PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Etude par AFM de l'effet des décharges électriques sur les résines époxy
Auteur: Author:	Ileana Ionescu-Paun
Date:	1998
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Ionescu-Paun, I. (1998). Etude par AFM de l'effet des décharges électriques sur les résines époxy [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/6775/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/6775/
Directeurs de recherche: Advisors:	Michael R. Wertheimer
Programme: Program:	Unspecified

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

Étude par AFM de l'effet des décharges électriques sur les résines époxy

Ileana IONESCU-PAUN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MAÎTRE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A)
(GÉNIE PHYSIQUE)
Juin 1998

© Ileana Ionescu-Paun, 1998.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

Étude par AFM de l'effet des décharges électriques sur les résines époxy

Présenté par : IONESCU-PAUN Ileana

en vue de l'obtention du diplôme de : Maître ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., président

M. WERTHEIMER Michael, D.Sc.A., membre et directeur de recherche

M. FRÉCHETTE Michel, Ph.D., membre et co-directeur de recherche

Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta, M.Sc.A., membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mes deux codirecteurs, Dr. M. Fréchette et Prof. M. Wertheimer, qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ce projet, dans le cadre d'un programme de recherche du service Câbles et Isolants d'abord, et ensuite Technologies Émergentes de la Vice-présidence Technologie et IREQ de l'Hydro-Québec. Ils ont toute ma reconnaissance pour m'avoir guidée tout en me laissant assez libre pour acquérir de l'indépendance et de la confiance et je leur saurai toujours gré pour les connaissances acquises. Je suis ensuite reconnaissante au Prof. L. Martinu et à Mme J. Sapieha qui ont bien voulu compléter mon jury, en tant que président et membre, respectivement.

Aussi, j'aimerais remercier le Dr. Michel Trudeau et Mme J. Sapieha pour l'expertise et les connaissances transmises lors des expérimentations dans le laboratoire de caractérisation des matériaux.

L'aboutissement de ce projet est largement dû à l'implication de M. René Larocque. Je conserverai toujours de très bons souvenirs de l'expérience technique vécue ensemble.

Je ne pourrais jamais oublier l'appui de tout le personnel du département Câbles et Isolants, qui n'existe plus physiquement, mais qui existe encore dans chacun d'entre nous. À tous qui m'ont apporté leur aide et leur soutien, je dédie:

Un grand merci.

RÉSUMÉ

Dans le but d'accroître notre compréhension des phénomènes conduisant à la dégradation des résines époxy utilisées dans les installations blindées au SF_6, nous avons fait une étude d'évolution des modifications morphologiques micro-structurales induites par les décharges électriques. La possibilité d'identifier la signature d'une décharge et la prédiction de l'évolution temporelle d'une telle signature est un but très désirable dans les installations blindées.

La microscopie à forces atomiques (MFA ou AFM) permet l'observation directe d'une possible relation entre le vieillissement électrique et les changements structuraux ou les dommages. Nous avons utilisé cette technique pour examiner à très haute résolution des échantillons de résine époxy vieillis en laboratoire sous l'effet des décharges partielles. Les décharges produites dans le SF_6 et un mélange de 1% de SF_6 dans l'azote, dans une configuration d'électrodes plan/pointe/plan, à 800 Torr, ont interagi avec des échantillons vierges de résine époxy. On a trouvé que les surfaces de résine soumises aux décharges partielles dans le SF_6 sont modifiées plus que celles soumises aux décharges dans le mélange gazeux, à cause de la plus grande concentration des fragments réactifs résultant dans le premier cas. L'homogénéisation des surfaces et/ou la croissance de nodules nanométriques en surface ont été observées en lien direct avec l'énergie totale transmise à la surface.

En même temps, nous avons utilisé une autre technique de caractérisation pour les mêmes échantillons, la spectroscopie des photo-électrons X. Les résultats obtenus confirment que les changements enregistrés dans le cas des décharges dans le SF_6 sont dus surtout à la présence d'espèces fluorinées.

ABSTRACT

In order to improve our understanding of surface degradation of epoxy resin used in high-voltage gas-insulated systems, discharge-induced micro-structural morphological and compositional changes have been investigated using AFM (Atomic Force Microscopy) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Possible identification of a discharge signature and the potentiality of predicting the temporal evolution of such a signature are very desirable aims in operating HV-systems, to increase their long term reliability.

The AFM technique enables direct observation of the possible relationship that may exist between electrical aging and structural changes or damage on polymer surfaces. Samples of epoxy resin aged under the effects of partial discharges (PD) were studied with the high-resolution AFM technique to explore their surface topography. PD (corona) were produced in SF_6 and in nitrogen with 1% of SF_6 in a plane-point-plane electrode configuration at 800 Torr, and these discharges were made to interact with virgin epoxy resin samples. As expected, the resin surfaces exposed to PD in pure SF_6 were found to be more readily modified than those exposed to discharges in the gas mixture, because of the higher concentration of reactive fragments resulting in the former case. Surface homogenisation and/or enhancement of nanometric surface "nodules" could be observed with increasing the total surface energy deposited.

At the same time, XPS was carried out on the same samples, the results of which confirmed the dominating role of reactive neutrals when pure SF_6 was used, and these results indicated surface changes due mainly to the effects of fluorine-containing species.

Chapitre 2

MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODOLOGIE DE TRAVAIL

2.1. Montage expérimental 24

2.2. Méthodologie de travail 27

2.2.1. Préparation des échantillons 27

2.2.2. Caractérisation du système 28

2.2.3. Évaluation du champ électrique 30

2.2.4. Essais avec SF_6 et SF_6/N_2 1 : 99 (%) 32

2.3. Utilisation de la MFA pour l'investigation des résines époxy 33

2.3.1. Introduction 33

2.3.2. Principe de fonctionnement 33

2.3.3. Modes d'opération 35

2.3.4. Mesures complémentaires par XPS 37

Chapitre 3

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

3.1. Résumé des essais 38

3.2. Résultats en MFA 39

3.3. Résultats en XPS 47

3.4. Discussion 52

CONCLUSION 56

BIBLIOGRAPHIE 57

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Résumé d'essais 38

Tableau 3.2 MFA - Variation de la rugosité et de la hauteur maximale 40

Tableau 3.3 Composition chimique avant et après décharges dans le SF_6 et N_2/SF_6 47

Tableau 3.4 Position des centres et l'aire des pics en XPS – haute résolution .. 48

Figure 3.4 Images de surfaces après décharges dans le SF_6, à droite, par rapport à un échantillon vierge, à gauche 44

Figure 3.5 Modifications des surfaces après différentes décharges dans le SF_6, par rapport à un échantillon vierge 45

Figure 3.6 Détails de nanostructures après décharges (60 µA, 1 h), dans le SF_6 46

Figure 3.7 Survol XPS d'une surface de résine époxy : (a) avant et (b) après l'exposition aux décharges dans le SF_6 50

Figure 3.8 Analyse XPS de 3 surfaces de résine époxy :
(a) avant exposition aux décharges
(b) après décharges dans un mélange SF_6/N_2 1 : 99 (%)
(c) après décharges dans le SF_6 51

Figure 3.9 Variation de la rugosité de la surface (RMS) en fonction de l'énergie injectée, pour les décharges dans le SF_6 et SF_6/N_2 1 : 99 (%) 53

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A^* = atome A excité

A^+ = ion de l'atome A

c.c. = courant continu

d = distance inter-électrodes

D = diamètre de l'électrode pointe

"dose" = quantité d'énergie injectée pendant une heure à 10 μA

e- = électron

E = champ électrique

E_{max} = champ électrique maximal

E_m = champ électrique uniforme

F = force

GC = chromatographie en phase gazeuse

GIS = système à isolation gazeuse

h = constante de Planck

I, i = courant électrique

L = longueur de l'électrode pointe

MFA = microscopie à forces atomiques

N, N_2 = azote

p = pression du gaz

R_a = rugosité moyenne par rapport à un plan qui délimite des volumes égaux en haut et en bas

R_{max} = différence d'hauteur entre les points le plus haut et le plus bas de la surface par rapport à un plan par rapport auquel la surface varie le moins

RMS = déviation standard

R_z = différence moyenne entre les premiers 5 pics les plus hauts et les premières 5 vallées les plus basses

SF_6 = hexafluorure de soufre

Problématique et objectifs

Au cours des dernières décennies, il y a eu une utilisation intensive de nouveaux matériaux à base de résine époxy dans l'équipement de haute tension, surtout dans les installations blindées au SF_6 et dans les isolants de moteurs et d'alternateurs électriques.

