurer

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

II.3.5.2 Module de Young

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

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

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

$$\epsilon = \sigma/E \dots \dots \dots (II.6)$$

$$\sigma = F/S \dots \dots \dots (II.7)$$

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

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

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

II.3.5.3 Elasticité

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

Les échantillons sont déjà découpés en éprouvettes de forme géométrique en I, de dimension (50mmx4mm) (figure II.13), sont placés dans la machine hydraulique afin de subir la contrainte mécanique de traction et déterminer ainsi le module de Yong.



Figure II.14 machine hydraulique.

- 1 cylindre hydraulique à double effet
- 2 zones de travail
- 3 capteurs de force
- 4 traverses inférieures réglables en hauteur avec verrouillage
- 5 bâtis,
- 6 éléments d'affichage et décommande
- 7 capteurs de déplacement

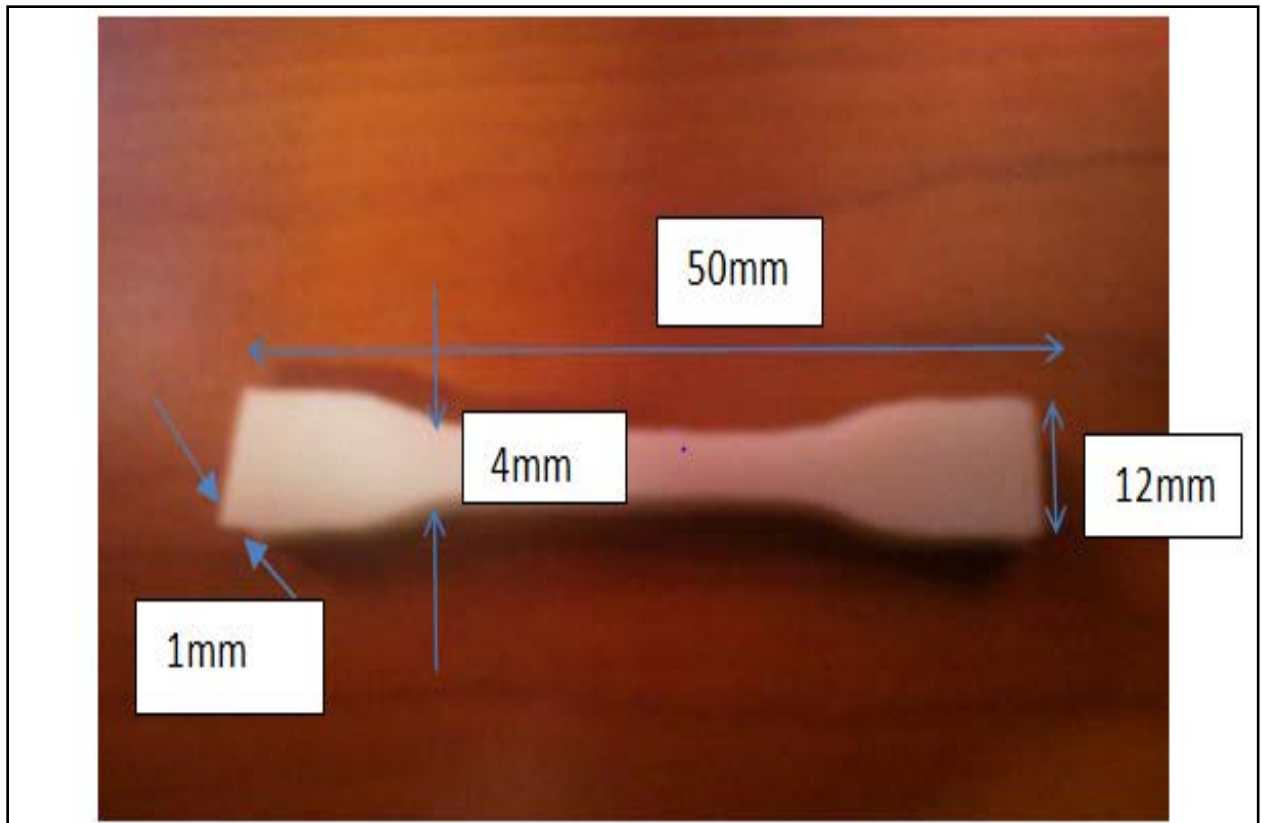


Figure II.15 photo de l'éprouvette pour essai de traction mécanique.

II.3.6 Hydrophobicité

L'étude du caractère hydrophobe de notre matériau silicone consiste d'abord à déterminer les angles de contact de gouttelettes d'eau déposées sur les surfaces des différents échantillons de silicone solide (vierge, traité thermiquement et vieilli électriquement). Ceci est réalisé sur photos numérique prise au moyen d'un appareil photo numérique type (BASLER A312fc) monté sur un microscope optique type (NIKON ECLIPSE e200) offrant un agrandissement de plus de 1000 fois, relié par le biais d'une interface type (câble USBE119932) à un PC pour une acquisition d'image et de données numériques voir (figure II.14). Cette opération est réalisée au laboratoire de recherche de biologie animale de l'université de Bejaia.

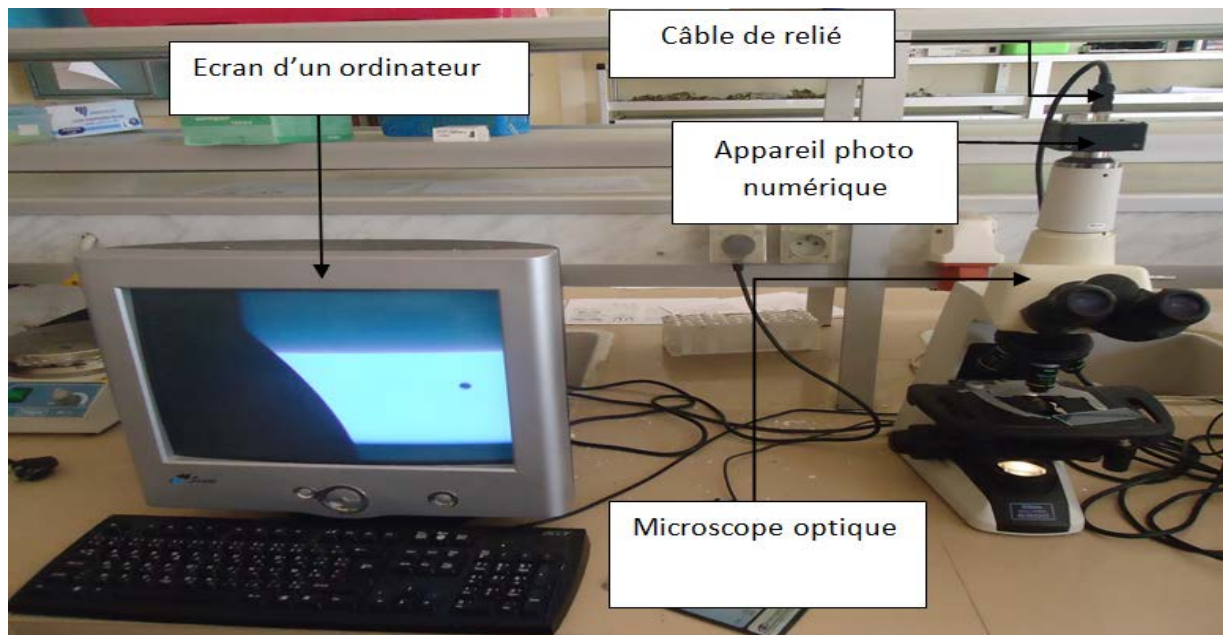


Figure II.16 Photo de l'équipement de mesure de l'hydrophobicité.

II.3.6.1 Description

Le microscope est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet en général transparent. Il est constitué d'un banc optique dont une partie se trouve devant l'objet: l'éclairage, l'autre partie derrière l'objet pour l'observation. Ce banc doit être rigide et posséder tous les organes de centrage des pièces optiques (figure II.16). Et Il existe des microscopes dits droits (objectif pointant vers le bas) et des microscopes dits inversés (objectifs pointant vers le haut).

II.3.6.2 Principe

L'objet est transformé en une image réelle à l'aide d'un objectif. L'image se forme au plan focal d'un oculaire qui va pouvoir en donner ensuite une image virtuelle située à l'infini (figure II.16). On peut déduire de ce simple schéma que le grossissement de l'appareil dépend non seulement des objectifs et des oculaires mais aussi des distances qui séparent les composants.

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

Toutefois, depuis quelques années les constructeurs ont mis sur le marché les optiques dites à l'infini. Ces objectifs ne forment plus d'image en un plan défini mais à l'infini. Le faisceau sortant de l'objectif est donc parallèle. Ceci permet de positionner l'oculaire

n'importe où. On peut intercaler entre l'objectif et l'oculaire autant d'accessoires que l'on veut sans être obligé de rajouter des lentilles additionnelles de correction. Cependant, les tailles de montures et de pas de vis ont été modifiés rendant impossible le transfert des objectifs d'une marque à l'autre.

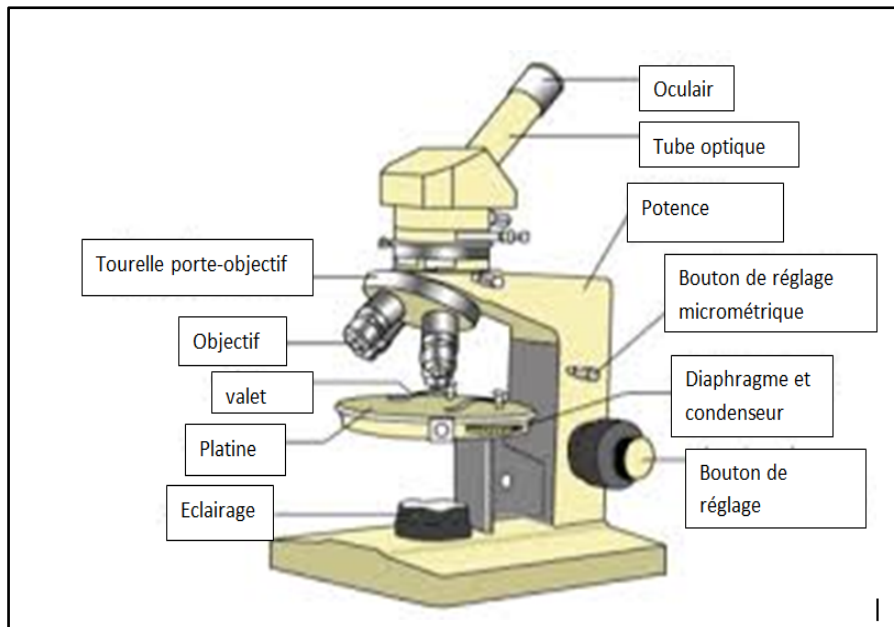


Figure II.17 Image d'un microscope optique.

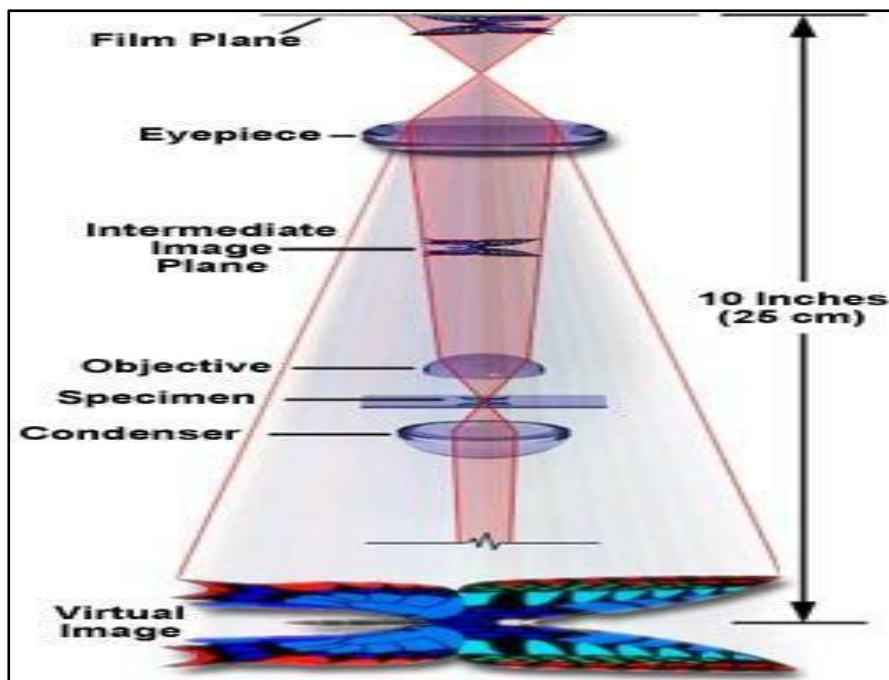


Figure II.18 : Formation de l'image (principe optique).

➤ **Mécanique**

Le microscope comporte :

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

➤ **Optique**

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

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

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

Il existe un certain nombre de constantes :

- ✓ L'ouverture numérique (angle maximum sous lesquels les rayons issus de l'objet peuvent pénétrer dans le système optique)
- ✓ Le grandissement
- ✓ Contraste de phase ou pas
- ✓ Immersion
- ✓ Longueur du tube
- ✓ Epaisseur de la lamelle couvre-objet.

II.3.6.3 Mode opératoire

A l'aide d'une seringue médicale nous déposons une infime gouttelette d'eau sur la surface de nos échantillons, que nous plaçons verticalement entre les valets du microscope optique (Figure II.17). Une image nette de la gouttelette est observée au microscope avec l'agrandissement souhaité. L'appareil photo numérique monté sur le microscope permet de faire la prise de photo de la gouttelette d'eau. L'image de la gouttelette est visionnée directement sur un écran PC relié via une interface à l'appareil photo, et l'image est ensuite traitée pour déterminer les angles de contact et l'indice d'hydrophobicité du matériau analysé

(Figure II.18). Pour obtenir une meilleure qualité d'image, nous avons utilisé une eau distillée bleuâtre, colorée en y ajoutant une petite poudre de bleu de bromure de butylène.

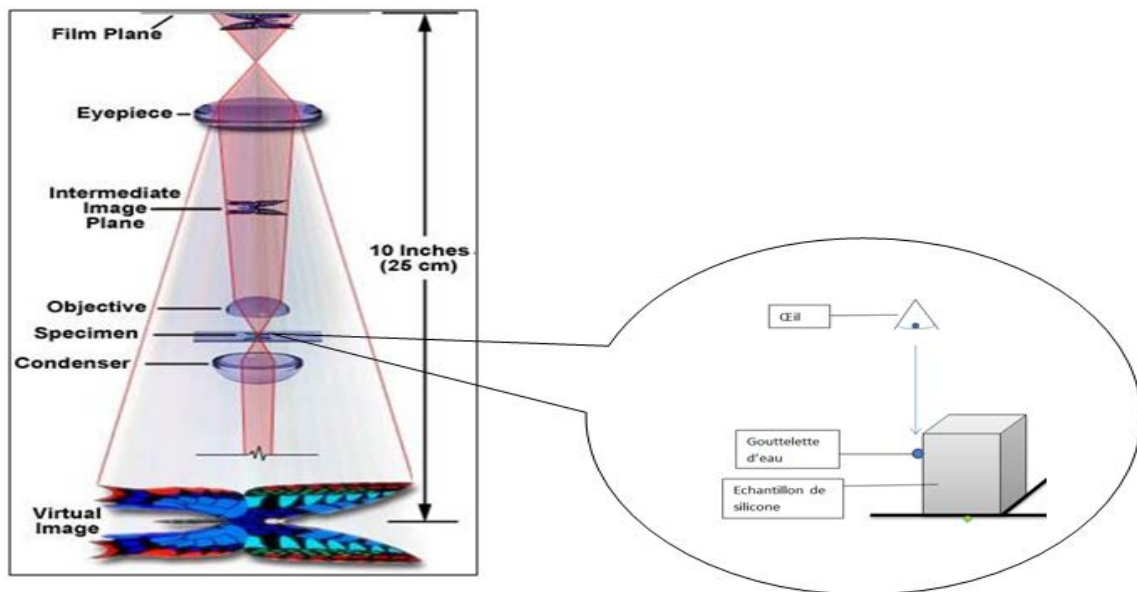


Figure II.19 schéma d'une goutte d'eau posé verticalement sur la surface du matériau.