Malgré que ces matériaux présentent de très bonnes performances électriques, mécaniques et chimiques et une excellente stabilité thermique, leur durée de vie est en général inférieure aux attentes. Plusieurs causes ont déjà été avancées pour expliquer ces défaillances prématurées. La dégradation résulte possiblement de l'action complexe du bombardement électronique, ionique et des réactions chimiques qui accompagnent les décharges électriques menant finalement au claquage des isolants. De nouvelles recherches se sont imposées pour mieux expliquer ce vieillissement électrique et aider à la compréhension du phénomène de distorsion du champ électrique local par les charges d'espace.

Dans la présente étude, nous nous sommes proposés de démontrer à l'aide de la microscopie à forces atomiques (MFA) que l'application de contraintes électriques (des décharges partielles) induit des modifications morphologiques dans la microstructure des résines époxy et, par la suite, d'améliorer notre compréhension des mécanismes du vieillissement induits par ces contraintes.

À notre connaissance, la présente étude constitue une première tentative de caractérisation des résines époxy utilisées dans les systèmes à isolation gazeuse (GIS) par cette nouvelle technique. Sous des conditions bien particulières, il est maintenant possible d'utiliser cette technique pour contrôler et modifier à l'échelle atomique la structure en surface du matériau, créant ainsi de nouveaux matériaux, avec des propriétés supérieures.

La possibilité d'identifier la signature d'une décharge et de prédire l'évolution temporelle d'une telle signature est un but très désirable dans les installations blindées en SF_6. La compréhension des mécanismes impliqués est à l'origine de la quantification, par paramètres impliqués, des étapes de la dégradation de l'isolant et de l'estimation de son temps de vie.

Objectifs du travail :

1. Caractériser les décharges couronne dans le SF_6 et un mélange SF_6/N_2 1:99 (%) dans des conditions reproductibles et contrôlées.

2. Identifier les différences phénoménologiques dans les deux cas pour un régime de décharges partielles impliquant les résines époxy.

3. Utiliser la microscopie à forces atomiques (MFA) et, alternativement, la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) pour caractériser de manière descriptive le vieillissement des résines époxy soumises aux décharges dans le SF_6 et SF_6/N_2 1:99 (%).

Chapitre 1
INTERACTION DÉCHARGES DANS LES GAZ / ISOLANT SOLIDE

1.1. Décharges dans les gaz

Dans ce chapitre, la théorie des décharges est brièvement introduite et la physique du phénomène présentée. Ensuite, une description des décharges couronne en polarité négative sera faite, avec une extrapolation dans le cas du SF_6 et de l'azote.

1.1.1. Introduction à la physique des décharges dans les gaz

La théorie classique de décharge électrique dans un gaz repose essentiellement sur l'interprétation de J.S.Townsend.

Lors de l'application d'une tension entre deux électrodes où se trouve un gaz à une certaine pression, un courant électrique peut être mesuré dans le circuit externe. La conduction électrique du gaz est assurée par la convection des porteurs de charge (ions et électrons accélérés par le champ électrique). On peut distinguer 3 régions sur la caractéristique courant - tension :

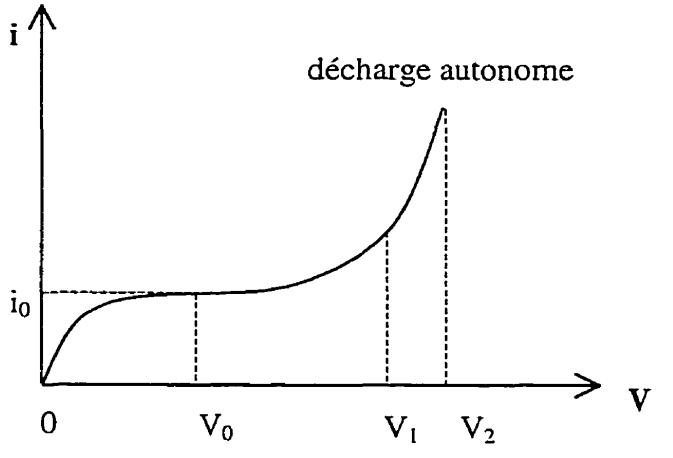


Fig. 1.1 Caractéristique courant – tension des décharges électriques

1. $V_{appliquée} < V_o$:

Les électrons créés à la cathode vont se déplacer vers l'anode. Le courant mesuré dans le circuit externe est directement proportionnel au nombre d'e^- collectés à l'anode.

2. $V_1 \geq V_{appliquée} \geq V_0$:

La région correspond à l'ionisation provenant d'impacts par collisions des particules chargées accélérées par le champ électrique sur les atomes et les molécules neutres. Le premier coefficient d'ionisation de Townsend (α) donne le nombre de collisions ionisantes qui reviennent à un e^- sur l'unité de longueur du chemin parcouru.

Les particules chargées acquièrent de l'énergie cinétique provenant du champ électrique et la redistribuent aux molécules du gaz via de multiples collisions. Les ions, à cause de leur masse comparable à celle des molécules du gaz, redistribuent à chaque collision l'énergie accumulée lors du libre parcours précédent. La probabilité qu'un ion puisse accumuler une énergie suffisante pour causer l'ionisation du gaz par collision est, de ce fait, négligeable. La situation est différente pour les électrons, qui, à cause de leur masse très faible, conservent la totalité de leur énergie cinétique lors de leurs collisions élastiques avec les molécules du gaz. Les électrons peuvent ainsi accumuler de l'énergie sur plusieurs libres parcours consécutifs pour causer l'ionisation par collision d'une molécule de gaz. Cette particularité rend le processus d'ionisation par collisions électroniques très efficace lors des décharges dans les gaz.

3. $V_{appliquée} > V_1$

L'augmentation du courant de décharge est due à l'action d'ionisations secondaires. Cette génération d'e^- secondaires est caractérisée par le deuxième coefficient de Townsend (γ). Le courant de décharge augmente rapidement jusqu'à l'établissement d'un régime de décharge autonome, après laquelle le claquage de l'intervalle de décharge aura lieu dans le cas d'un champ uniforme.

Les ions issus de l'avalanche électronique et accélérés par le champ électrique provoquent l'émission d'e^- secondaires à la cathode. Ce processus peut être très actif dans le développement des décharges à la cathode, particulièrement en présence d'un champ divergent. D'autres mécanismes, comme l'excitation et la photoionisation sont toujours présents. Les ions positifs attirés vers la cathode peuvent accumuler suffisamment d'énergie dans les derniers parcours libres pour libérer des électrons lors de l'impact avec la cathode. Le maintien de la décharge est assuré par ces mécanismes de production d'e^- secondaires par émission de la cathode.

La condition d'établissement d'un régime de décharge autonome s'écrit :

$$1 - \gamma \exp(\alpha d) = 0 \qquad \text{ou} \qquad \exp(\alpha d) = 1/\gamma$$

Le côté gauche représente le développement d'une avalanche à partir d'un seul électron primaire et $1/\gamma$ est le nombre critique d'électrons libres produits dans une telle avalanche. Il existe, par conséquent, une longueur d'avalanche critique pour laquelle le nombre des électrons secondaires produits sera suffisant pour assurer la continuité des activités d'ionisation dans l'intervalle de décharge.

Pour une distribution non uniforme du champ électrique, α varie avec la distance x de l'électrode soumise au stress. Dans cette situation, la condition d'établissement du régime de décharge autonome s'écrit :

$$1 - \gamma \exp\left(\int \alpha \, dx\right) = 0$$

Quand la densité locale de charges d'espace perturbe de façon significative le champ local, la théorie de Townsend ne s'applique plus. La décharge se propage dans le gaz par le mécanisme de "streamer". La décharge, de type étincelle, se développe dans un canal très étroit et l'accroissement du courant est extrêmement rapide.

1.1.2. Décharges couronne en polarité négative

1.1.2.1. Notions de base

En général, une décharge partielle est tout phénomène collectif d'ionisation précédant le claquage. Dans [1], Van Brunt discute sur la terminologie utilisée pour spécifier les différents types de décharges électriques.

Concernant les gaz, les *décharges partielles* (PD) sont des décharges dans le gaz qui apparaissent en présence d'un diélectrique solide. Une classification des PD est donnée par Kreuger [2]. Quand les isolants sont absents ou beaucoup éloignés de la zone de décharge, on parle de *décharges couronne*. Des modèles de la décharge couronne sont proposés par : Morrow [3]-[7], Sigmond [8], [9] et Gulski [10].

Trichel [11] a été le premier à modéliser les décharges couronne négatives dans l'air, à partir d'une configuration pointe/plan; ce régime porte d'ailleurs aujourd'hui son nom. D'autres chercheurs ont contribué à la modélisation ou l'interprétation des couronnes négatives : Fréchette [12], [13], Liu [14], Pfeiffer [15] et Zhou [16].