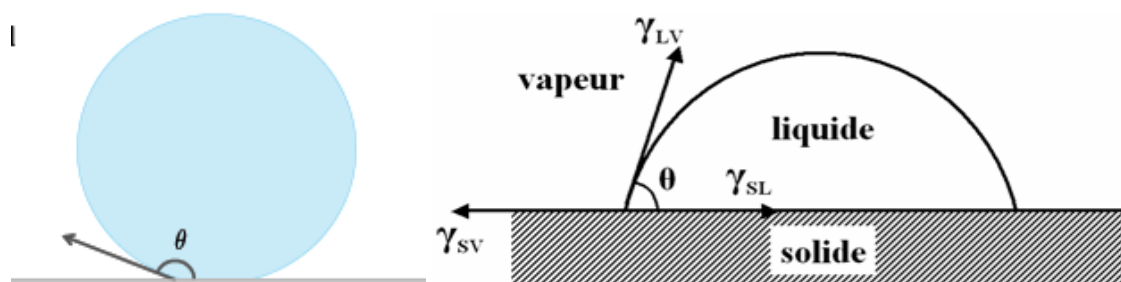


Figure II.20 Image de l'angle de contact.

II.3.8 Conclusion

Avant d'entamer la partie expérimentale, il été question de faire une présentation détaillait de la silicone, en précisant sa nature chimique, ces propriétés globale ainsi que ces domaines d'application. puis on a fait Les déférents techniques de mesures et des analyses présentées dans ce chapitre, nous ont permis de réaliser nos essais électriques, chimiques et mécanique dont les résultats sont présentés dans le chapitre III suivant, en vue d'avoir une meilleure approche possible pour une étude physico-chimique de la silicone.



Chapitre III
Résultats
expérimentaux

III.1 Introduction

Après avoir achevé nos essais et collecté les résultats des essais électrique et des analyse chimique au laboratoire de haute tension de université Bejaia et les L'étude expérimentale menée dans les différents laboratoires de Génie Electrique et Génie des Procédés de l'université A. Mira de Bejaia, au laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université M. Boudiaf de M'sila, de l'usine d'électro-industriel de FRIHA (Tizi Ouzou), au laboratoire de mécanique de l'université de Sétif, au laboratoire de recherche de biologie animale de l'université de Bejaia et centre de recherche militaire Alger. ont permis de tracer les caractéristiques électrique mécanique et physique ainsi que les spectres d'analyse chimique d'où ont été tirés des conclusions intéressantes.

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

III.2 Présentation, des résultats d'essais électriques

III.2.1 Mesure de la résistance

III.2.1.1 Mesure de la résistance transversale

La figure (III.1) représente la caractéristique $V(I_t)$ du matériau silicone à l'état vierge (V_g) et traité thermiquement (TH). La résistance transversale R_t , est déduite de la pente de la caractéristique $V(I_t)$ et La résistivité transversale ρ_t , calculée par l'équation (I.9) (Voir § I.6.2.1) sont dressées dans le tableau (III.1) pour l'état vierge et traité thermiquement pendant 100 h à 100 °C du matériau.

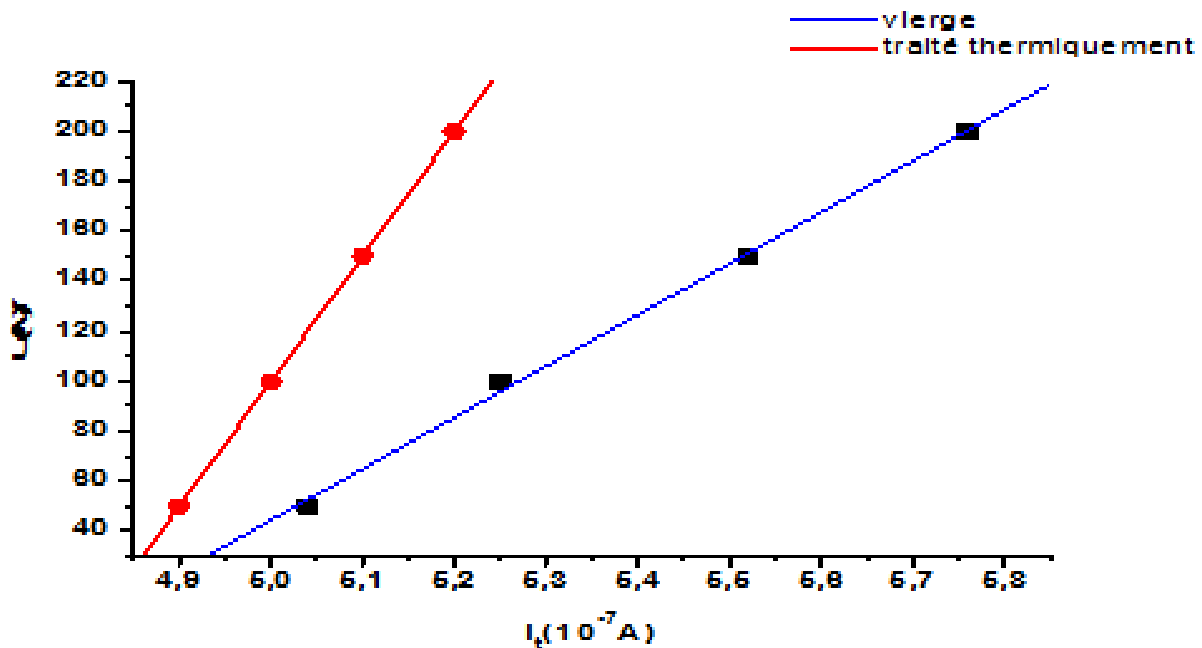


Figure III.1 Caractéristique $V(I_t)$ de la silicone à l'état vierge et traité thermiquement.

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

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

III.2.1.2 Mesure de la résistance superficielle

La figure (III.2) représente les caractéristiques $V(I_s)$ du matériau silicone à l'état vierge et traité thermiquement. La résistance superficielle R_s , déduite de la pente de la caractéristique $V(I_s)$ et la résistivité superficielle ρ_s , calculée par l'équation (I.10) (voir § I.6.2.2), sont dressées dans le tableau (III.2) pour l'état vierge et traité thermiquement pendant 100 h à 100 °C du matériau.

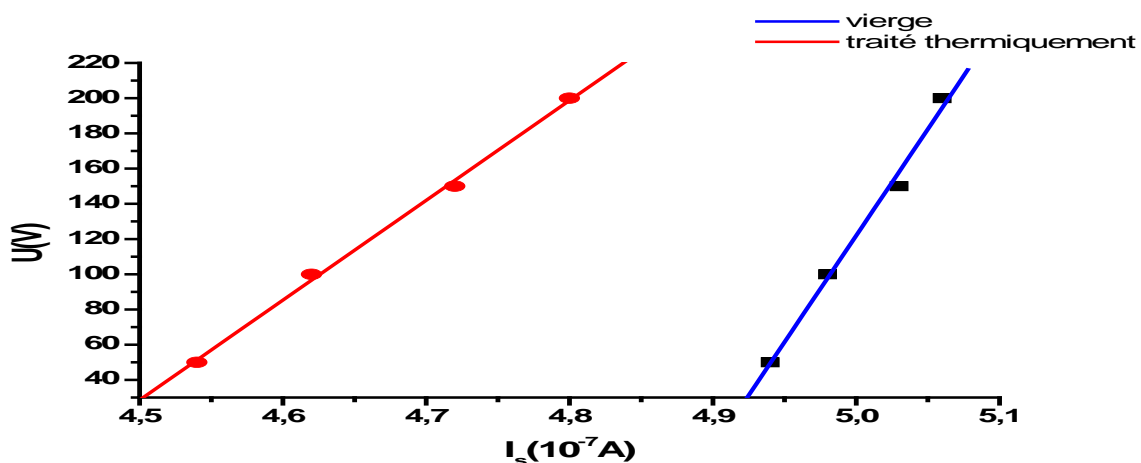


Figure III.2 : Caractéristique $V(I_s)$ de la silicone a l'état vierge et traité thermiquement

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

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

III.2.2 Rigidité diélectrique longitudinale

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

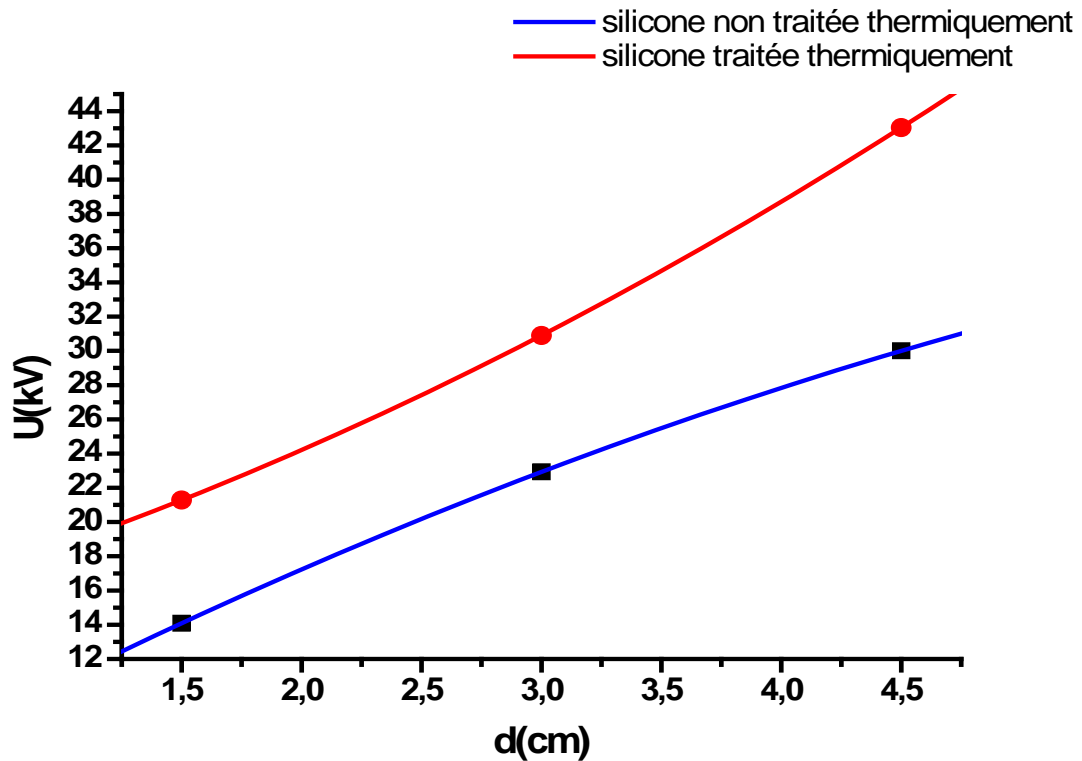


Figure III.3 Tension disruptive en fonction de la distance inter-électrodes de la silicone vieillie électriquement avec et sans traitement thermique.

Tableau III.3 : Rigidité diélectrique longitudinale E_1 de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique à 100 °C pendant 100 heures (EAHT) et vieillie électriquement (EA).

Silicone	Vierge	EAHT	EA
E_1 (kV/cm)	8.93	8.2	7.25

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

III.2.3 Mesure de capacité Cx et du facteur de perte tg δ

III.2.3.1 Mesure de capacité Cx

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

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

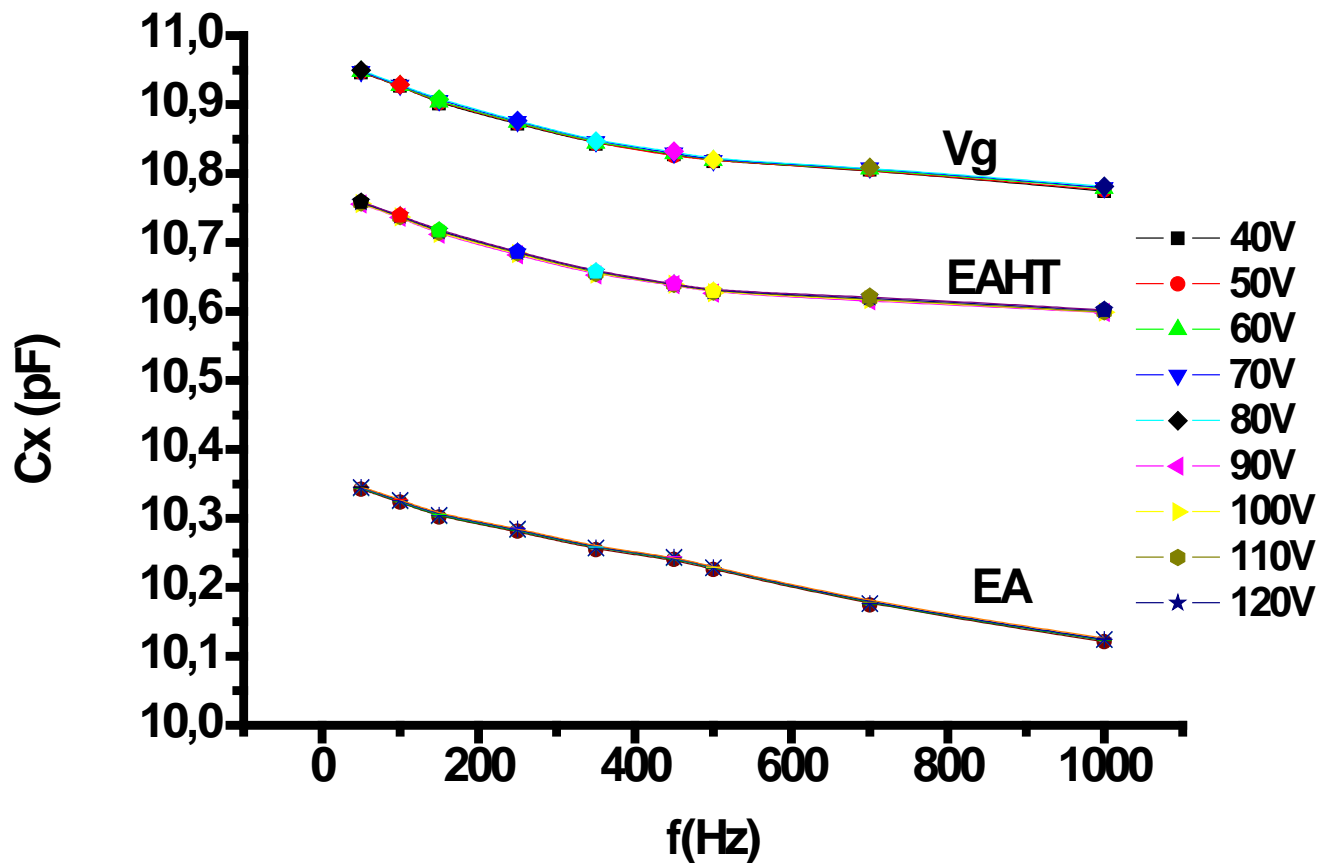


Figure III.4 C_x en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), Vieillie électriquement après traite thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA).

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

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

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

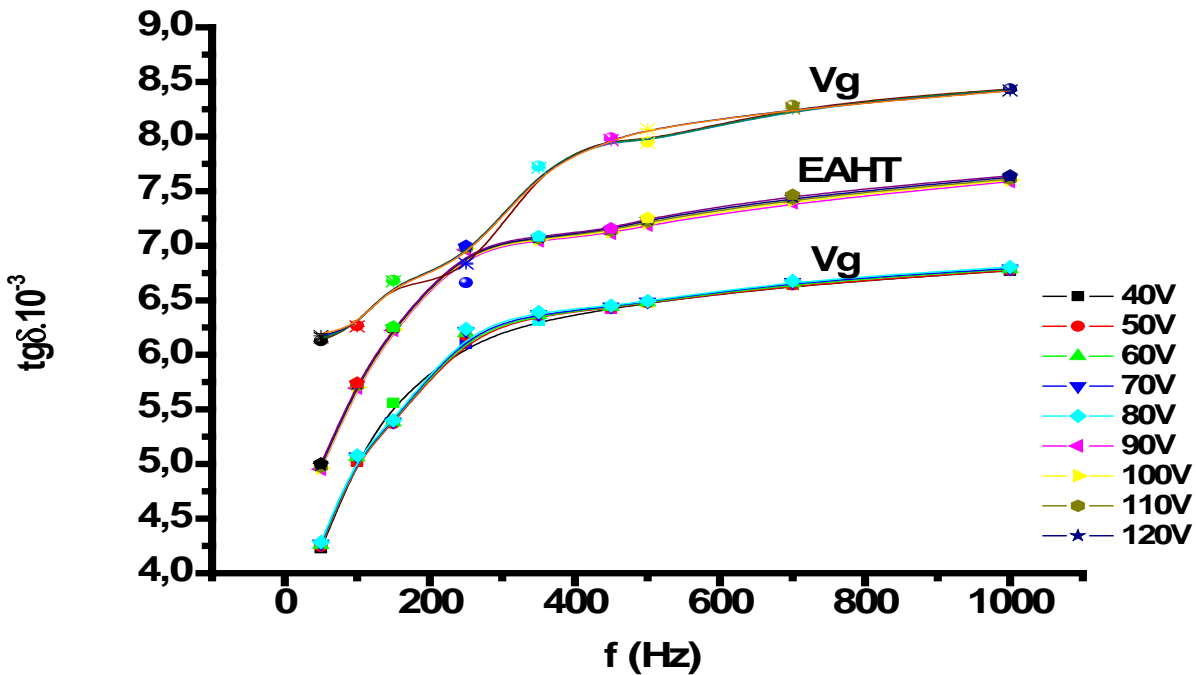


Figure III.5 $tg \delta$ en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA).

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

La permittivité électrique et l'indice de perte, calculés par le billet des équations (I.4) et (I.5), (voir § I.6.3 pour une tension $U=100V$ et une fréquence $f=50$ Hz à l'état vierge du matériau silicone, sont dressés dans le tableau (III.4).

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

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

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

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

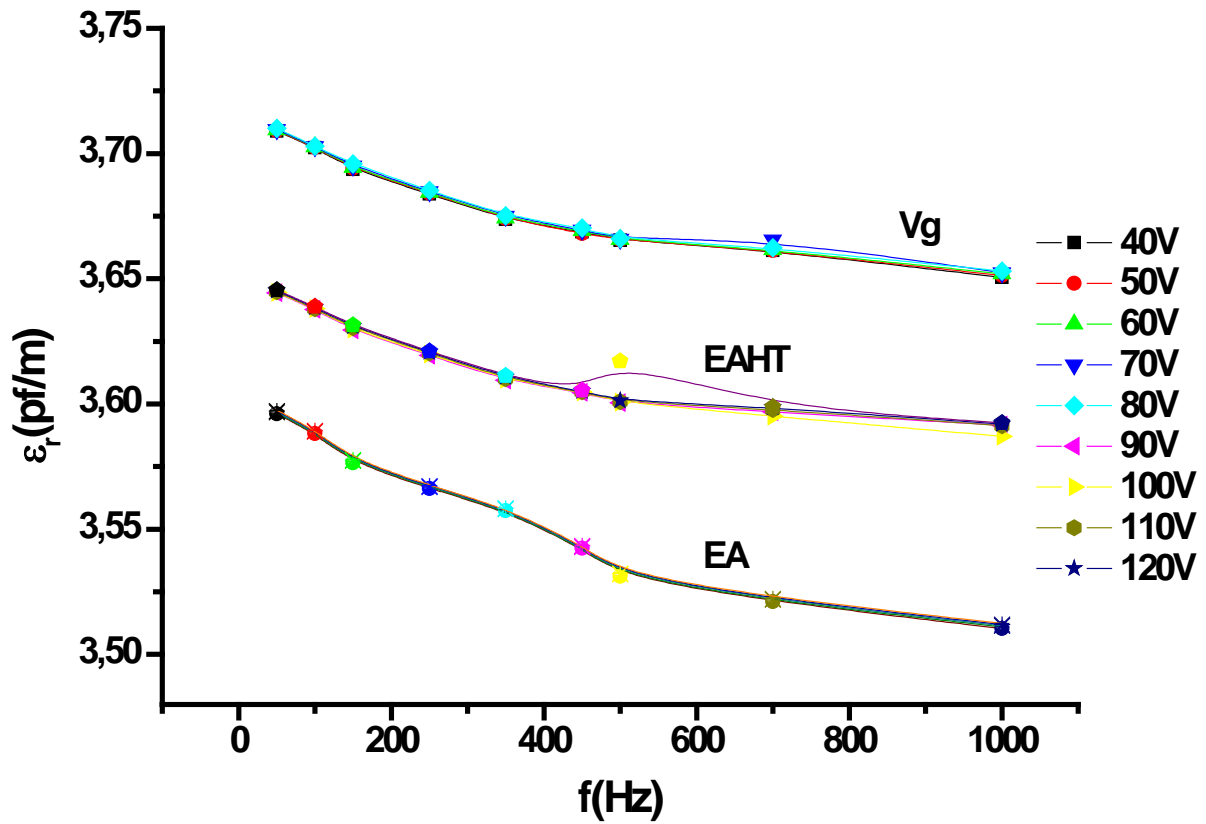


Figure III.6: Permittivité électrique ϵ_r en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA).

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

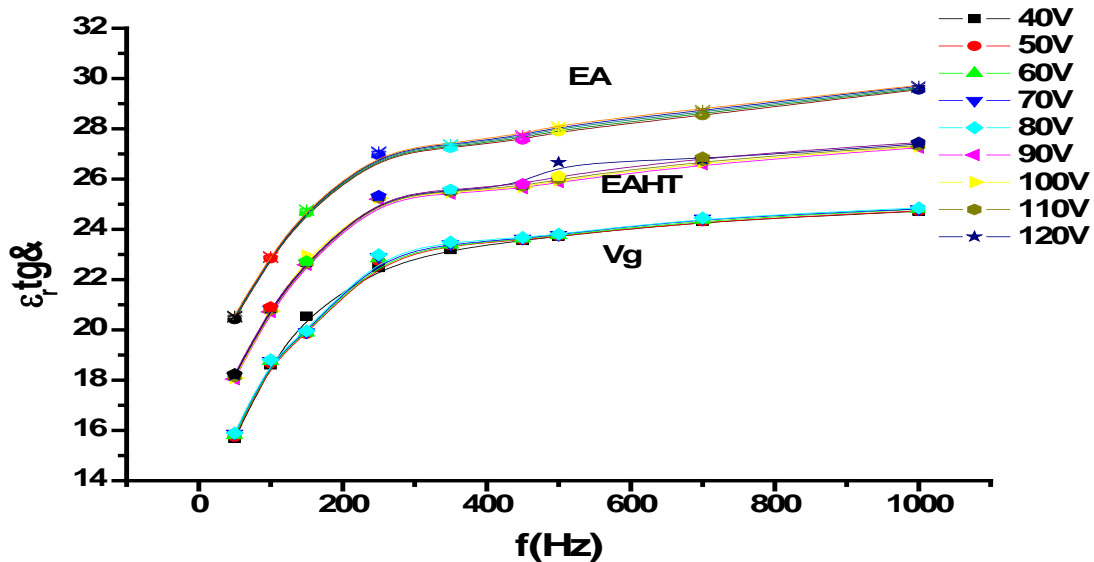


Figure III.7 Indice de perte en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA).

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

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

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

III 3.1.1 L'analyse morphologique de surface

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

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

La décharge électrique a laissé de légères saignées réparties sur toute la surface de l'échantillon en silicone vieilli sans traitement thermique, et moins ramifiées dans le cas de

l'échantillon de silicone vieilli électriquement après un traitement thermique. Le passage de la décharge a provoqué un dépoli de la surface, qui devient plus mate (figure III.11).

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

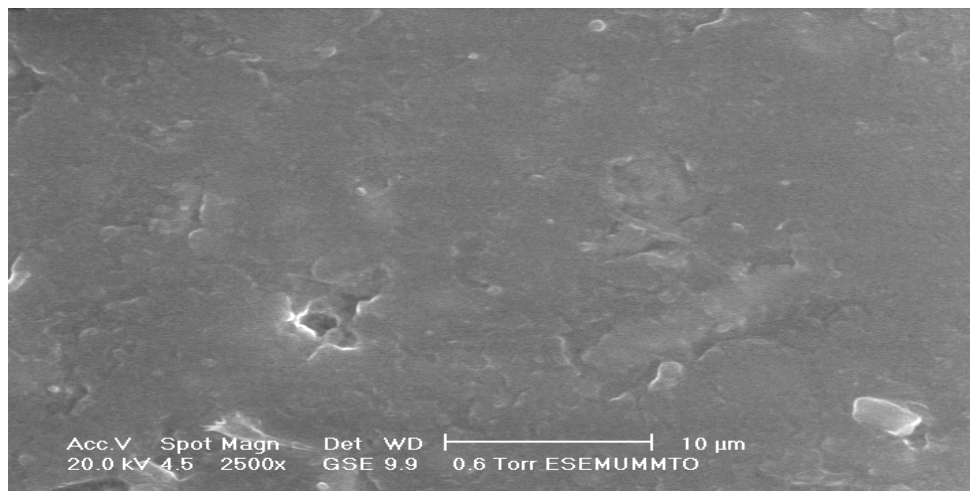


Figure III.8: Surface de la silicone vierge

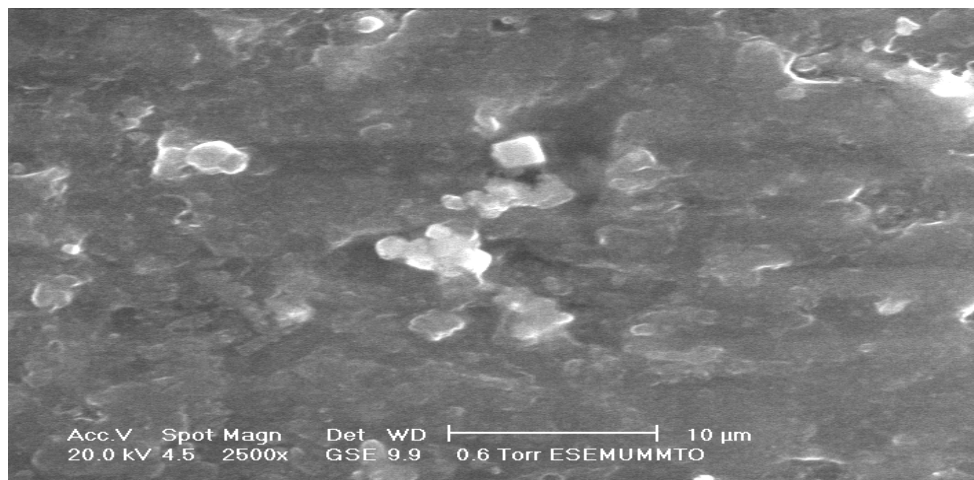


Figure III.9: Surface de la silicone vieillie sans traitement thermique

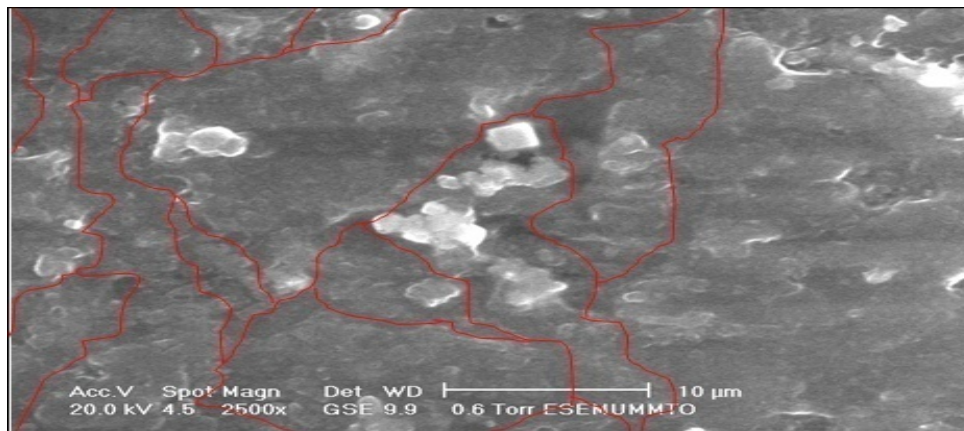


Figure III.10: Reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieilli sans traitement thermique.

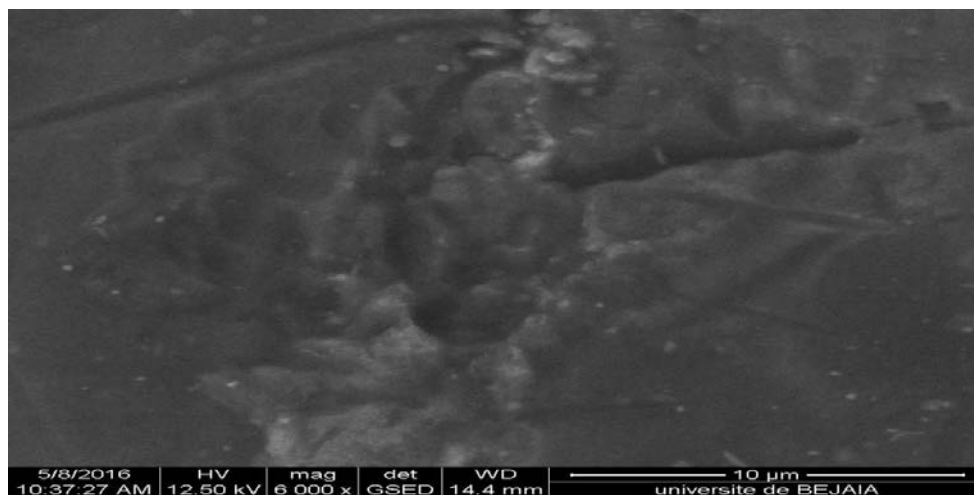


Figure III.11: Silicone vieillie électriquement après traitement thermique.

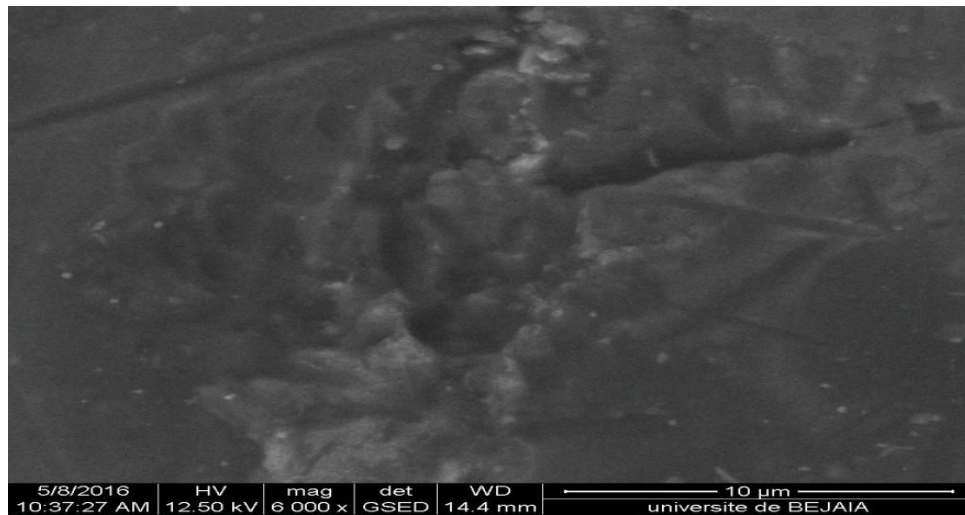


Figure III.12 : Reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieilli électriquement après traitement thermique

III 3.1.2 La Microanalyse

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

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

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

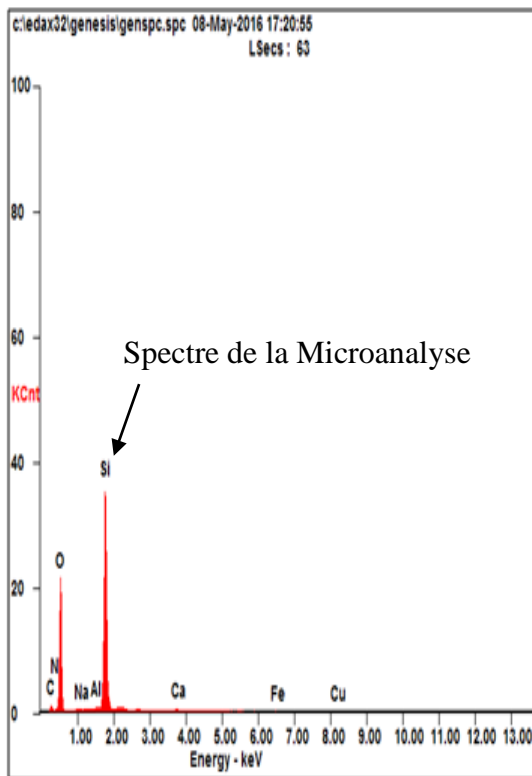


Tableau III.5: Taux des éléments chimiques dans le mélange de silicone traité thermiquement.