L'activité d'ionisation dans la région cathodique est influencée par la présence des charges d'espace. Par conséquence, trois modes de décharge dans l'air peuvent être distingués :

1. des effluves de Trichel
2. des décharges luminescentes négatives
3. des effluves négatives.

Les effluves de Trichel représentent un régime caractérisé par des impulsions de centaines de nanosecondes et espacées de quelques microsecondes. Les charges d'espace sont en partie responsables de la nature pulsative des effluves. Dans le cas des gaz électronégatifs, on assiste à une dualité : électronégativité du gaz - non-uniformité du champ (distorsion reliée à la présence des charges d'espace). Lors d'une

avalanche, un électron ionise une molécule de gaz par collision près de la cathode. Le processus d'ionisation avance, accompagné d'un processus d'attachement des électrons aux molécules neutres du gaz. Dans l'espace entre les électrodes se retrouvent :

1. des ions positifs qui rejoignent la cathode, attirés par un champ croissant
2. des ions négatifs qui migrent vers l'anode.

Ce dernier mouvement étant "lent", les charges négatives s'accumulent et abaissent le champ local éventuellement au-dessous d'une valeur seuil où aucune avalanche n'est possible. L'effluve disparaît durant le temps que se dispersent les charges d'espace. Quand le champ augmentera de nouveau, une seconde effluve s'amorcera. Ainsi, le caractère pulsatif de l'effluve est donné par :

1. l'attachement d'électrons qui suppriment l'ionisation
2. l'évacuation des charges d'espace, ce qui régit le taux de répétition des décharges.

Les décharges luminescentes négatives sont caractérisées par un courant continu, dû à la stabilité de l'émission d'électrons secondaires à la cathode par bombardement ionique. La stabilité des décharges s'explique par une bonne efficacité à l'évacuation des charges, par le champ appliqué.

Les effluves négatives forment un canal qui s'allonge et se rétracte, donnant lieu à un courant pulsatif de faible taux de répétition. La rupture diélectrique peut arriver lorsque le canal rejoint l'anode. Cette forme de décharge serait encore due à l'efficacité du champ électrique à évacuer les charges d'espace.

La décharge peut être divisée en deux zones dans l'espace inter-électrodes : d'abord une zone d'ionisation du gaz sous l'effet du champ électrique élevé et une région de transport de charges où les e^- s'attachent aux molécules de SF_6 pour former des ions négatifs qui dérivent vers l'anode, comme le présente la figure 1.2 :

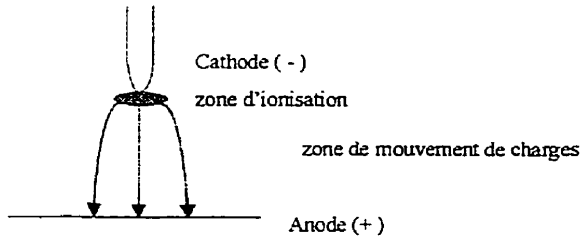


Fig.1.2 Décharge partielle à la cathode, représentant les zones d'ionisation et de dérive

Le courant stationnaire mesuré dans le circuit extérieur résulte du mouvement des e^- et des ions négatifs dans la deuxième zone. Dans le cas du SF_6, ce sont :

1. des ions négatifs SF_6^- qui migrent vers l'anode dans un champ électrique décroissant,
2. des ions positifs, principalement SF_5^+, qui rejoignent rapidement la cathode, attirés par un champ électrique croissant.

Lorsqu'on travaille avec des gaz électronégatifs, comme le SF_6, le premier coefficient d'ionisation de Townsend devient : $\alpha' = \alpha - \eta$, où η est le coefficient d'attachement électronique, car les gaz électronégatifs présentent une certaine probabilité de capture électronique et, de ce fait, réduiront la quantité totale d'e^- disponibles pour l'augmentation du courant. La condition d'établissement du régime de décharge autonome s'écrit :

$$1 - \gamma \exp\left[\int (\alpha - \eta) dx\right] = 0 \quad \text{ou} \quad \exp\left[\int (\alpha - \eta) dx\right] = 1/\gamma$$

Le côté gauche représente le développement d'une avalanche à partir d'un seul électron primaire et $1/\gamma$ est le nombre critique d'électrons libres produits dans une telle avalanche. Alors, il existe une longueur d'avalanche critique pour laquelle le nombre

des électrons secondaires produits sera suffisant pour assurer la continuité des activités d'ionisation dans l'intervalle de décharge.

Une décharge ne pourrait pas exister sans certains processus de création de charges. Ces processus sont, principalement :

1. l'émission d'électrons initiateurs par :
   - effet de champ à la cathode (Fowler-Nordheim)
   - photo-émission à la cathode
   - photo-ionisation des molécules : $h\nu + A \rightarrow A^+ + e^- + (W - W_i)$

   où A = l'atome, A^+ = l'ion de l'atome A,
   W = quantité d'énergie absorbée par l'atome A, causant son ionisation,
   W_i = énergie d'ionisation de l'atome A,
   $h\nu$ = quantum d'énergie reçue, où h = la constante de Planck et ν = fréquence

2. l'émission d'électrons primaires, caractérisée par le coefficient d'ionisation α.

L'ionisation par collisions électroniques est particulièrement efficace; en fait c'est le principal moteur d'une avalanche électronique :

$$W + e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^- + (W - W_i)$$

L'ionisation par collisions ioniques est moins efficace :

$$W + A + B^+ \rightarrow A^+ + B^+ + e^- + (W - W_i)$$

3. l'émission d'e^- secondaires par bombardement d'ions positifs à la cathode
4. l'attachement d'e^-, caractérisé par le coefficient d'attachement η:

   a - attachement direct : $SF_6 + e^- \rightarrow SF_6^-$

   b - attachement dissociatif : $SF_6 + e^- \rightarrow SF_5^- + F$

5. le détachement électronique d'ions instables, caractérisé par le coefficient de détachement δ

6. la conversion d'ions instables en ions stables, caractérisée par le coefficient β

Mentionnons aussi qu'il y a, bien sûr, des processus inverses, e.g. de-ionisation, de-excitation, recombinaison des ions.

Morrow [17] décrit d'une façon complète les principales interactions collisionnelles et les coefficients macroscopiques du SF_6 :
l'ionisation, l'attachement, le détachement, la vitesse de dérive ("drift") des e^-, les mobilités des ions, la diffusion des ions négatifs et les coefficients de recombinaison ion-ion et d'ionisation secondaire. D'autres auteurs [18], [19], [20], [21] résument aussi ces différentes propriétés.

Dans les décharges luminescentes ("glow"), telles qu'utilisées dans ce présent travail, l'énergie des e^- est suffisante pour causer la dissociation des molécules de SF_6 sous l'impact électronique [22]. Les processus collisionnels impliqués sont fonction de E/N (champ électrique/densité du gaz). Van Brunt [22] considère le modèle suivant :

A. Dans la région très proche des décharges luminescentes en courant continu ("d.c. glow discharges"), le premier pas dans la décomposition du gaz est la dissociation de SF_6 sous l'impact des électrons :

$$e^- + SF_6 \rightarrow SF_x + (6\text{-}x)\ F + e^-$$

décrite aussi par Van Brunt [22] et Mortensen [23].

D'autres réactions qui peuvent avoir lieu dans cette région seraient :

1. atome - radical (ex. : $F + SF_5 \rightarrow SF_6$)
2. radical - radical (ex. : $SF_5 + OH \rightarrow SF_5OH$)
3. atome ou radical - molécule

Les exemples choisis sont de grand intérêt dans les décharges "glow", comme le précise Van Brunt [22].

B. Pour la région de mouvement de charges (figure 1.2), Van Brunt [22] explique le rôle du détachement collisionnel des e^- et les processus de la conversion des ions pour les ions négatifs associés au SF_6 et donne quelques réactions caractéristiques :

1. détachement collisionnel : (1)

$$SF_6^- + SF_6 \rightarrow SF_6 + SF_6 + e^-$$
$$SF_5^- + SF_6 \rightarrow SF_5 + SF_6 + e^-$$
$$F^- + SF_6 \rightarrow F + SF_6 + e^-$$

2. conversion dissociative des ions : (2)

$$SF_6^- + SF_6 \rightarrow SF_5^- + F + SF_6$$
$$SF_6^- + SF_6 \rightarrow SF_5 + F^- + SF_6$$
$$SF_5^- + SF_6 \rightarrow SF_4 + F^- + SF_6$$

3. transfert de charge : (3)

$$SF_5^- + SF_6 \rightarrow SF_5 + SF_6^-$$
$$SF_6^- + SF_6 \rightarrow SF_6 + SF_6^-$$
$$F^- + SF_6 \rightarrow SF_6^- + F$$

4. auto-détachement : (4)

$$(SF_6^-)^* \rightarrow SF_6 + e^-$$

Il coexiste aussi des processus de photo-détachement [24] : (5)

$$SF_6^- + h\nu \rightarrow SF_6 + e^-$$

C. Dans le reste du volume de la cellule de décharge, il y aura des réactions relativement lentes des espèces neutres comme SF_4 avec des contaminants comme O_2 ou H_2O (qui conduisent à l'apparition des oxyfluorures comme sous-produits de décharges) ou avec les parois.

D'après James [25], SOF_4 est le sous-produit dominant des décharges couronne et il est instable. En présence de l'eau, il s'hydrolyse rapidement et il résulte SO_2F_2 et HF :

$$SOF_4 + H_2O \rightarrow \mathbf{SO_2F_2} + 2\mathbf{HF} \qquad (14)$$

HF peut provenir aussi de réactions de type (7) ou d'hydrolyse des oxyfluorures :

$$SOF_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2\mathbf{HF} \qquad (15)$$

Quand les sous-produits de décomposition du SF_6 sont présents dans la décharge, des réactions de transfert du F^- viennent s'ajouter :

$$SF_6^- + SOF_4 \rightarrow SOF_5^- + SF_5 \qquad (16)$$
$$SF_6^- + SF_4 \rightarrow SF_5^- + SF_5$$
$$SF_6^- + SO_2 \rightarrow SO_2F^- + SF_5$$
$$SF_6^- + SO_2 \rightarrow SO_2F + SF_5^-$$
$$SF_6^- + SO_2 \rightarrow SO_2F_2^- + SF_4$$

où SO_2 résulte d'une réaction de type (15), de l'hydrolyse du SOF_2 [23].

SOF_2 , SOF_4 , SO_2F_2 et SO_2 se maintiennent même pour un faible pourcentage de SF_6 dans l'azote [26], le pourcentage de SO_2 pouvant même croître.
HF et F peuvent attaquer la fenêtre de la cellule de décharge, ainsi fournissant plus de H_2O et de O_2 dans la cellule :

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + \mathbf{H_2O} \qquad (17)$$
$$4F + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + \mathbf{O_2} \qquad (18)$$

H_2O et O_2 peuvent en plus être libérés par certains polymères, dont les résines époxy, comme nous l'indiquerons à la section 1.2.3.2.

Notons pour terminer que la nature et les quantités de sous-produits formés dépendent de plusieurs paramètres :

- le type de décharge et l'énergie totale injectée
- la nature et la quantité des contaminants
- les matériaux solides présents ou impliqués dans la décharge

1.1.2.3. Décharges dans l'azote

Contrairement au SF_6, la molécule d'azote n'a pas d'affinité pour les e^- dans des conditions normales, alors la charge négative est totalement électronique. Pour des champs appliqués similaires, l'émission secondaire due aux ions positifs qui atteignent la cathode sera par contre plus importante. La décharge "glow" sera plus évidente et, d'après Roth [27], stable à la pression atmosphérique.

La molécule d'azote est difficilement dissociable à cause de la triple liaison $N \equiv N$. Mais dans les collisions avec les e^-, on peut assister à la dissociation de l'azote :

$$e^- + N_2 \rightarrow e^- + N + N \tag{19}$$

et ensuite

$$N + NO \rightarrow N_2 + O \tag{20}$$

Également, selon l'énergie transférée, la molécule d'azote peut se dissocier à l'impact avec une surface. La synthèse de NO se fait facilement, à cause des petites énergies d'activation [26] :

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \tag{21}$$

L'azote est un bon "thermalizer", c'est-à-dire qu'il ralentit les e^- [24].

Nous avons des raisons de croire que dans l'azote, un gaz relativement inerte, le nombre et la quantité de sous-produits de décharges sont plus petits que dans le SF_6. Mais des sous-produits comme HCN (cyanure d'H) ou produits corrosifs comme O_3, NO_2, ou HNO_3 peuvent apparaître. Par exemple :

$$H_2O + O^- \rightarrow OH^- + OH \tag{22}$$

$$OH^- + NO_2^+ \rightarrow HNO_3 \tag{23}$$

1.2. Vieillissement des isolants polymériques en présence des décharges électriques

Dans cette section, nous décrirons la phénoménologie de l'interaction décharges électriques – surface d'un isolant solide polymérique. Une extrapolation sera faite pour le cas des résines époxy soumises aux décharges dans l'azote et dans le SF_6.

1.2.1. Introduction

Lorsqu'un isolant polymérique solide se trouve dans l'espace de décharge dans un gaz, des particules chargées, photons et espèces réactives neutres créées dans le gaz vont interagir avec la surface de l'isolant, interaction qui peut libérer d'autres gaz.
En général, c'est un mécanisme à base de radicaux libres qui régit les réactions entre les décharges électriques et la surface polymérique [28], [29], [30].

1.2.2. Interactions entre les décharges et les surfaces polymériques

La littérature portant sur les traitements de surface par plasma, par exemple : Kogelschatz [31], Liston [32], Khairallah [33] ou par décharges couronne : Foulon-Belkacemi [34], explique jusqu'à un certain point comment l'impact des particules énergétiques sur les surfaces polymériques donne lieu à des ruptures de chaînes moléculaires et à la synthèse de sous-produits de réaction donnant lieu aux modifications des surfaces. La morphologie du matériau est affectée aux échelles nanométrique et micrométrique.

La décomposition des molécules soumises à de tels événements va créer des radicaux libres très réactifs, susceptibles de modifier de façon irréversible, en se recombinant, la composition chimique locale du polymère [34], [35], [36], [37]. Des produits de réaction de faible poids moléculaire peuvent apparaître en surface. Avec une structure

plus petite et plus mobile en surface, tous ces produits et leurs nouveaux produits de réaction peuvent se grouper dans des sites énergétiquement favorables pour former des *nodules* convexes, donnant aux surfaces une apparence de *bosses* et de *vallées*.

Au niveau moléculaire, on parle de dissociations des molécules et, à l'échelle atomique, des sites où l'isolant est plus vulnérable. On peut facilement s'imaginer comment le processus de vieillissement avance autour de ces faibles sites nanométriques. Si le taux de formation de ces sites peut être réduit, à ce moment-là le vieillissement pourrait être contrôlé et décéléré.

L'interaction des décharges avec les surfaces polymériques comprend :

1. perte de matériau, via la formation de produits de réaction volatils
2. modification de la surface (acidification, oxydation ou dépôt de matériaux)

Des radicaux libres résiduels peuvent réagir et, éventuellement, conduire à la formation d'une fine couche de réticulation qui peut servir comme une barrière contre la diffusion d'espèces de faible poids moléculaire. Sur cette surface stabilisée, des nouveaux groupes chimiques peuvent grandir [38]. Le vieillissement d'un isolant solide polymérique est un mécanisme très complexe qui peut combiner des effets physiques, chimiques, électriques, mécaniques, thermiques, radiatifs, etc. Le plus important effet est l'érosion, qui se manifeste par la formation de *cratères* et de *rugosité* de surface (nodules), [39]-[44]. Cette érosion est le résultat de l'action combinée du bombardement électronique et ionique des surfaces et des réactions chimiques qui ont lieu en surface. Le rôle des neutres réactifs est prédominant dans ces réactions. Molinié [45] suggère l'existence d'une barrière énergétique pour la formation des nodules en surface. Foulon-Belkacemi [34] explique aussi que les ions issus des décharges couronne induisent une dégradation en surface. Dans le cas des décharges à pression atmosphérique, les ions perdent une grande partie de leur énergie via des collisions inélastiques.

Sessler [46], Le Gressus [47], Dissado [48], Molinié [49] et Sanche [50] présentent le phénomène de piégeage-dépiégeage des espèces chargées, qui serait à l'origine du vieillissement. Des défauts physiques, des impuretés atomiques ou des liaisons chimiques existants à la surface du matériau peuvent agir comme des pièges. Par exemple, l'oxydation d'un polymère peut conduire à la formation de groupes carbonyle qui peuvent agir comme des pièges [51]. Ieda [51] montre comment la charge d'espace peut être contrôlée et diminuée par l'introduction de groupes carbonyle agissant comme des pièges. En fait, le contrôle de la charge d'espace par design moléculaire représente une nouvelle tendance qui s'impose pour rendre meilleurs les isolants polymériques.