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

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

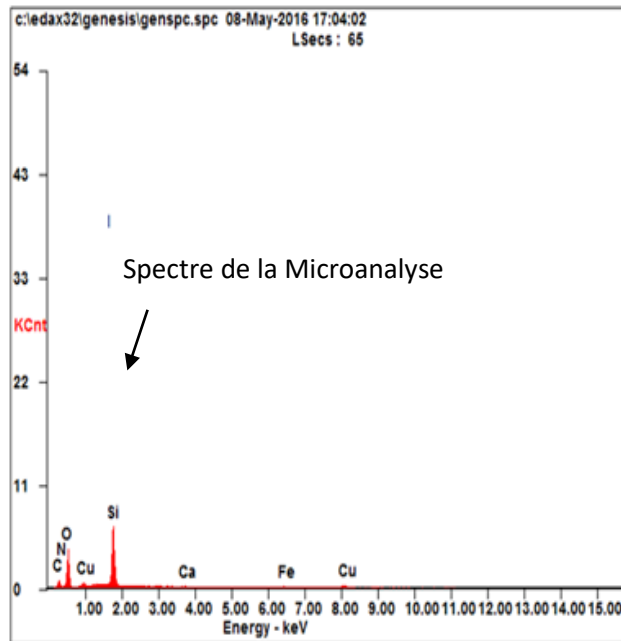


Tableau III.6: Taux des éléments chimiques dans le mélange de silicone

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

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

III.3.2 Analyse infrarouge

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

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

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

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

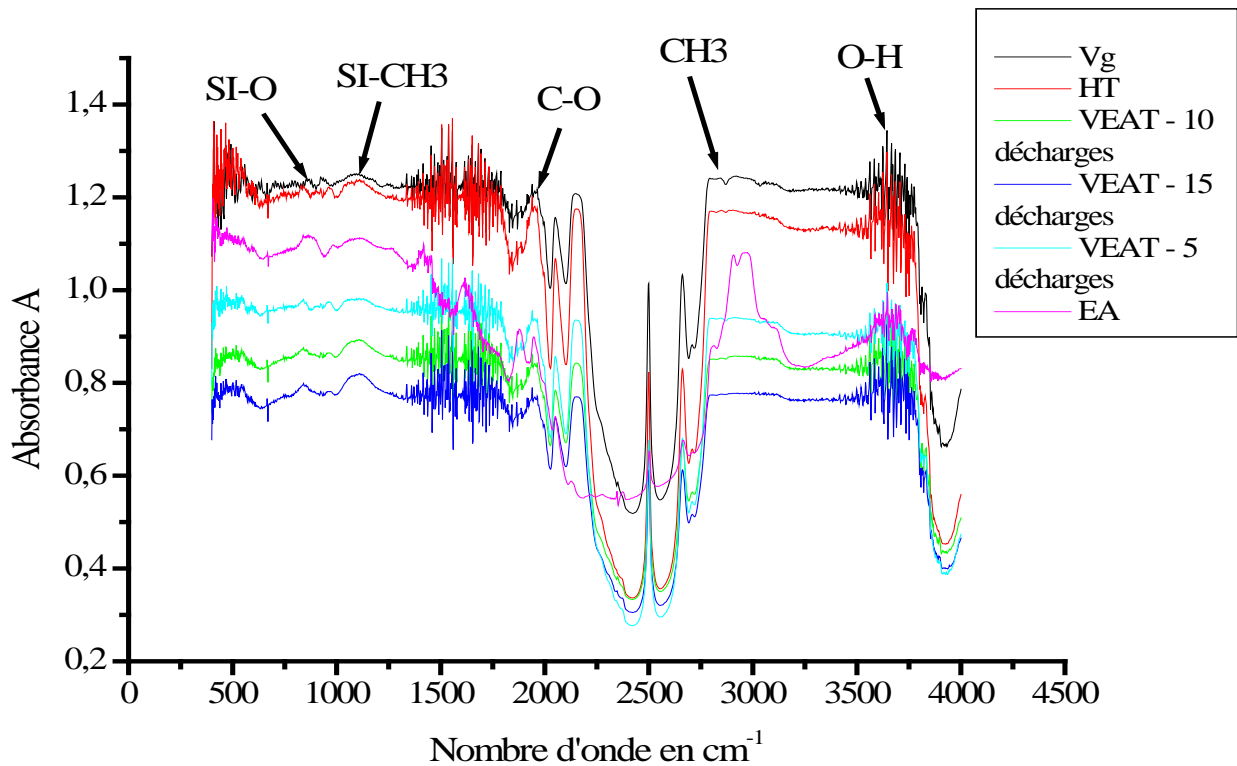


Figure III.15 : Spectre IR des échantillons vierge (Vg), traité thermiquement (HT), vieillis électriquement après traitement de la silicone (EAHT), et vieilli électriquement (EA).

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

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

importantes dans sa structure moléculaire mais une altération liée à l'oxydation témoignée par la présence des groupements carbonyles (C=O), et (O-H).

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

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

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

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

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

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

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

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux faibles angles 2θ allant de 0 à 80° , de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA) ont été déterminés. Et pour une étude comparative, les spectres obtenus sont tracés sur un même système d'axes illustrés sur la figure (III.16). Ces spectres montrent une structure combinée entre une partie cristalline correspondant à un arrangement ordonné des atomes et une partie amorphe où les atomes qui constituent le matériau sont désordonnés car ils ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance. La coexistence d'une phase cristalline et d'une phase amorphe, bien que largement supérieure à cette dernière ; prouve l'aspect semi-cristallin de la silicone.

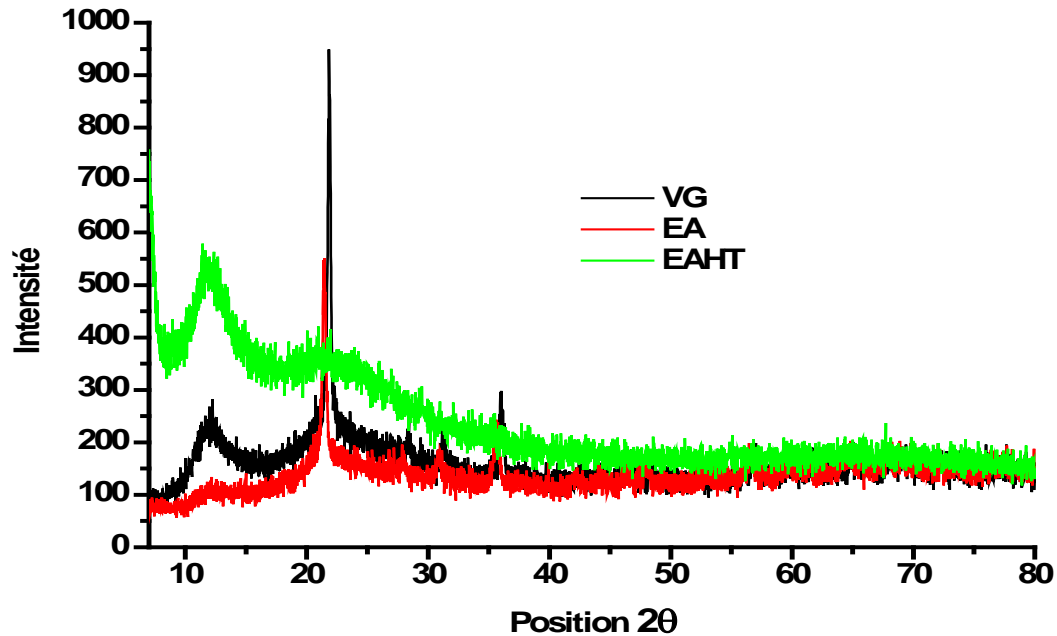


Figure III.16: Spectre DRX des échantillons vierge (Vg), vieilli électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieilli électriquement (EA) de la silicone.

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

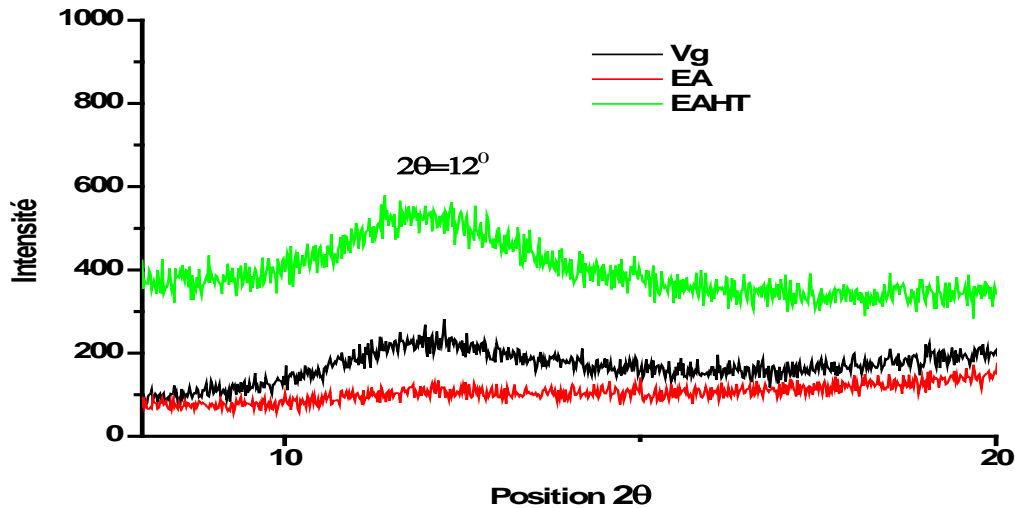


Figure III.17 : Spectre DRX des échantillons vierge, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement de la silicone à $2\theta=12^\circ$.

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

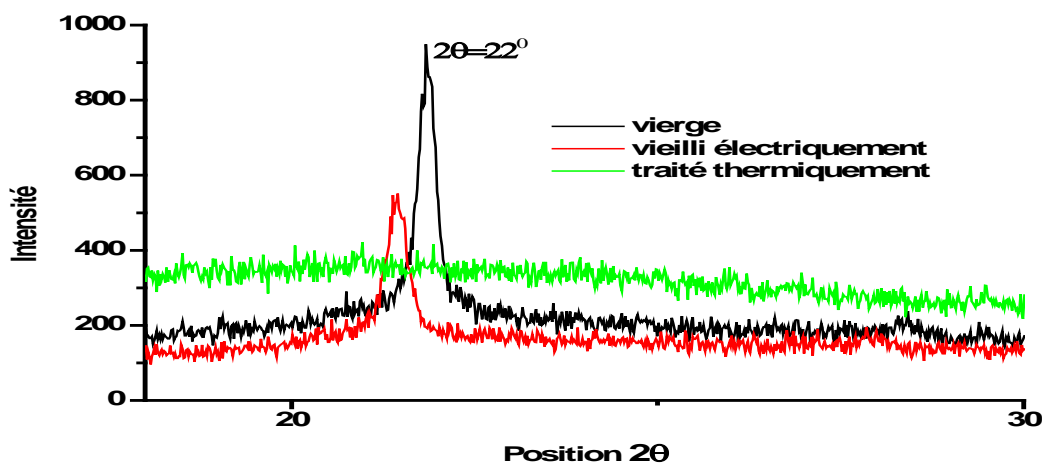


Figure III.18: Spectre DRX des échantillons vierge (Vg), vieilli électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieilli électriquement (EA) de la silicone à $2\theta=22^\circ$

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

Avec :

x_1 : Surface de la phase cristalline

x_2 : Surface de la phase amorphe

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

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

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

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

Remarquons également un déplacement des plans cristallins dans le cas de la silicone traité thermiquement, tout en gardant un taux quasi constant relativement à l'état vierge du matériau. Le vieillissement électrique favorise la destruction des cristallites, ce qui accélère la dégradation du matériau, alors que le traitement thermique restructure le matériau par rapport à la position des plans cristallins.

III.4 Les thermo grammes d'Analyse ATG/DTG/ATD

Ces analyses thermiques ATG/DTG/ATD sont réalisées sous atmosphère contrôlée inerte et dans une gamme de température allant de 20 à 1600 °C programmée à 20°C/mn. Les figures (III. 19. A,B,C et D), illustrent les Thermogramme de l'ATG, la DTG (dérivée de l'ATG) et de l' ATD, relatifs aux échantillons de silicone vierge, traité thermiquement, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement sans traitement thermique, donnant l'évolution du pourcentage de la perte de masse, la vitesse de la perte de masse, et le gradient du flux de chaleur par rapport à un état de référence, respectivement, en fonction de la variation de la température.

Les thermo-grammes des analyses ATG/DTG/ATD nous ont permis de déterminer les températures de dégradation thermique (la température initiale de décomposition (T_i), la

température du maximum de dégradation (T_m), la température de fin de dégradation (T_{fd}) et la température de fusion (T_f) des échantillons de la silicone.

Les thermo-grammes d'ATG nous permettent de déterminer les températures de tenue thermique (température de dégradation initiale (T_i)). On remarque d'après les figures (III.19) A, B, C et D relatives aux échantillons de silicone vierge, traité thermiquement, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement, que ces derniers affichent une bonne tenue thermique allant jusqu'à une température initiale de décomposition T_i égale à 375°C pour le cas vierge. Cette température est diminuée sous l'effet du vieillissement électrique, mais le traitement thermique de courte durée subi à la silicone a freiné cette dégradation voir Tableau (III. 8).

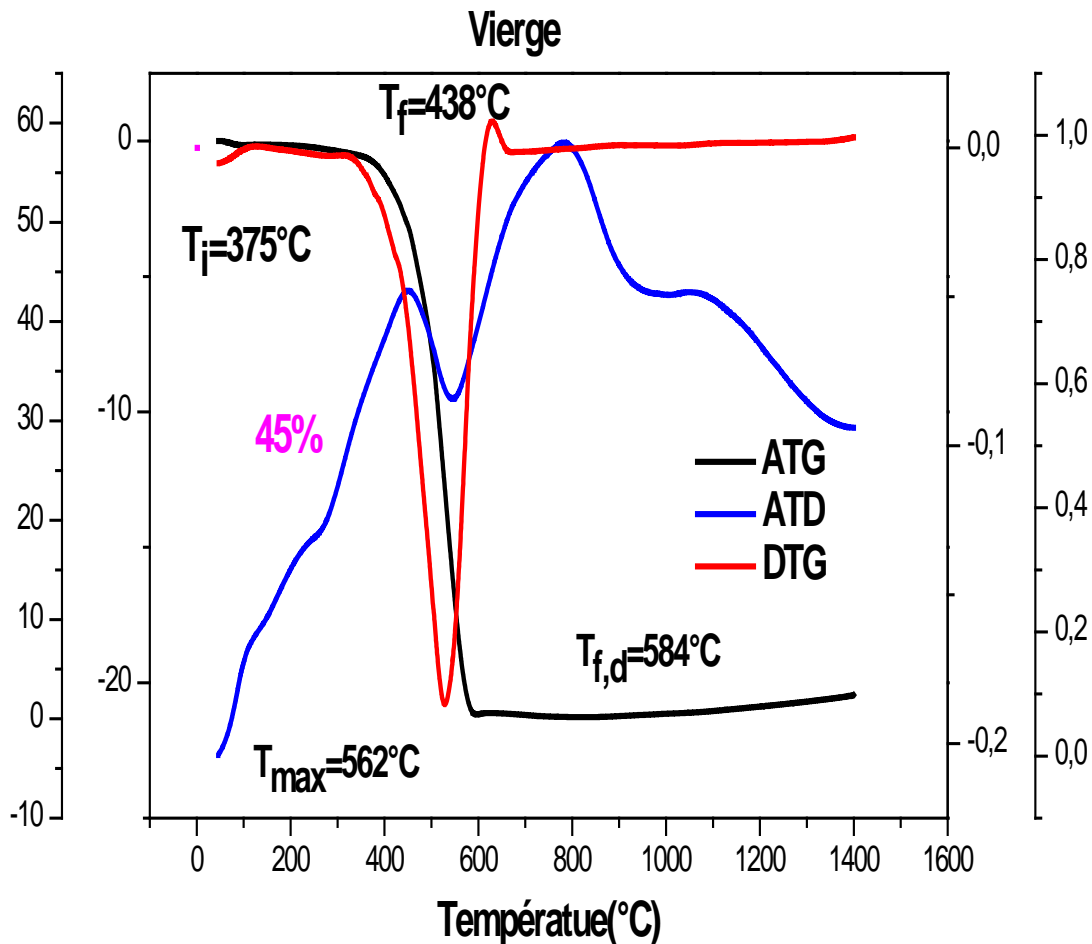


Figure III.19.A : Thermogramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons silicone.