Le vieillissement, qui peut être bénéfique ou détrimental, combine des effets comme :

- la réorientation de groupes polaires en surface
- la diffusion d'additifs ou d'oligomères mobiles du volume vers la surface
- la formation d'espèces de faible poids moléculaire et leur migration vers la surface
- la réaction des radicaux libres résiduels [38].

Dans notre expérimentation, avec une configuration de champ qui décroît rapidement avec la distance inter-électrodes, nous nous attendons à ce que l'exposition aux décharges couronne conduise partiellement au vieillissement du matériau par le bris de chaînes moléculaires. Les énergies des ions et des électrons qui frappent la surface ne sont pas élevées. Dans le cas du SF_6, par exemple, l'énergie moyenne maximale des ions est de l'ordre de 0,15 eV [52] et pour l'azote, l'énergie moyenne maximale des électrons est de l'ordre de 3,75 eV [52]. Le principal effet serait la *réactivité* de la surface, qui résulte de l'interaction des particules chargées (électrons, ions, photons) avec le matériau d'un côté et, de l'autre côté, de la présence des sous-produits de décharges à la surface du matériau. Ces interactions induisent des réactions chimiques.

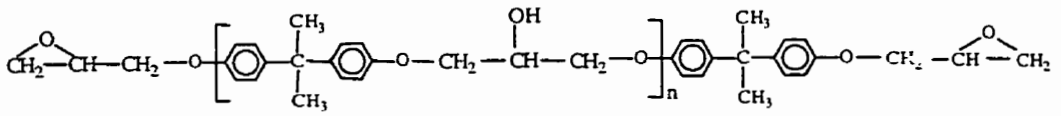
1.2.3. Interaction décharges dans l'azote et dans le SF_6 - résines époxy

1.2.3.1. Résines époxy

Au cours des dernières décennies, il y a eu une utilisation intensive de nouveaux matériaux à base de résine époxy dans l'équipement de haute tension, entre autres dans les installations blindées au SF_6. Malgré le fait que ces matériaux présentent de très bonnes performances électriques, mécaniques et chimiques et une excellente stabilité thermique, leur durée de vie est en général inférieure aux attentes [36]. Plusieurs causes ont déjà été avancées pour expliquer ces défaillances prématurées [36]. La dégradation résulte possiblement de l'action complexe du bombardement par des espèces chargées et neutres et les réactions chimiques qui les accompagnent.

Sous le nom générique de "résines époxy", on retrouve un grand nombre de structures polymériques, amorphes et thermodurcissables, c'est-à-dire matériaux qui réagissent en se réticulant pour former une structure tridimensionnelle. Au groupe terminal époxyde OCH_2CHCH_2- (glycidyl) s'ajoute le préfixe "éther", "ester", "amine". Les angles des liaisons C-O-C, O-C-C et H-C-H sont, respectivement: 61°24', 59°18' et 116°15' et les longueurs des liaisons sont, respectivement : C-C = 1,47 Å, O-C = 1,44 Å et C-H = 1,08 Å [53].

Les résines époxy utilisées dans l'isolation d'équipements de haute tension sont basées sur le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) ayant la structure suivante [54]:



Les résines époxy contiennent des structures de base de type aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

Présentement, les résines époxy sont combinées à d'autres matériaux comme le mica, les fibres de verre et l'amiante, pour former des matériaux composites plus résistants électriquement et aussi plus faciles à mettre en forme. La résine époxy combinée aux flocons de mica présente une très grande résistance à l'attaque par des décharges électriques. Dans notre étude, nous nous intéresserons plutôt à l'évolution de la dégradation de la résine seule, qui est beaucoup plus soumise à la détérioration.

1.2.3.2. Interaction aux décharges dans le SF_6 et l'azote

Les sous-produits de décharges du SF_6 peuvent influencer beaucoup les surfaces des isolants en question. Dans le cas impliquant l'azote, un gaz relativement inerte, on s'attend à une plus légère altération de la surface. Mais l'atome d'azote, très réactif, peut apparaître suite à l'impact des ions d'azote avec la surface polymérique et après les collisions avec les e^-, comme le présente la réaction (19).

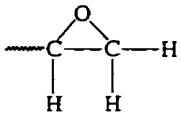
Quand l'isolant solide est en résine époxy et les décharges ont lieu dans le SF_6 ou dans un mélange azote/SF_6, en plus des sous-produits de décharges usuels, on assiste à la formation de nouveaux composés gazeux et solides : CO_2, CO, CF_4, H_2S, CS_2, COS, COF_2, F_2, NF_3 [55]. Des probabilités élevées de dissociation pour les réactions suivantes sont données dans [31] :

$$2CO_2 = 2CO + O_2$$
$$H_2S = H_2 + S$$
$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

La présence de N ou S sur la surface après décharges peut conduire à la formation de liaisons du C avec N ou S. La surface est activée chimiquement par la présence de liaisons C-N (groupes "amine") et C=N (groupes "imine" ou "imide").

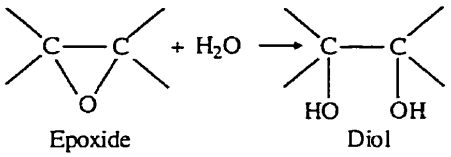
L'attachement de l'oxygène peut conduire à la formation de produits oxydés de faible poids moléculaire.

Les résines époxy, même après une bonne réticulation, contiennent encore des groupes époxyde :

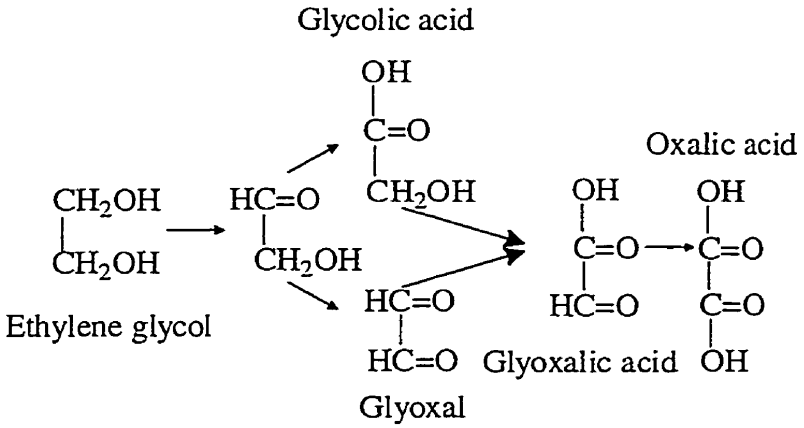


Malheureusement, ces groupes terminaux peuvent réagir avec les acides carboxyliques et halogènes [53], les derniers étant très actifs vis-à-vis de la dégradation des isolants qu'ils touchent. Encore pire, dans les décharges dans le SF_6, HF se fait remarquer avec générosité.

Les groupes époxyde peuvent entrer en réaction avec de l'eau résiduelle [28] :



À mesure que la dégradation avance, le diol résultant peut donner de l'éthylène glycol $(CH_2OH)_2$ de faible poids moléculaire qui peut former, en présence de l'oxygène, des produits de dégradation comme les acides glycolique, glyoxalique et oxalique, selon une réaction de type:



Les acides formique ou nitrique peuvent aussi apparaître.

Dépendamment de l'énergie injectée, la substitution d'hydrogène (H) par du fluor (F) dans les chaînes peut avoir lieu suite aux décharges dans le SF_6. Dans le chapitre qui traite des sous-produits de décharges dans le SF_6, nous présentons plusieurs types de réactions qui peuvent conduire à l'apparition du fluor (F). La présence du F est une indication que:

- la surface du polymère pourrait se retrouver fluorinée et gravée [33]
- HF va apparaître, car F va extraire du H de $-CH_x$.

Cette réaction est favorable thermodynamiquement, car l'énergie des liaisons C-H est d'environ 4,2 eV, plus basse que celle pour H-F (5,7 eV) et C-F (4,9 eV) [56]. Nous présentons plusieurs types de réactions conduisant à l'apparition de HF dans le chapitre qui traite des sous-produits de décharges dans le SF_6.

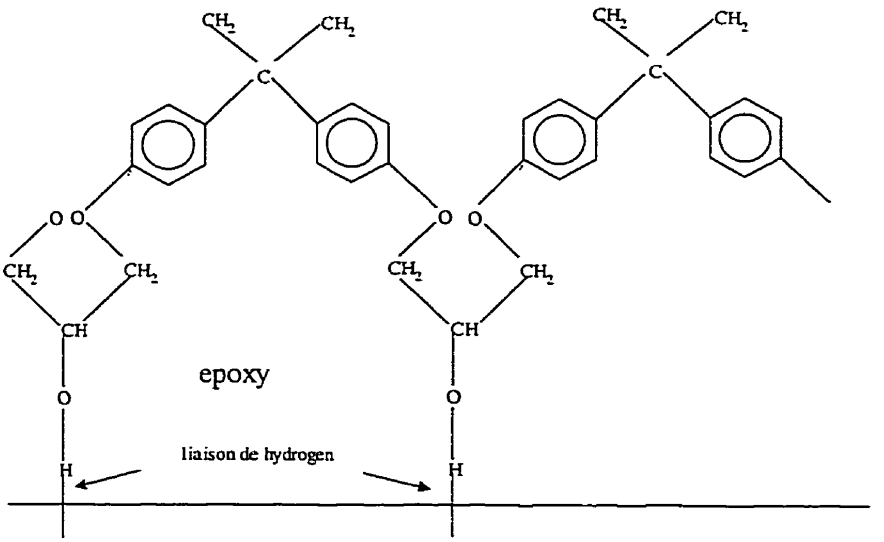
Quand des fluorocarbures sont présents dans les décharges, des monoradicaux comme F• peuvent apparaître et entrer en réaction avec la surface. La combinaison de radicaux fluorocarbonés peut créer des chaînes courtes (CF_3 - CF_3).

À cause de l'érosion de la pointe en tungstène, des électrodes et des parois de la cellule, W, Fe et S peuvent aussi apparaître.

CF_4 est un produit qui résulte de l'interaction des décharges dans le SF_6 avec les résines époy. Khairallah [33] affirme qu'un petit pourcentage (jusqu'à 20%) de CF_4 en SF_6 diminue le taux de dissociation de SF_6 dans les décharges, ce qui offrirait une solution intéressante pour les installations blindées.

La modification de la surface de la résine aura sans doute des effets sur les propriétés macroscopiques. Bagheri [57] est d'avis que le groupe COOH réagit avec l'époxy en donnant une apparence d'homogénéité. Amagai [58] soutient que F et le groupe C=O (carbonyle) augmentent l'adhésion de l'époxy et que l'augmentation des dimensions des grains (rugosité) entraîne une réduction de la tenue au claquage.

Le même auteur donne une possible configuration qui favoriserait la retenue du F à la surface de la résine époxy :



Dans une étude qui présente les résultats de l'évolution des décharges partielles dans l'air et leur effet sur la dégradation des résines époxy, Hudon [36] a observé que chaque type de décharge joue son rôle dans la dégradation du polymère: les décharges impulsionnelles favorisent la formation de gouttelettes composées d'acides: nitrique, formique, glycolique et glyoxalique (la chromatographie ionique a révélé l'existence des ions des acides suivants : glyoxalate $C_2HO^-_3$, glycolate $C_2H_3O^-_3$ et formate $HCOO^-$), alors que les décharges luminescentes favorisent plutôt la formation de cristaux d'acide oxalique. Wertheimer et Bartnikas [28] confirment que les décharges couronne dans l'air mènent à la formation de produits oxydés acidiques de faible poids moléculaire - LMWOM (low-molecular-weight oxidized materials) - sur la surface des résines époxy et ils peuvent modifier les propriétés électriques. Les produits d'oxydation incluent : C-OH (alcool), C=O (carbonyle, -ketone ou aldéhyde), C-O-C (éther), COOH (acide carboxylique), COOC (ester).

Chapitre 2

MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODOLOGIE DE TRAVAIL

Dans ce chapitre, nous traiterons d'abord du montage expérimental et ensuite de la méthodologie de travail, afin de présenter les techniques d'investigation d'une façon accessible et les méthodes visant la meilleure reproductibilité des résultats.

2.1. Montage expérimental

L'installation expérimentale qui nous permet de soumettre la surface des matériaux solides isolants aux effets résultant de la présence des décharges consiste en une cellule d'essais et d'appareils périphériques assurant les contrôles et les mesures.

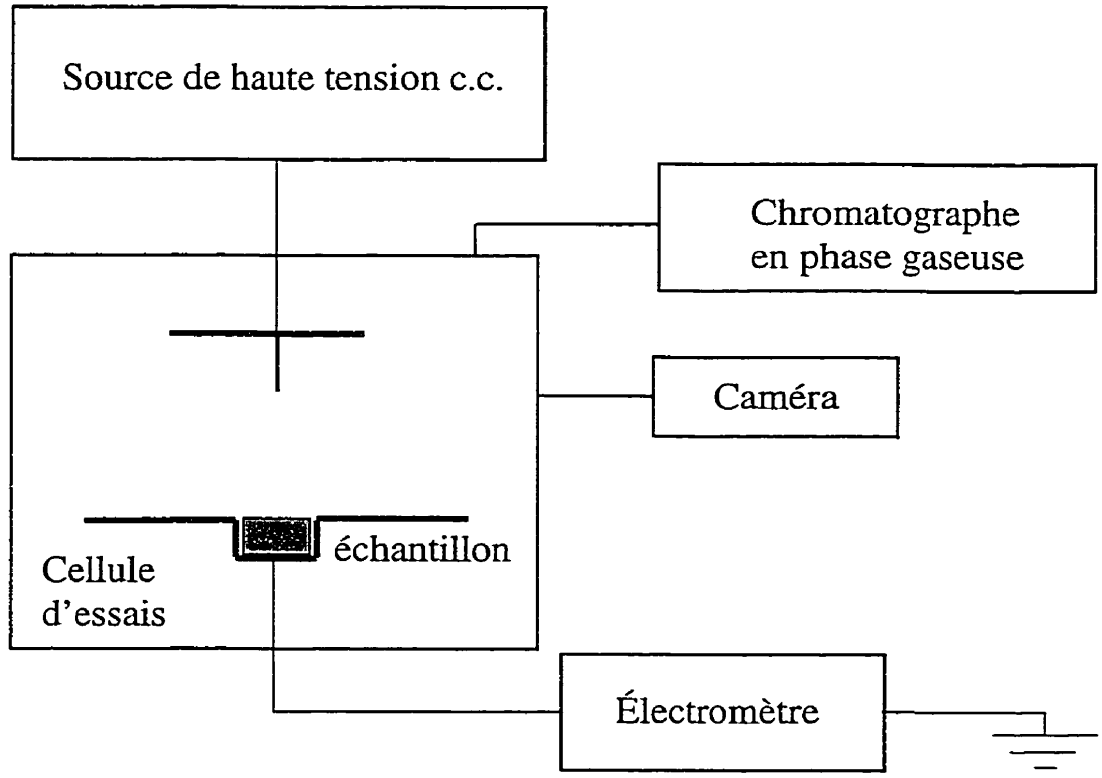


Figure 2.1 Schéma de l'ensemble expérimental

La figure 2.1 présente une vue de l'ensemble expérimental.

L'installation expérimentale comprend :
- la cellule d'essais et les appareils contrôlant la génération de décharges couronne : la source de haute tension en courant continu (c.c.), 75 kV, 4 mA, les jauges de pression, le vernier contrôlant la distance inter-électrodes et
- les appareils de mesure : électromètre (Keithley 617), chromatographe en phase gazeuse (Hewlett Packard 5890).

La cellule d'essais est une cellule métallique en acier inoxydable d'environ 20 litres, de forme cylindrique, pouvant être évacuée à environ 10^{-6} Torr. Dans la cellule, un arrangement d'électrodes, également en acier inoxydable avec une géométrie plan/pointe/plan et les surfaces polies a été choisi, pour que les décharges soient concentrées sur l'axe parallèle à la pointe. Cette géométrie n'est pas aussi sévère que la configuration pointe/plan, mais donne, dans nos conditions d'utilisation, un degré de non-uniformité de 16,5 calculé de façon précise à l'aide d'une modélisation en éléments finis de notre configuration. Ce degré de non-uniformité est nécessaire pour obtenir les conditions théoriques d'une décharge stable de type couronne négative. Le plan contenant la pointe est alimenté en tension de type c.c., en polarité négative, et prend des valeurs jusqu'à 75 kV ; l'autre plan est mis à terre. La fine pointe en tungstène a un diamètre de 1 mm et est biseautée à 45°. La tige pénètre dans l'espace inter-électrodes sur une distance de 10 mm. Un vernier mécanique permet le mouvement linéaire de l'électrode supérieure. La distance d entre la pointe et l'électrode plane opposée a été fixée à 10 mm après avoir caractérisé le système de mesure de façon complète et reproductible pour les gaz choisis.

La figure 2.2 montre la configuration plan/pointe/plan des électrodes.