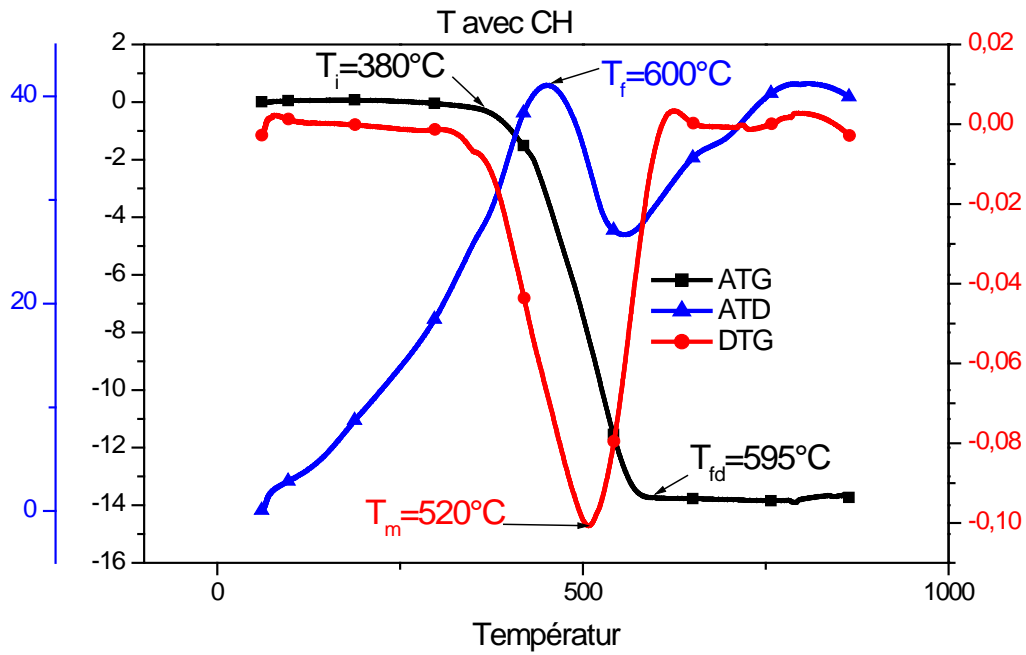


Figure III.19.B : Thermogramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons silicone

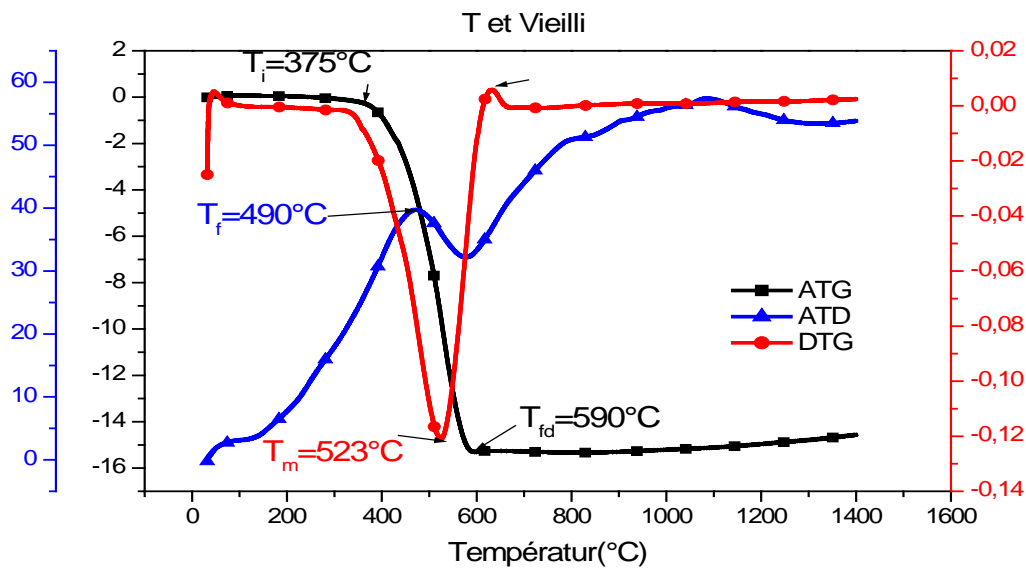


Figure III.19.C : Thermogramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons silicone.

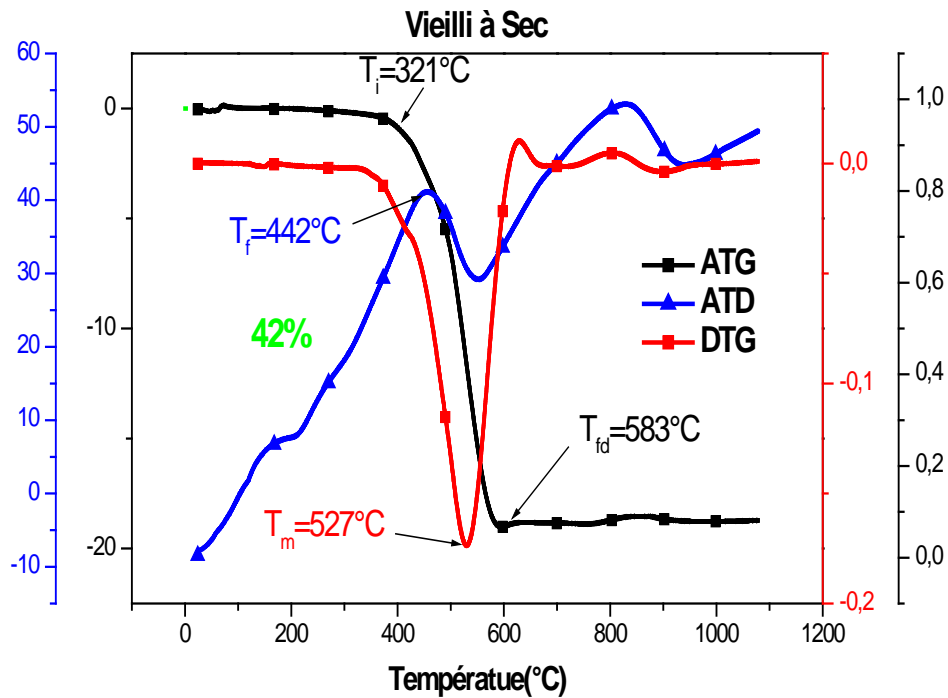


Figure III.19.D : Thermogramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons silicone.

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

Echantillon	T_i °C	T_m °C	T_{fd} °C	T_f °C	Taux de perte de masse (%)
Vierge	375	562	584	438	45
Traité thermiquement	380	520	595	600	42
Vieilli après traitement	375	523	590	490	44
Vieilli sans traitement	321	527	583	442	41

Au-delà de ces valeurs de T_i , une chute brutale des propriétés thermiques de la silicone est enregistrée, jusqu'à atteindre une température de fin de dégradation T_{fd} égale à 584°C dans le cas de la silicone vierge. Une légère diminution de la température T_{fd} est enregistrée dans le cas des trois autres échantillons étudiés, où le cas vieilli avec et sans traitement thermique prend de l'avantage par rapport au cas de la silicone traitée thermiquement (voir Tableau (III. 8)). S'en suit la rupture totale de la tenue thermique de tous les échantillons du matériau, se traduisant par une perte de

masse importante (voir tableau (III. 8) et figure (III. 20). Cette perte de masse importante est synonyme d'une mauvaise tenue thermique de la silicone, aux fortes températures.

Remarquons, cependant, que les échantillons de silicone vierge, et vieilli électriquement gardent un même comportement thermique jusqu'à une température de 583°C, où une légère différence de perte de masse d'environ 1% est notée entre l'échantillon vieilli électriquement après traitement thermique et le cas vierge (figure III.20). De même, une différence de perte de masse d'environ 4% est notée entre l'échantillon vieilli sans traitement thermique et le cas vierge. Soit, une différence de perte de masse d'environ 3% est notée entre l'échantillon vieilli sans traitement thermique et l'échantillon vieilli après traitement thermique. Ces différences qui avantagent les matériaux dégradés électriquement, et plus celui vieilli sans traitement thermique, peuvent être remises à la formation des doubles liaisons C=C révélées par l'analyse infrarouge, conférant aux matériaux dégradés électriquement une plus grande résistance thermique sur ces plages de température, relativement au matériau sain.

De même, les températures du maximum de dégradation (T_m) et de fusion (T_f) sont déterminées pour l'ensemble des cas d'échantillons étudiés, où T_m correspond au point de l'asymptote horizontale du thermo-gramme de la DTG et T_f correspond au pic de la phase endothermique du thermo-gramme de l'ATD (voir tableau (III. 8) et les figures (III.19) et (III.22). La même température de $T_{fd} = 584^\circ\text{C}$ est notée dans le cas des échantillons vierge et vieilli électriquement sans traitement thermique, alors que les échantillons traité thermiquement et vieilli électriquement après traitement thermique ont une température T_{fd} moins levé soit de 595°C et 590°C .

Les températures de fusion des quatre cas d'échantillon de silicone sont égales à 438°C , 600°C , 490°C et 442°C dans le cas de la silicone vierge, traitée thermiquement, vieillie électriquement après traitement thermique et vieillie électriquement, respectivement. Remarquons que la silicone traitée thermiquement offre la meilleure (plus élevée) température de fusion devant le cas vierge et vieillie électriquement avec et sans traitement thermique (voir tableau (III. 8) et figures (III.21).

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

De part ces résultats d'analyses ATG, DTG et ATD, nous concluons que le vieillissement électrique affecte sensiblement les performances thermiques de la silicone, alors que le traitement thermique de courte durée à $T=100^\circ$ pendant 100 heures confère au matériau silicone une plus grande résistance à la dégradation thermique sous la contrainte de champ électrique appliqué. Le traitement thermique de courte durée à $T=100^\circ$ pendant 100 heures du matériau silicone, rend ce dernier quasi insensible à l'effet de la contrainte électrique appliquée, en terme de tenue thermique et de perte de masse, relativement au cas vierge.

Cette nette amélioration des performances du matériau silicone traité thermiquement, face au vieillissement électrique, peut être due à un séchage et une réticulation du matériau sous ces conditions de traitement thermique, mais aussi à un changement de phase de celui-ci, ce qui a été vérifié par l'analyse DRX ci-dessus présentée.

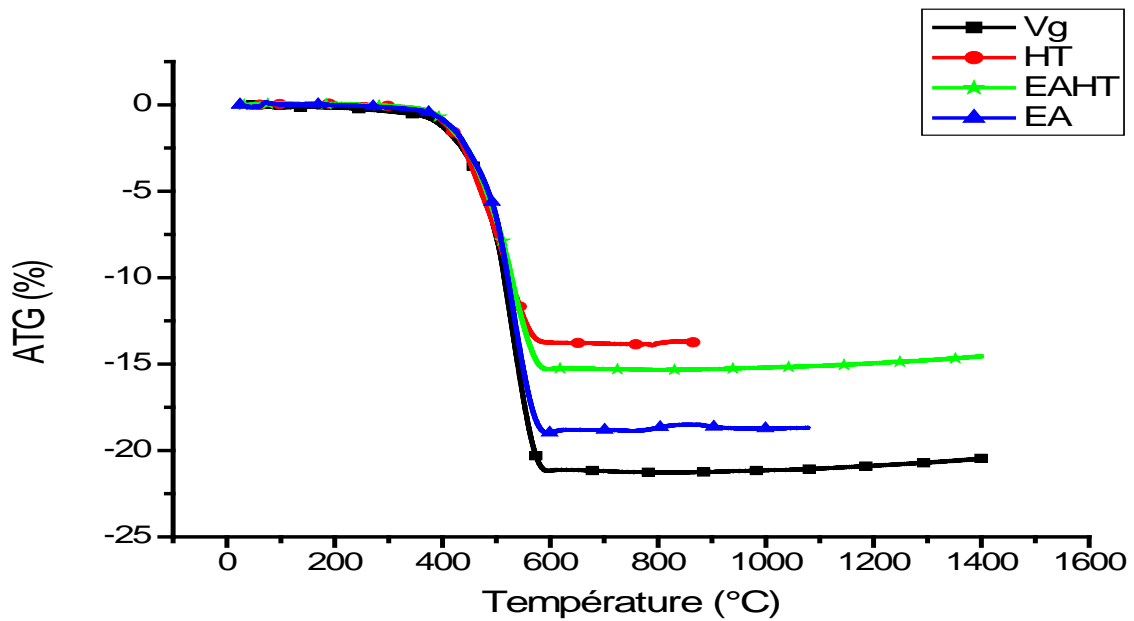


Figure III.20: Thermogramme de la variation du Taux de perte de masse ATG (%) en fonction de la température de traitement T (C°).

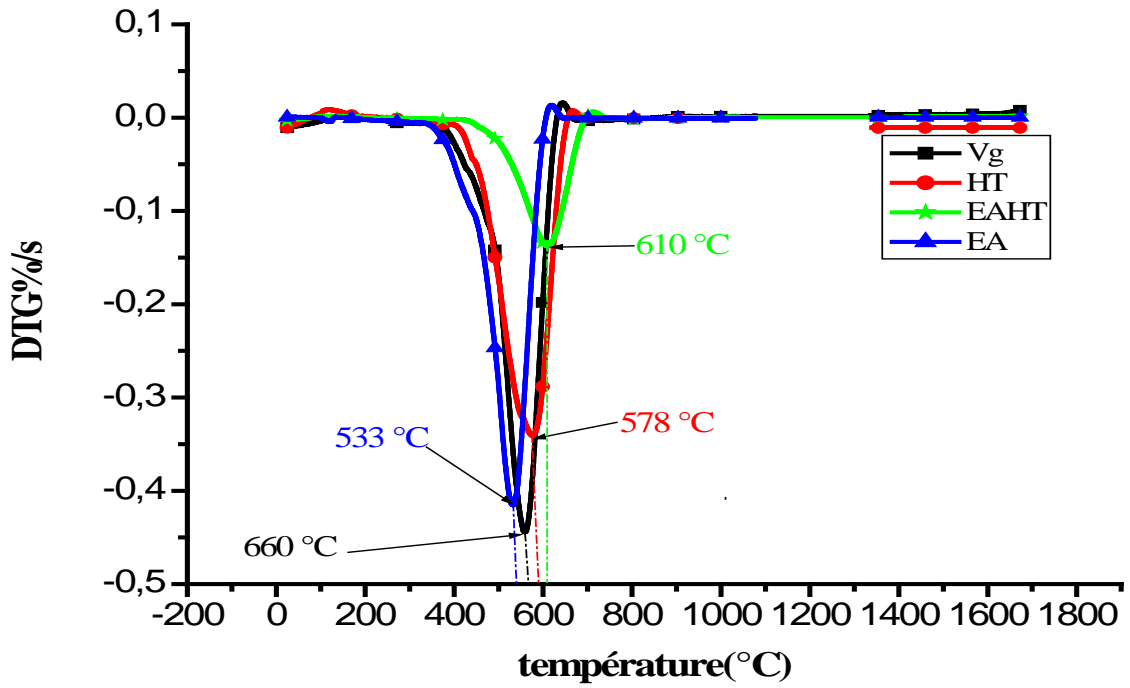


Figure III.21 Thermogramme de la variation de la vitesse de dégradation thermique de la silicone DTG.

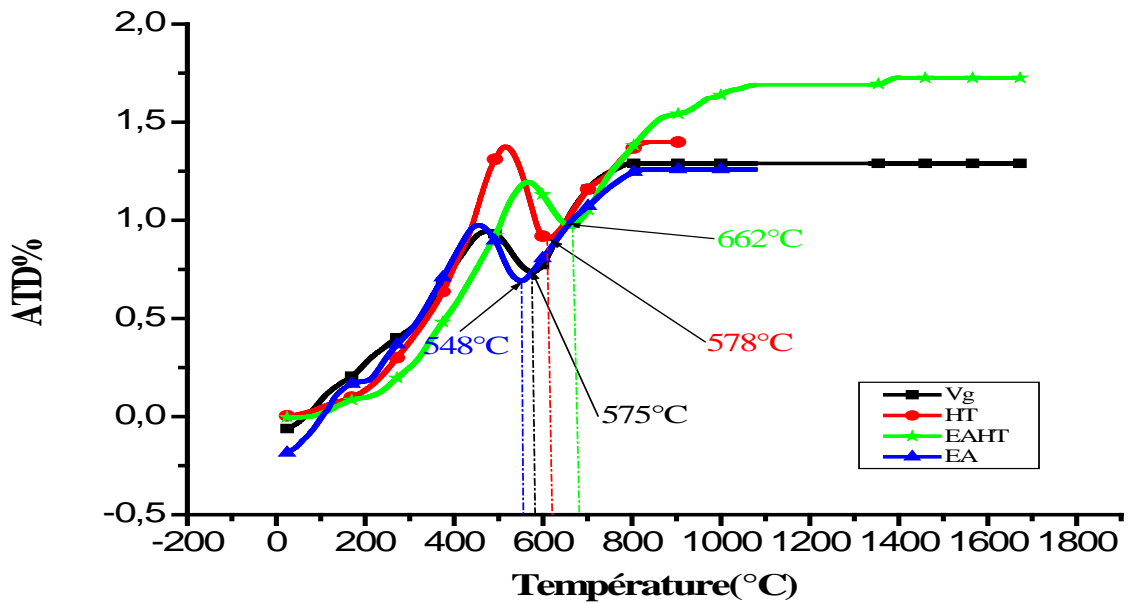


Figure III.22 Thermogramme de la variation du flux de chaleur ATD (%) en fonction de la température de traitement T (C°).