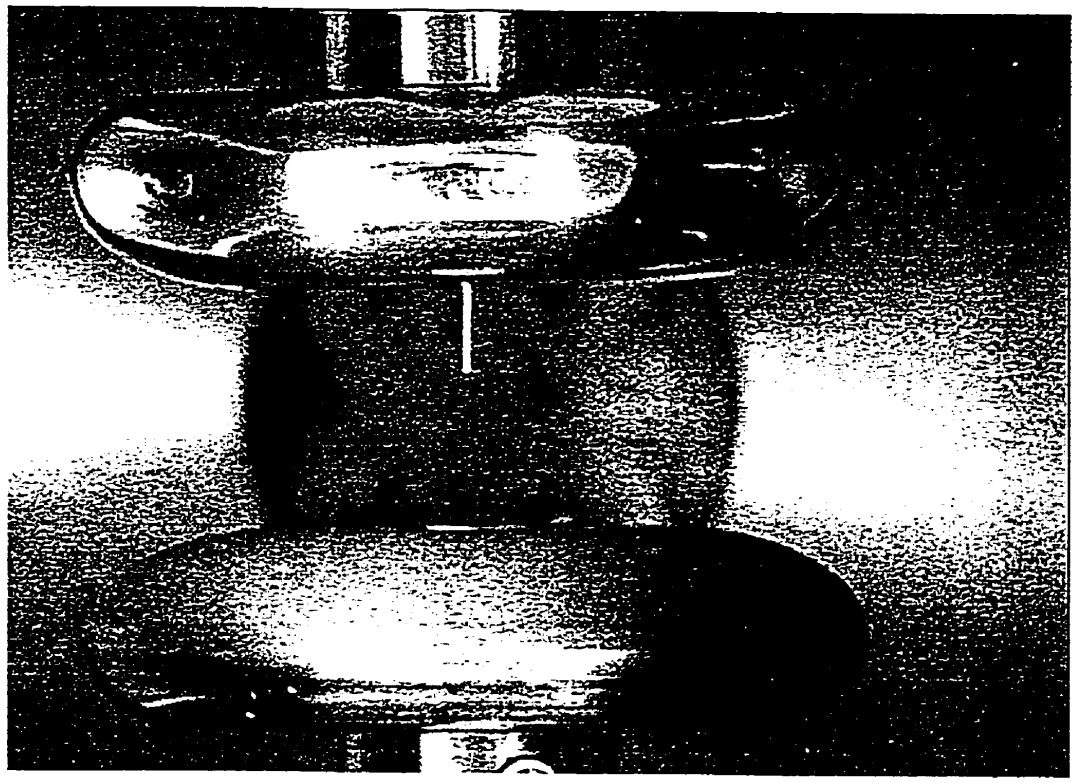


Fig. 2.2 Configuration plan/pointe/plan des électrodes

Dans l'électrode opposée à la pointe a été pratiqué un trou afin de pouvoir insérer nos échantillons de résine époxy, de forme cylindrique. Sous polarité négative, la surface de l'échantillon est exposée au bombardement électronique et ionique.

2.2.2. Caractérisation du système

Les gaz que nous avons utilisés sont : SF_6 pur et SF_6/N_2 1:99 (%), un mélange bien contrôlable avec un chromatographe en phase gazeuse. Une des raisons pour laquelle on a choisit ces deux gaz, c'est que nous avons des raisons de croire que les sous-produits de décharges dans le SF_6 influencent certainement les surfaces des isolants en question [59] et que, par contre, l'azote, un gaz relativement inerte, n'aurait pas le même effet. Dans le cas impliquant l'azote, on s'attend à une altération plus légère de la surface. Mais, avec l'azote pur, on n'a pas réussi à retrouver les même conditions de travail qu'avec le SF_6. Alors, nous avons opté pour un mélange SF_6/N_2 1:99 (%). À cause du très faible pourcentage de SF_6, on peut assimiler ce mélange gazeux à l'azote.

Pour assurer une bonne reproductibilité de certaines conditions de travail, nous avons d'abord caractérisé le système pendant quelques mois. L'approche a consisté à développer en laboratoire certaines conditions contrôlées, dont principalement des décharges menant à la création de sous-produits qui peuvent interagir avec notre résine. Lors des mesures dans les deux gaz choisis, les points de repère étaient les mesures de courant et de tension de claquage.

Qu'il s'agisse de mesure de courant ou de tension de claquage, en plus des étapes préliminaires, nous avons établi un protocole général d'essais dans la poursuite des étapes expérimentales, même si certaines étapes varient selon ce qu'on mesure :

- Introduction de l'échantillon dans l'espace prévu dans la cellule d'essais
- Pompage de la cellule et des lignes de transport des gaz jusqu'à la cellule
- Remplissage de la cellule avec le gaz à la pression désirée, 800 Torr
- Analyse du gaz par chromatographie dans le cas du mélange
- Mesure de la tension de claquage ou du courant

Une telle caractérisation nous a permis dans une première étape de trouver les tensions de claquage pour les deux gaz choisis, dans la situation où le matériau introduit dans

la cellule était, respectivement, un échantillon métallique et une résine époxy, pour une distance inter-électrodes de 6, 8 et 10 mm.

Le suivi des décharges par une caméra nous a permis en même temps de retenir les moments de l'émission lumineuse indiquant le seuil d'apparition des décharges partielles. Nous étions très intéressés à retenir ces moments, car nous avons choisi dans notre étude la zone de décharge allant de l'apparition du courant jusqu'à 80% de la tension de claquage. Pour cette gamme de tensions, nous avons tracé les caractéristiques courant - tension. C'est à ce moment-là qu'on a décidé de retenir seulement la distance inter-électrodes d = 10 mm. Pour d = 6 ou 8 mm, les points expérimentaux sur les caractéristiques courant-tension sont trop insuffisants pour permettre une comparaison raisonnable entre les situations décrites par les deux gaz, comme l'indique la figure 2.3.

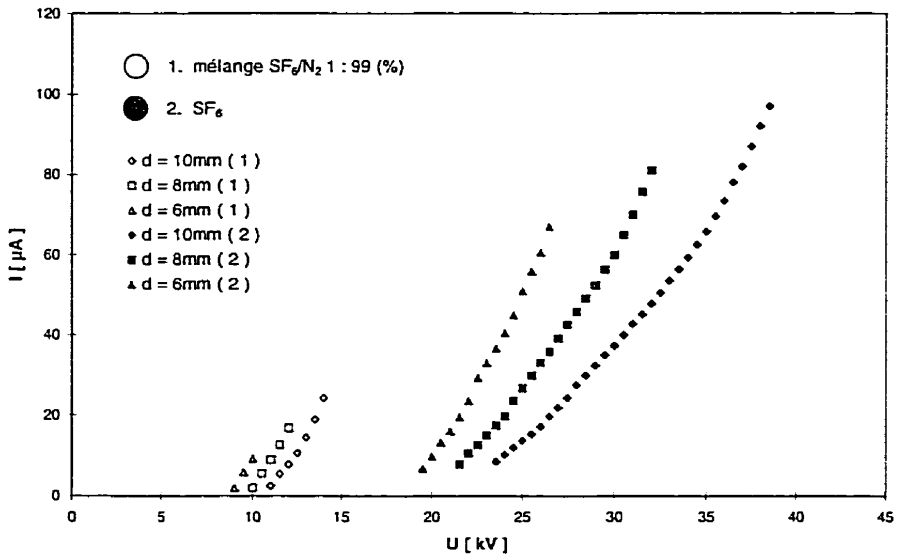


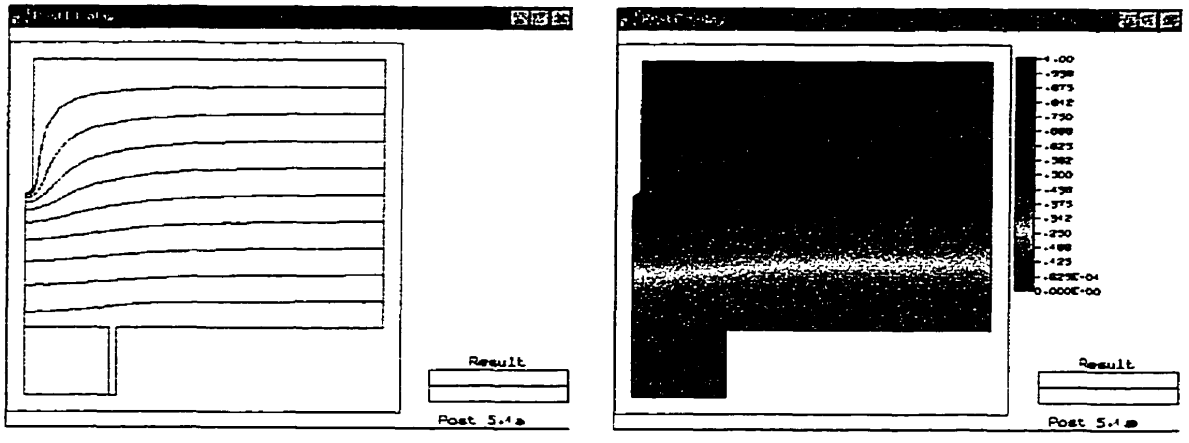
Fig. 2.3 : Caractéristique courant – tension des décharges dans le SF_6 et dans un mélange SF_6/ N_2 1 : 99 (%) en présence d'un échantillon de résine époxy

Une légère surpression (p = 800 Torr) des gaz a été sélectionnée de façon à obtenir des données utiles pour les applications électrotechniques en réseau haute tension.