III.5 Les thermo grammes d'Analyse DSC

L'analyse thermique DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, ou en français calorimétrie différentielle à balayage) est réalisée sous atmosphère contrôlée inerte (Azote) et dans une gamme de température allant de -120 à +40 °C programmée à 10°C/mn. Les figures (Figure III.23 Figure III.24 Figure III.25), illustrent les Thermogramme de la DSC relatifs aux échantillons de silicone vierge, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement sans traitement thermique, donnant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence (air), en fonction de la variation de la température.

L'analyse est réalisée sous balayage d'un gaz inerte (Azote) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

Cette analyse permet d'observer les changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses (de phase), et les thermo-grammes obtenus par cette analyse DSC nous ont permis de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) et les températures de fusion et de cristallisation des échantillons de la silicone dans le cas des trois (03) états étudiés.

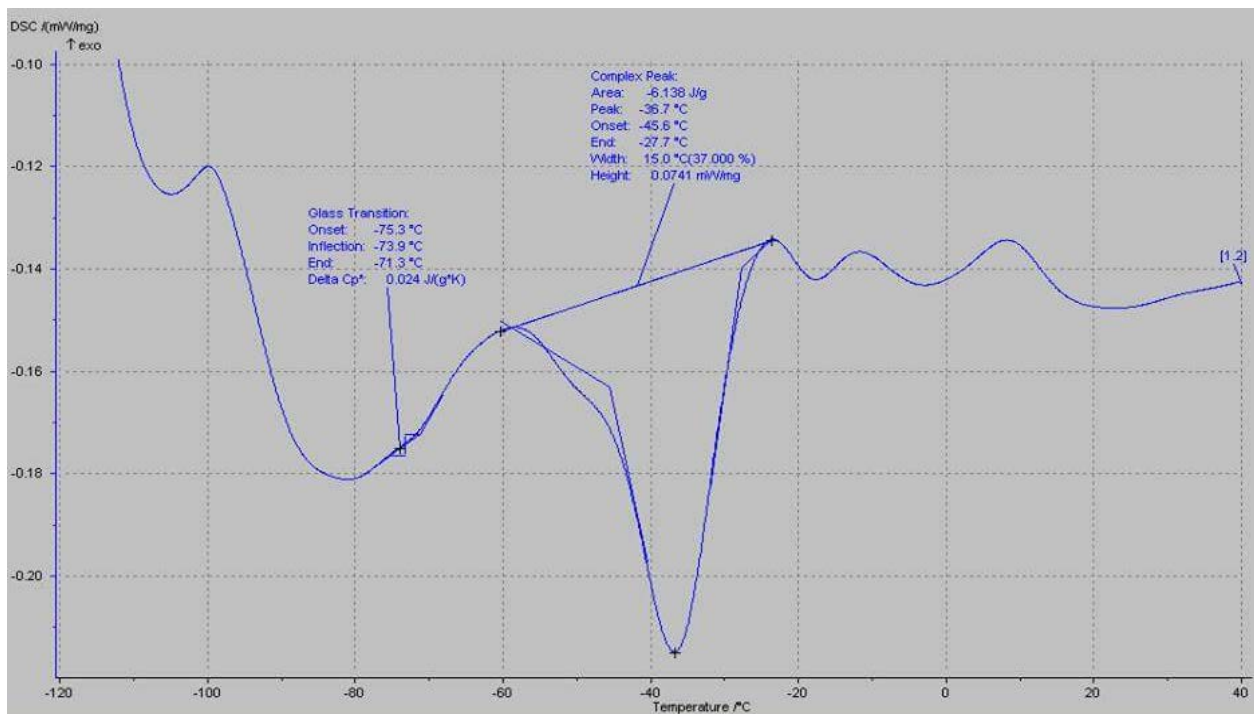


Figure III.23 thermo-gramme de la DSC (mw/mg) en fonction de la variation de la température T °C d'un échantillon silicone vierge.

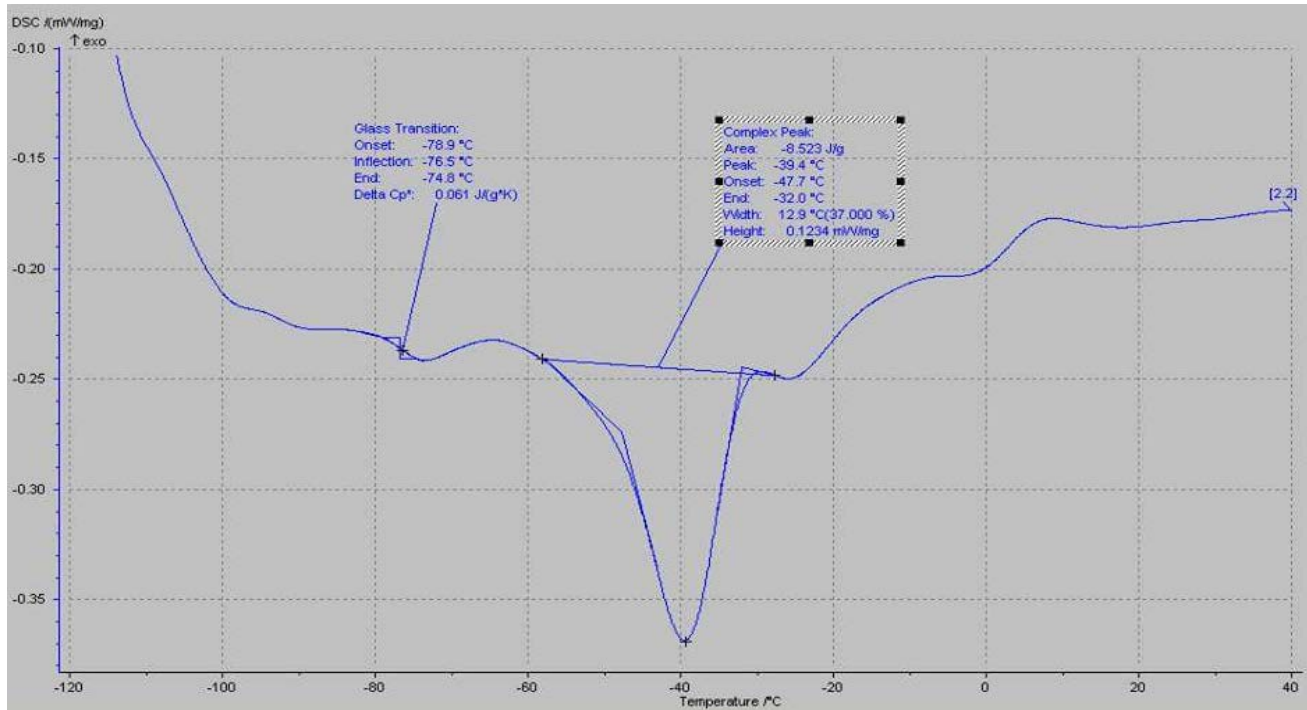


Figure III.24 thermo-gramme de la DSC (mw/mg) en fonction de la variation de la température T_g °C d'un échantillon silicone Vieilli électriquement après traitement thermique.

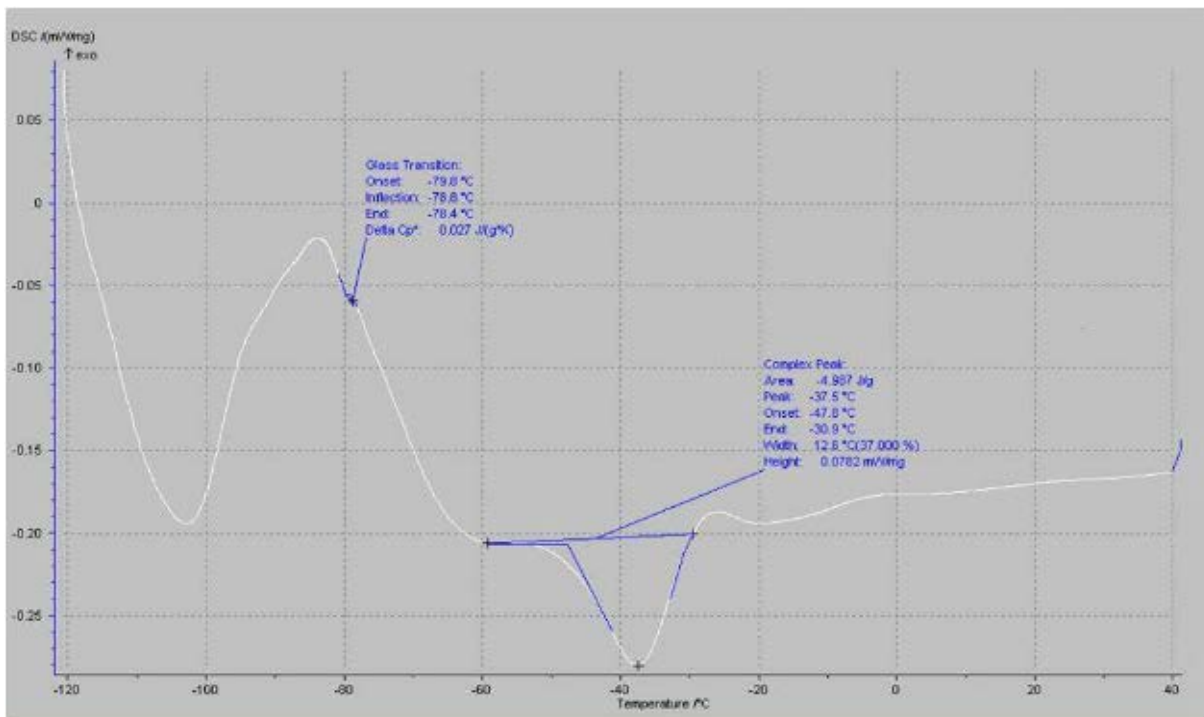


Figure III.25 thermo-gramme de la DSC (mw/mg) en fonction de la variation de la température T_g °C d'un échantillon silicone Vieilli électriquement.

Les résultats relatifs Tirés de la DSC sont dressés sur le tableau III.9

Tableaux III.9 Les températures de transition vitreuse T_g , de fusion et taux de cristallinité de la silicone

Les échantillons de la silicone	T_g °C	$T_f(^{\circ}\text{C})$ peak	Area(j/g) ΔH_f
vierge	-73.9 °C	-36.7°C	6.138(j/g)
traitement thermique	-76.5 °C	-39.4°C	8.523(j/g)
Vieilli à sec électriquement	-78.8 °C	-37.5°C	4.907(j/g)

Le polysiloxane vierge présente une température de transition vitreuse T_g de -73.9 °C caractérisant la transition de l'état amorphe à l'état vitreux du polymère. Cette valeur assez basse est caractéristique des polysiloxanes pour laquelle se produit un mouvement des chaînes polymériques. Au-dessous de T_g , le polymère est vitreux et cassant. Au-dessus de T_g , le polymère est souple.

Le vieillissement électrique à sec de la silicone affecte fortement la température de transition vitreuse qui diminue d'environ 5°C relativement à l'état vierge. Alors que le traitement thermique de ce matériau a réduit cet écart à un ordre de 2.6°C . Cette diminution de la température de transition vitreuse du polysiloxane serait due à une réorganisation des chaînes macromoléculaires qui diminuerait fortement le taux de cristallinité du polymère, mais à cet ordre de température, il devient vitreux et cassant. Cet effet est amorti par un traitement thermique de courte durée sous une température de 100°C pendant 100 heures.

III.6 Mesure de la rigidité mécanique

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

La figure (III. 26) représente la résistance à la rupture mécanique du matériau silicone solide, donnant la force de traction (F) appliquée au matériau silicone en fonction de l'allongement (ΔL), soit la représentation de la caractéristique $F=f(\Delta L)$. Le module de Young E, calculé par l'équation(II.8) (Voir §II .3.5.2)est dressé dans le tableau (III. 10) pour les trois états étudiés du matériau silicone (vierge, traité thermiquement à $T=100$ °C et $t=100$ heures, vieilli électriquement après un traitement thermique, et vieilli électriquement).

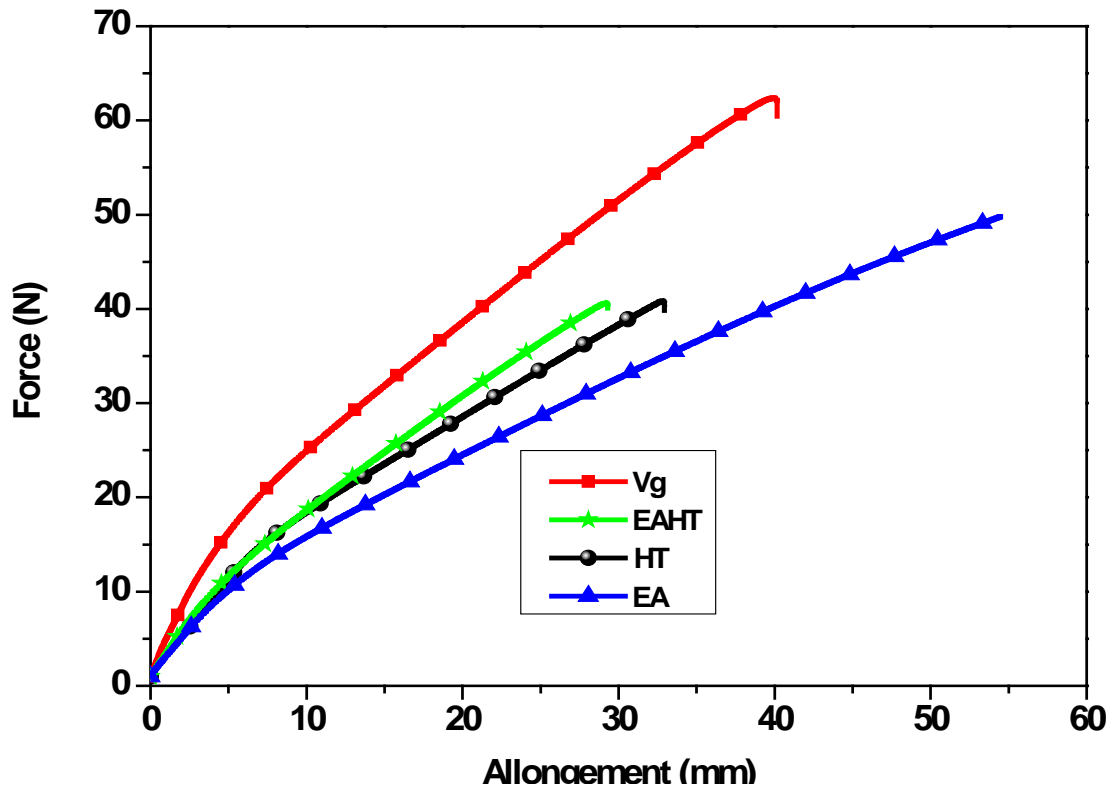


Figure III.26: Résistance à la rupture mécanique du matériau silicone solide $F=f(\Delta L)$.

Tableau III.10 : Tableau récapitulatif des Paramètres de détermination du module de Young de la silicone.

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

Avec :

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

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

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

E : module de Young ;

σ : Contrainte de traction

ϵ : déformation

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

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

Les courbes de la caractéristique $F=f(\Delta L)$ illustrées sur la figure (III. 26) reflètent des comportements des polymères thermoplastiques, plus particulièrement les polymères amorphes, à température ambiante. Il s'agit des matériaux ductiles, pour lesquels on y observe un domaine élastique avec un maximum d'allongement, ou seuil d'écoulement haut, caractéristique de l'apparition d'une diminution de section sur les échantillons du matériau, et ces derniers se déforment, quasiment à contrainte constante, jusqu'à la rupture.

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

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

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

III.7 Les résultats de mesure de l'hydrophobicité

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

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

La surface de la silicone vierge présente des gouttelettes discrètes dont l'angle de contact formé est obtus et égal à $\theta = 104,3^\circ$. Cette valeur témoigne d'un mouillage faible de cette surface, donc d'un bon état d'hydrophobicité de la silicone vierge auquel correspond un indice d'hydrophobicité $IH=1$ (figure III.27).

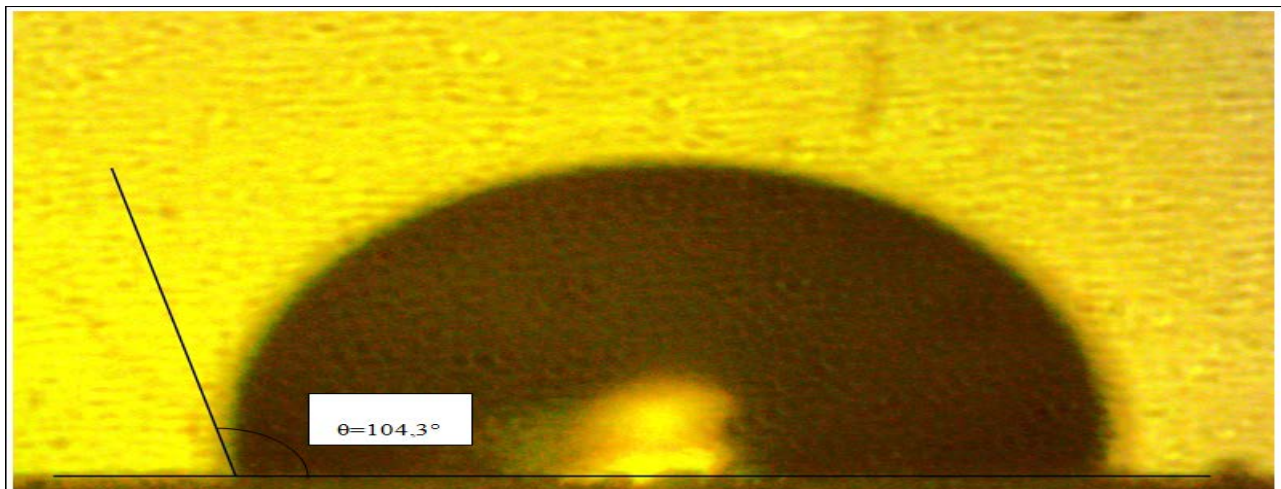


Figure III. 27. Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vierge.

Le traitement thermique de courte durée sous une température $T=100^\circ\text{C}$ pendant un temps $t=100$ heures, semble affecter légèrement l'hydrophobicité de la silicone, vu que la surface de la silicone traitée thermiquement (à $T=100^\circ\text{C}$ et $t=100$ heures) présente toujours des gouttelettes discrètes, dont l'angle de contact formé est aussi obtus mais légèrement diminué par rapport à l'état vierge, et égal à $\theta = 98,3$. Toutefois, la surface de la silicone traitée thermiquement conserve son caractère hydrophobe avec un léger mouillage sans perdre de son indice d'hydrophobicité qui est toujours égal à $IH=1$ (figure III.28).

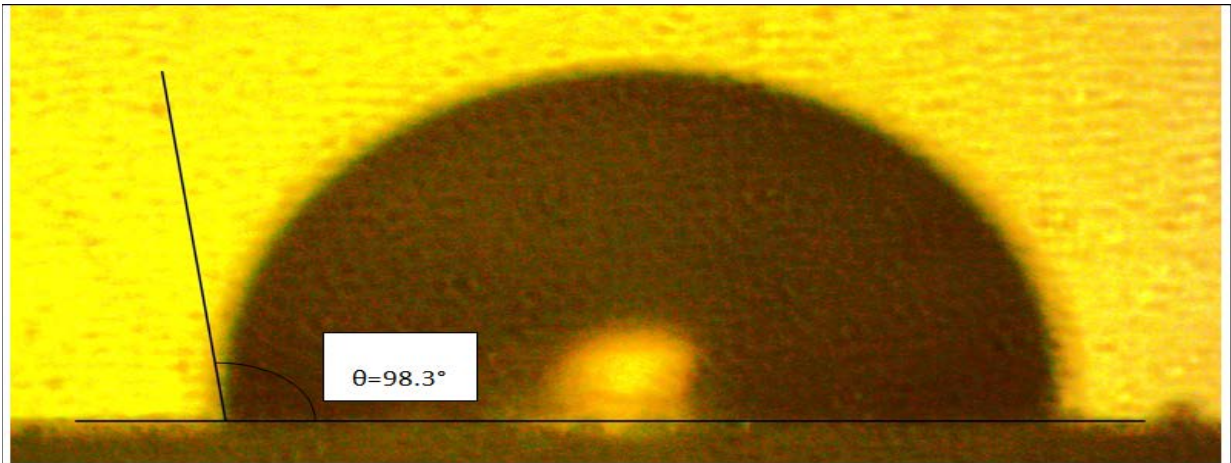


Figure III. 28 Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone traité thermiquement à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $t=100$ heures.

En plus du traitement thermique de courte durée sous une température $T=100^{\circ}\text{C}$ pendant un temps $t=100$ heures, le vieillissement électrique sous une contrainte de champ électrique longitudinale (AC/50 Hz) affecte davantage l'hydrophobicité de la silicone, vu que la surface de la silicone vieillie électriquement après un traitement thermique (à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $t=100$ heures) présente toujours des gouttelettes discrètes circulaires, mais dont l'angle de contact formé est aigu et encore diminué par rapport à l'état traité thermiquement, et est égal à $\theta=76,96^{\circ}$. La surface de la silicone vieillie électriquement après un traitement thermique perd légèrement son caractère hydrophobe avec un mouillage caractérisé par un indice d'hydrophobicité égal à $IH=2$ (figure III.29).

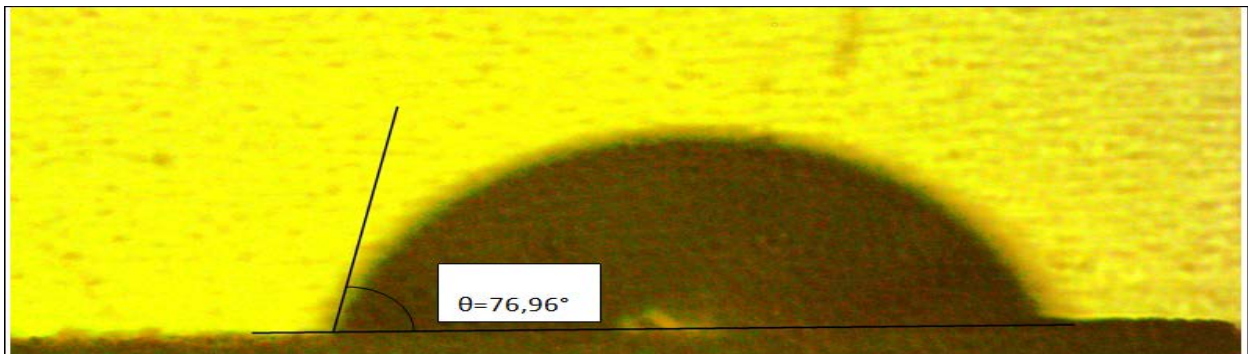


Figure III. 29 Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement après un traitement thermique à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $t=100$ heures.

Le vieillissement électrique sous une contrainte de champ électrique longitudinale (AC/50 Hz) (sans traitement thermique préalable) affecte énormément l'hydrophobicité de la silicone, vu que la surface de la silicone vieillie électriquement, sans traitement thermique, présente toujours des gouttelettes discrètes circulaires, mais dont l'angle de contact formé est aigu et encore diminué par rapport à l'état vieilli électriquement avec traitement thermique, et est égal à $\theta=59,3^{\circ}$. La surface de

la silicone vieillie électriquement sans traitement thermique perd davantage de son caractère hydrophobe avec un mouillage caractérisé par un indice d'hydrophobicité égal à $IH=2$ (figure III.30).

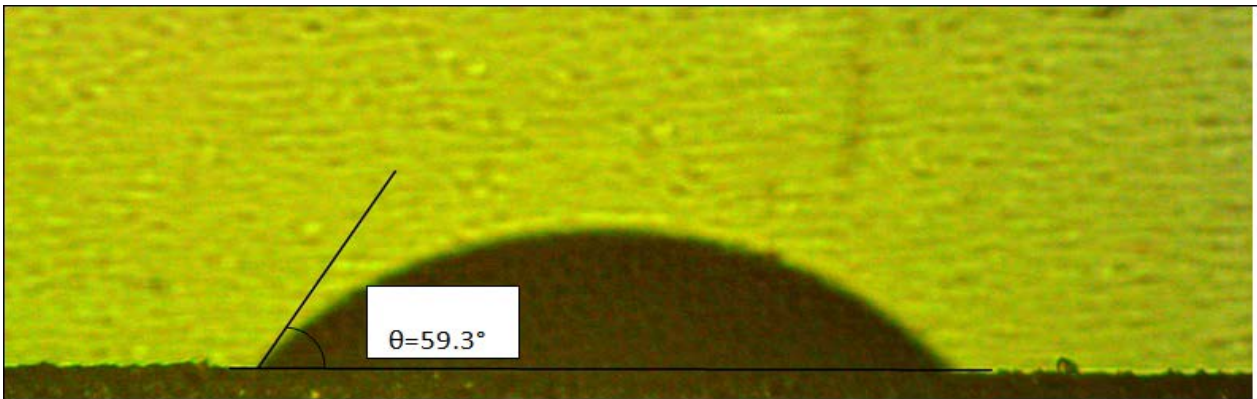


Figure III. 30 Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement sans traitement thermique.

III.8 Conclusion

D'après les résultats obtenus et présentés dans ce chapitre nous avons conclu qu'une contrainte de champ électrique appliquée au matériau silicone, conduit à son vieillissement qui se traduit par une diminution de ses performances électriques, mécaniques, physiques et thermiques. En d'autres termes, le vieillissement électrique se manifeste par la diminution de la rigidité diélectrique longitudinale et de la capacité du matériau et par une augmentation de son facteur de perte, sur le plan électrique. De plus, une diminution de la rigidité mécanique traduite par un faible module de Young, une diminution de l'hydrophobicité traduite par un indice d'hydrophobicité IH réduit, et enfin une réduction de la stabilité thermique. Ce changement de comportement du matériau est directement lié à la modification de sa morphologie, suite à la déformation de sa structure moléculaire, révélée par les analyses chimiques MEB, FTIR, DRX, ATG/DTG/ATD et la DSC. Toutefois, un traitement thermique de courte durée ($t=100$ heures à $T=100^\circ\text{C}$) a permis d'améliorer les performances électriques, mécaniques, physiques et thermiques de la silicone sous l'effet de la contrainte de champ électrique.

Une corrélation peut, ainsi, être établie entre le comportement électrique et chimique du matériau, liant la variation des grandeurs électriques (EI , Cx et $\text{tg}\delta$), mécaniques (Module de Young E), physiques (IH) et thermiques (T_2), aux modifications morphologiques du matériau, traduisant la dégradation de ce dernier. L'oxydation de la silicone, favorisée par l'énergie de la décharge électrique de surface par effet couronne, suite à l'application du champ électrique, conduit à la détérioration de ces propriétés.



Chapitre VI
Discussion des
résultats

IV.1 Discussion des résultats

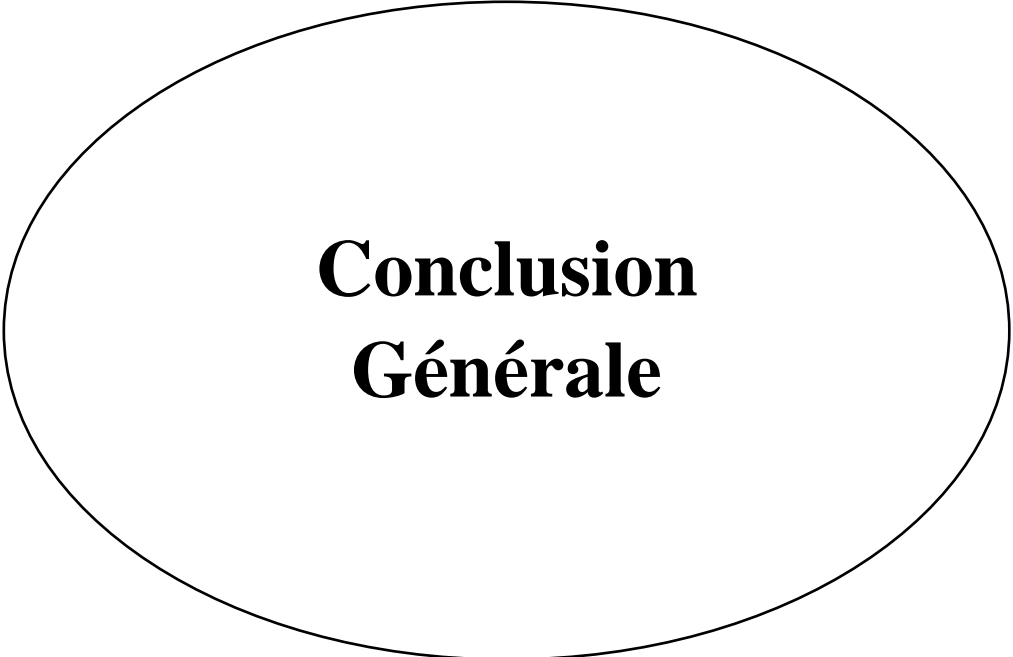
Dans ce chapitre seront discutés les résultats des essais électriques et des analyses chimiques présentés dans les deux chapitres précédents. L'objectif est de mettre en évidence la corrélation qui existe entre les comportements électrique et chimique du matériau et reliant la variation des grandeurs électriques aux modifications morphologiques du matériau permettant ainsi d'expliquer la dégradation de ce dernier.

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

- La dégradation de la silicone sous l'effet de la contrainte de champ appliqué peut être liée directement à la fragilisation de ce matériau suite au changement de phase opéré, au mécanisme d'oxydation produit et à l'altération de sa surface sous l'effet de l'intense énergie de décharge, ce qui se traduit par une diminution de ses performances électrique, mécanique, physique et thermique.
- Le champ électrique appliqué au matériau induit, à l'échelle microscopique, une déformation des liaisons physiques et/ou chimiques par étirement, distorsion ou changements de distance entre chaînes voisines, ce qui peut contribuer à la création de défauts dans la microstructure, qui constituent des zones faibles.
- L'analyse infrarouge a montré que la contrainte du champ électrique renforce le mécanisme d'oxydation de la silicone (présence des liaisons C=O et O-H) qui est un processus naturel de vieillissement des matériaux. Cependant, ce processus est freiné par le traitement thermique de courte durée (100 heures à 100 °C).
- L'analyse DRX a révélé que la structure moléculaire de la silicone est affectée par l'action du champ électrique appliquée. La perte de cristallites pourrait être produite par les forces résultant de l'interaction du champ électrique alternatif avec des molécules polaires (des zones amorphe) de la silicone. Toutefois, un traitement thermique de courte durée (100 heures à 100 °C) ralentit ce processus de dégradation.
- D'autre part, L'effet thermique qui accompagne la décharge glissante en surface de la silicone pourrait conduire à une augmentation locale de la température (sur les trace de la décharge), qui avoisinerait la température de fusion des zones cristallines de la silicone (environ 520 °C révélée par l'analyse ATD), ce qui créerait une contrainte hydrostatique qui pourrait perturber l'état d'équilibre dans la structure de la silicone, et provoquerait une augmentation du facteur de pertes $\tan \delta$ [35,36,38]

- L'analyse de la DSC a relevé que le vieillissement électrique à sec de la silicone affecte fortement la température de transition vitreuse qui diminue d'environ 5°C relativement à l'état vierge, alors que le traitement thermique de ce matériau a réduit cet écart à un ordre de 2.6°C. Cette diminution de la température de transition vitreuse du polysiloxane serait due à une réorganisation des chaînes macromoléculaires qui diminuerait fortement le taux de cristallinité du polymère, mais à cet ordre de température, il devient vitreux et cassant. Cet effet est amorti par un traitement thermique de courte durée sous une température de 100°C pendant 100 heures.
- Le vieillissement électrique réduit la rigidité mécanique de la silicone. La diminution significative du module de Young pourrait être attribuée à la réduction du réseau cristallin de la silicone et son changement vers la phase amorphe après sa dégradation sous l'effet du champ électrique dans les différentes conditions imposées, comme révélé par l'analyse DRX, ce qui confère à la silicone vieillie électriquement une faible rigidité mécanique. Une fois de plus, le traitement thermique de courte durée (100 heures à 100 °C), subi à la silicone, a permis d'améliorer sa rigidité mécanique sous l'effet de la contrainte du champ électrique.
- Le thermo-traitement de courte durée (t=100 heures et T°=100 °C) pourrait avoir produit :
 - ✓ Le dégazage de l'échantillon de silicone qui atténuerait l'intensité de la décharge glissante.
 - ✓ L'activation de l'agent de réticulation résiduel résultant de l'augmentation de la température. Cette opération renforcerait les doubles liaisons fortes C=C et C=O, révélées par l'analyse IR, qui sont des liaisons sans libre rotation et possédant des énergies de liaisons élevées (528 et 640 kJ/mol.).
 - ✓ La perte de plastifiant qui présente une rigidité diélectrique faible.
 - ✓ L'augmentation de la température qui a induit un réarrangement des chaînes moléculaires de la zone amorphe de la silicone, conduisant à la cristallisation de cette région et à l'amélioration des points de faibles structures du matériau. Ceci est traduit par l'augmentation du taux de cristallinité, révélé par l'analyse DRX, et la texture plus régulière de l'échantillon de silicone
 - ✓ Traité thermiquement, révélée par l'analyse morphologique MEB.

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



**Conclusion
Générale**

Conclusion générale

Notre travail s'inscrit dans le cadre de la dégradation des matériaux dans l'isolation des systèmes électriques.

Dans notre étude nous sommes penché sur le cas de la silicone qui est un matériau très intéressant dans le domaine électrique en cas particulier pour l'isolation électrique et le revêtement des isolant et sans vaste domaine d'application vu ces bonne performances électrique qu'elle présent liés entre autre son caractère hydrophobe très demandé.

Nous avons exposé ce matériau, dans un premier temps à une contrainte de champ électrique, vieilli électriquement a sec puis nous avons additionné, dans un deuxième temps un traitement thermique pendant 100 heures et a 100°C. Après on a relevé, des mesures électriques de rigidité diélectrique longitudinale, de résistances (résistivités) transversale et superficielle, de capacité (permittivité) électrique, de pertes (facteur de pertes) électriques, ainsi que des analyses chimiques MEB, FTIR, DRX, ATG/DTG/ATD et la DSC ont été réalisées aux laboratoire de haute tension et de génie des procédés des universités de Béjaia a Tizi Ouzou, et au labo de recherche a Alger pour tester les performances de ce premier dans les deux cas envisagés.

Les résultats obtenus par ces études expérimentaux ont permis de comprendre le comportement de ce matériau à l'échelle moléculaire et de corrélér celui-ci à son comportement électrique, ce qui a permis de tirer des conclusions intéressantes sur le comportement physico-chimique de la silicone, que nous résumons comme suit :

- ✓ Le vieillissement de la silicone, sous l'effet de la contrainte du champ électrique, affecte ces performances électriques.
- ✓ le vieillissement électrique affecte sensiblement les performances thermiques de la silicone.
- ✓ Le vieillissement électrique à sec de la silicone affecte fortement la température de transition vitreuse.
- ✓ Le traitement thermique de courte durée (t=100 heures à T=100 °C), a permis d'améliorer les performances diélectriques de la silicone.
- ✓ le traitement thermique de courte durée à T=100° pendant 100 heures confère au matériau silicone une plus grande résistance à la dégradation thermique sous la contrainte de champ électrique appliqué d'après les analyse chimique.
- ✓ La dégradation de la silicone se manifeste par une diminution de sa rigidité diélectrique longitudinale et de sa capacité (permittivité électrique) et par une augmentation de son facteur de perte.

Conclusion générale

✓ Cette dégradation est liée à la fragilisation de la silicone à l'échelle microscopique due au changement de phase d'un état cristallin à l'état amorphe de certaines zones du matériau et au mécanisme d'oxydation qui est accéléré sous l'effet de la contrainte de champs, électrique, Ainsi qu'à la modification de sa morphologie superficielle due au passage de la décharge électrique qui a provoqué un dépoli de la surface du matériau.

✓ Le caractère hydrophobe de la silicone accentue localement la dégradation à l'endroit de la gouttelette conductrice.

✓ Une corrélation peut ainsi être établie entre le comportement électrique et chimique du matériau liant la variation des grandeurs électriques (C_x , $\text{tg}\delta$, R_t , R_s , ρ_t , ρ_s , ϵ_r et E_1) aux modifications morphologiques du matériau, traduisant la dégradation de ce dernier.

Ce travail nous a permis une meilleure compréhension du phénomène de dégradation des isolants.



**Liste
bibliographique**

La liste bibliographique

- [1] **B. Hardman.** Silicones in Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, 2e éd., vol. 15, p. 204-308, J. Wiley & Sons, New York, 1989.
- [2] Silicone adhesive sealants & adhesives in Handbook of Adhesives, 3^{ème} éd, I. Skeist, Van Nostrand Co. Inc., New York, 1990.
- [3] **J.PHALIPPOU,** "Verre : Aspects théorique", Technique de l'Ingénieur, Référence AF3600, Montpellier, Juillet, 2001.
- [4] **A. ANTON et J.L. STEINLES,** "Micas et produits micacés", Techniques de l'Ingénieur, Référence D2360, Toulouse, Mai 1997.
- [5] **D. H. NGUYEN,** "Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique", Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 28 Novembre, 2005.
- [6] **H. Hillborg, U. W. Gedde,** "Hydrophobicity changes in silicone rubbers", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation", Vol. 6, pp. 703-717, 1999.
- [7] **Gustavsson T.G., Gubanski S.M., Hillborg H, Karlsson S. Gedde U.W.** Ageing of Silicone Rubber Materials under AC and DC Voltages in a Coastal Environment, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8. No. 6, 2001, pp.1029-1039.
- [8] **L. Carette, J.M. Pouchol.** "Silicones: Traité plastiques et composites", Techniques de l'ingénieur, A3475, pp. 1-18, 2001.
- [9] **L. Dupont, S. Lefebvre, Z. Khatir, S. Bontemps.** "Evaluation of substrate technologies under high temperature cycling", International Conference on Integrated Power Systems, pp. 63-68, 2006.
- [10] **L. Lebrun, S. Bruzard, Y. Grohens, D. Langevin.** Elaboration and characterization of pdms–htinbo5 nanocomposite membranes. European Polymer Journal, Vol. 42, pp. 1975–1985, 2006.
- [11] **J. D. Le Roux and D. R. Paul.** Preparation of composite membranes by a spin coating process, Journal of Membrane Science, Vol.74, No.3, pp.233-252, 1992.
- [12] **P. Carlberg,** Development of Nanoimprint Lithography for Applications in electronics, Photonics and Life-sciences, Thèse Doctorat de l'Université de Lund, Sweden, 2006.
- [13] **J.-M. Pouchol, L. Carette.** "Silicones", Technique de l'ingénieur, Réf: A3475, 1995.
- [14] **Y. Yao, Z. Chen, G.-Q. Lu, D. Boroyevich, K. D. T. Ngo,** "Characterization of encapsulants for high-voltage, high-temperature power electronic packaging", Proceedings 60th of Electronic Components and Technology Conference (ECTC), pp. 1834-1840, 2010.

La liste bibliographique

- [15] **U. Kaltenborn, J. Kindersberger, and J. Speck**, “Surface behaviour of epoxy castings during the early ageing period,” in Proceedings of the 1998 IEEE 6th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, 1998. ICSD, pp.269–272,1998.
- [16] **M. Amin and M. Salman**. “Aging of polymeric insulator (an overview),” Rev. Adv. materials Science, pp. 96–116, 2006.
- [17] **J. P. Reynders, I. R. Jandrell, and S. M. Reynders**. “Review of aging and recovery of silicone rubber insulation for outdoor use,” IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 6, no. 5, pp. 620–631, 1999.
- [18] **V. Duréault-Ollier**. “Vieillissement de surfaces d’isolateurs en résine époxy anhydride : rôles respectifs des UV et du champ électrique,” Université Joseph Fourier, 1992.
- [19] **N. Fujioka and S. Ohgaki**, “Tracking degradation of silicon rubber,” in 10th International Symposium on High Voltage Engineering, Montreal, Canada, 1997.
- [20] **R. Daviaud et C. Filliatre**. Coordinateurs, Rappels généraux sur la chimie macromoléculaire et les propriétés générales des polymères, in Int.
- [21] **Louis Gros** ; Élastomères Silicones : Un bouchon bien traité, in Revue des Œnologues no 72, Rhône-Poulenc.
- [22] **M.Lippert, C.Courtois, M.Poorteman**. Evaluation non destructive des matériaux à l’aide des Ultrasons. Laboratoire des Matériaux et Procédés, Maubeuge, 2006.
- [23] Le contrôle non destructif principe de base. Mesures. Fiche n°43.
- [24] **Diologent, Frédéric**. Technique des contrôles non destructifs. École polytechnique fédérale de Lausanne LMM, 2008
- [25] **Degiovanni, A and Laurent, M**. Une nouvelle méthode d’identification de la diffusivité thermique pour la méthode flash. Rev Phys Appl 21, pp. 229–237, 1986.
- [26] **A.R. BLYTHE**. Electrical properties of polymers , cambridguniversitypress, Vol1,1979.
- [27] **M.J. Hernandez, R.Harley**, Hampton, R.Hartline. “ correlation between tan et diagnostic ” IEEE ,Trans, On elect, insu, Vol 16 n°1, P 162-170, février 2009.
- [28] **Warcker Chemie**, chemie ag. “ Silicones pour application haute et moyenne tension ”
- [29] **L.CARETTE, J.M.POUCHOL** “ silicone dans traité plastique et composites ” .Technique de l’ingenieur , 2001,A 3475. Pp. 1-18.
- [30] ENSAM, Aixen. Provence, centre d’Administration Régional en Matériaux avancés, 18 mars 2004.
- [31] **H. Guivier**. Technique d’ingénieur A3475.

La liste bibliographique

- [32] **Hillborg H. and Gedde U. W.** Hydrophobicity changes in silicone rubbers, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, Vol. 6, pp 703-717.
- [33] **Hackam. R,** Outdoor HV composite polymeric insulators, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, Vol.6, N°5, pp. 557-585.
- [34] **Gustavsson T.G, Gubanski S.M., Hillborg H, Karlsson S, Gedde U.W.** Ageing of Silicone Rubber Materials under AC and DC Voltages in a Coastal Environment, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8. No. 6, 2001, pp. 1029-1039.
- [35] **Lai J. Y., Lin Y. Y., Denq Y. L. Shyu S. S and Chen J. K.** Surface modification of silicone rubber by plasma treatment, J. Adhesion Sci. Technol, 1996, Vol. 10, pp 231-242
- [36] **Hillborg H., Ankner J. F., Gedde U. W. Smith G. D. Yasuda H. K. and Wikström K.** **Crosslinked** .Polydime thylsiloxane Exposed to Oxygen Plasma Studied by Neutron Reflectometry and Other Surface Specific Techniques, Polymer, 2000, Vol. 41, pp. 6851-6863.
- [37] **Nguyen D. H, Sylvestre A., Béchu S. and Rowe S.** Estimation of surface Degradation under immersion plasma by surface potential decay method, Annual Report on Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), October 17-20, 2004, Colorado, USA.
- [38] **J.L.AUGE, A.SYLVESTRE, INPG. 2008.**



List des Annexe

Liste Annexe

ANNEXE

Lorsqu'une deuxième température maximale est précisée entre parenthèses dans le tableau, il s'agit d'une limite d'usage aux temps courts donnée par le fournisseur (de durée non mentionnée en général)

Tableau C. 1 : Caractéristiques principales des 2 catégories sélectionnées des matériaux.

Matériaux Silicone Tmax > 260°C	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega.cm$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/° C	Dureté (Shore_A ou _D)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
<i>NUSIL CF- 4721</i>	300				75_D	1,25	
<i>Duraseal 1531</i>	-26 à 340 (427)	10^{11}	0,11		31_A	mastic	180
<i>Duraseal 1533</i>	-70 à 260 (290)	10^{15}	0,14		20_A	29	
<i>Silicoset 151</i>	-60 à 300	3×10^{16}	0,2	297	43_A	2100	RTV
<i>Silicoset 152</i>	-60 à 300	3×10^{15}	0,18	292	40_A	Pâte	RTV
<i>Q-Sil 1000</i>	-50 à 300	3×10^{15}	0,18	254	43_A	370	< 200 °C
<i>Q-Sil 556</i>	-50 à 275	10^{14}	0,175	700 233	46_A	17	RTV
<i>Q-Sil 550SB</i>	-50 à 275	$2,6 \times 10^{14}$	0,175	700 233	55_A	40	RTV
Matériaux polymères	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega.cm$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/° C	Dureté (Shore_A ou _D)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
<i>Silk J</i>	> 490		>4	62			
<i>Parylène-HT</i>	350-(450)	$1,9 \times 10^{17}$	2,1	36	R 122	(dépôt phase vapeur)	20 °C
<i>Polymide BPDA/PPD</i>	300-(350)	> 10^{16}	>2	3		25-30	400

Liste Annexe

Tableau C. 2: Gels Silicones.

Matériaux Gels Silicone T _{max} = 260°C	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. (Ω.cm) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Elongation	Dureté (Shore _A ou _D)	viscosité, en Pse	T recuit °C
RTV 31 (Rubber)	-54 à 260	1,6×10 ¹⁴	0,17	200	170 %	54_A	250	
RTV 60 (Rubber)	-54 à 260- (316)	4,4×10 ¹⁴	0,17	200	120 %	57_A	470	Ta
RTV 88 (Rubber)	-54 à 260	2,8×10 ¹⁴	0,17	200	120 %	58_A	880	Ta
Nusil EPM2482 (low outgassing)	-115 à 260	10 ¹⁴					20	150
Nusil Gel- 8250 (firm gel)	-115 à 260	10 ¹⁵	0,2	300			low viscosity	150
Nusil LS-3443 (firm gel)	-115 à 260	10 ¹⁵	0,197	300			6,5	100
CV-8251 (controlled volatility gel)	-65 à 260						20	150
notek KA- 100	400					45_A		

Tableau C. 3 : Silicone.

Matériaux Silicone T _{max} > 260°C	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. (Ω.cm) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Elongation	Dureté (Shore _A ou _D)	viscosité, en Pse	T recuit °C
SIL CF- 4721	300					75_D	1,25	
Duraseal 1531	-26 à 340 (427)	10 ¹¹	0,11		250 %	31_A	mastic	180
Duraseal 1533	-70 à 260 (290)	10 ¹⁵	0,14		135 %	20_A	29	
Silicoset 151	-60 à 300	3×10 ¹⁶	0,2	297	180 %	43_A	2100	RTV
Silicoset 152	-60 à 300	3×10 ¹⁵	0,18	292	240 %	40_A	Pâte	RTV
Q-Sil 1000	-50 à 300	3×10 ¹⁵	0,18	254	180 %	43_A	370	< 200 °C
Q-Sil 556	-50 à 275	10 ¹⁴	0,175	700 233	75 %	46_A	17	RTV
Q-Sil 550SB	-50 à 275	2,6×10 ¹⁴	0,175	700 233	120 %	55_A	40	RTV

Liste Annexe

Tableau C. 4: céramiques.

<i>Matériaux Céramiques Adhésifs (pâtes organo- céramiques) >1500 °C</i>	<i>Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C</i>	<i>Résistivité Vol. ($\Omega.cm$) à 25 °C</i>	<i>Rigidité diélectrique, en MV/cm</i>	<i>CTE, en ppm/°C</i>	<i>Elongation</i>	<i>Dureté (Shore _A ou _D)</i>	<i>viscosité, en Pse</i>	<i>T recuit °C</i>
<i>Resbonds 919</i>	1530	10^{11}	0,11	4,5				
<i>Resbond 920</i>	1640	10^{11}	0,11	8				
<i>Durapot 801</i>	1843	10^{15}	0,14	45				T ou 66

Tableau C. 5: Polymères.

<i>Matériaux polymères</i>	<i>Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C</i>	<i>Résistivité Vol. ($\Omega.cm$) à 25 °C</i>	<i>Rigidité diélectrique, en MV/cm</i>	<i>CTE, en ppm/°C</i>	<i>Elongation</i>	<i>Dureté (Shore _A ou _D)</i>	<i>viscosité, en Pse</i>	<i>T recuit °C</i>
<i>Silk J</i>	> 490		>4	62				
<i>Parylène-HT</i>	350-(450)		2,1	36				
<i>Polymide BPDA/PPD</i>	300-(350)		>2	3				

Tableau C. 6: Liquides isolants.

<i>Matériaux liquides isolants</i>	<i>Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C</i>	<i>Résistivité Vol. ($\Omega.cm$) à 25 °C</i>	<i>Rigidité diélectrique, en MV/cm</i>	<i>CTE, en ppm/°C</i>	<i>Elongation</i>	<i>Dureté (Shore _A ou _D)</i>	<i>viscosité , en Pse</i>	<i>T recuit °C</i>
<i>M/DBT</i>	350		0,35					
<i>Huiles fluorées</i>	260		0,16					