Configuration plan/pointe/plan (résine époxy)

$V_{pointe} = -1$, $V_{plan} = 0$, d = 10 [mm]

(a) **Distribution des surfaces équipotentielles (V = const)**



(b) **Distribution du champ vectoriel E** **E_z au long de l'axe Oz**

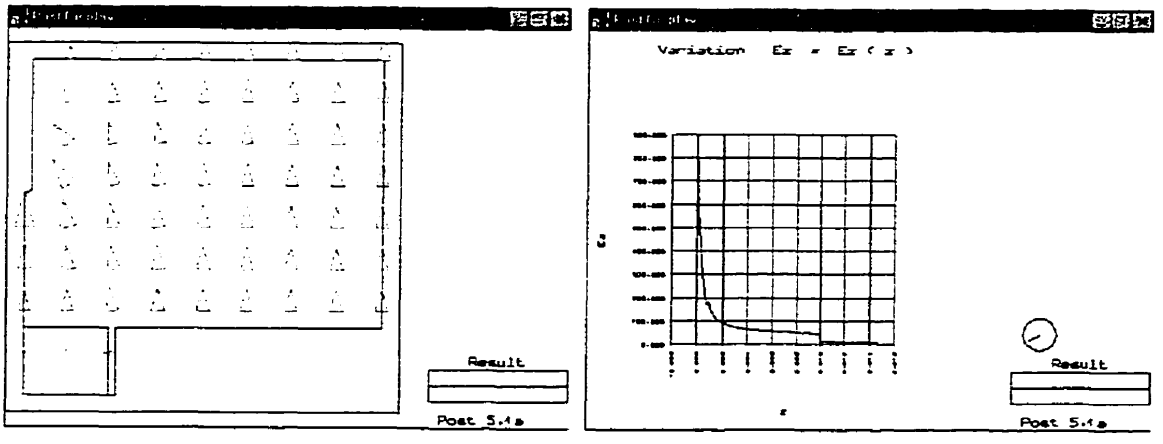


Fig. 2.4 : Distribution du potentiel **V** (a) et du champ électrique **E** (b) dans une configuration plan/pointe/plan

2.2.4. Essais dans le SF_6 et SF_6/N_2 1 : 99 (%)

Nous avons effectué les essais dans les conditions décrites auparavant dans ce chapitre. On a choisi dans notre étude des valeurs de courants de 10, 20 et 60 μA, pour une durée variable, car la quantité totale d'énergie injectée est prise comme un paramètre expérimental qui détermine la formation des défauts.

La caractéristique courant - tension de la figure 2.5 représente le point de départ dans notre analyse de caractérisation des échantillons en MFA et XPS.

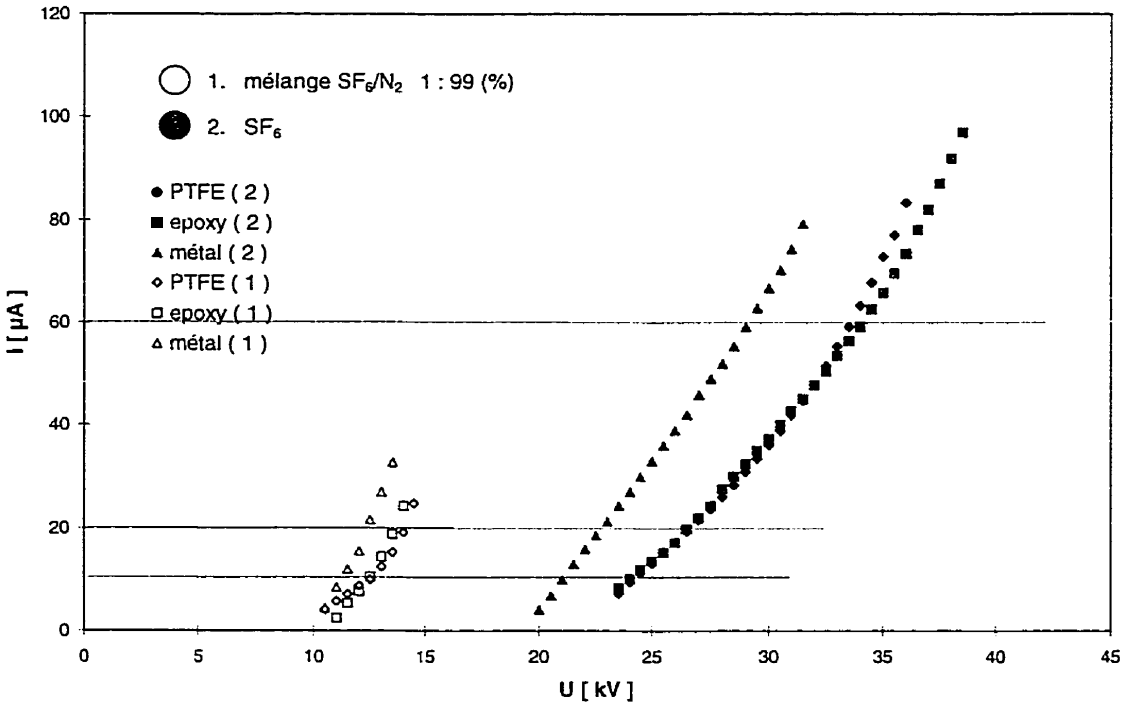


Fig. 2.5 : Caractéristique courant – tension pour les décharges dans le SF_6 et dans un mélange SF_6 / N_2 1 : 99 (%) pour une distance inter-électrodes de 10 mm

2.3. Utilisation de l'MFA pour l'investigation des résines époxy

2.3.1. Introduction

La microscopie à forces atomiques ('atomic force microscopy' – AFM ou MFA) représente une nouvelle technique très performante, en développement rapide, pour caractériser les surfaces des polymères [61]-[66] et la structure des surfaces en général [67]-[71]. Les mesures faites par MFA offrent des informations à l'échelle atomique. Ces mesures commencent à révolutionner la manière dont nous observons quantitativement notre monde physique, chimique et biologique.

Par rapport à XPS, une autre technique beaucoup utilisée dans la caractérisation des surfaces et à laquelle nous avons recours également dans notre travail, MFA présente deux avantages importants :

- bonne résolution latérale
- probabilité plus réduite d'endommager les surfaces.

Même si la littérature portant sur notre sujet est assez limitée quant aux investigations MFA des surfaces de résines époxy, on peut pourtant citer quelques travaux sur :

- les résines époxy [57], [64], [66];
- l'influence de la rugosité sur certaines propriétés électriques [72], [73];
- l'estimation de la densité de charge dans quelques solutions d'électrolytes [74].

2.3.2. Principe de fonctionnement

MFA est une technique permettant d'explorer la topographie des surfaces dans l'espace réel, à très haute résolution (limite de résolution ≈ 0,1 Å [67]). L'élément clé du microscope est son capteur de forces, la sonde. La sonde utilisée consiste en une *pointe* rigide très effilée (fabriquée par gravure anisotropique du Si légèrement dopé ou Si_3N_4 –

nitrure de Si), fixée sur une *lame flexible*. Lorsque la pointe s'approche de la surface (à quelques Å), la lame subit un déplacement vertical proportionnel à la force qui s'exerce entre la pointe et la surface:

$F = k\,z$, où k = constante de rappel ("spring constant") et
z = déviation de la lame flexible.

Les forces mesurées sont de type:

- van der Waals (entre les moments dipolaires des atomes ou des molécules en interaction)
- capillaires
- électrostatiques
- de friction
- d'adhésion

et leur ordre de grandeur est de 10^{-11} à 10^{-6} N. Le microscope ne mesure pas des forces, mais des déviations de la microlame flexible. Le *capteur de déviation* fait qu'un faisceau laser reflété par des miroirs situés sur la surface de la partie arrière de la lame flexible est capté par une photodiode, comme photodétecteur de position très sensible, comme on peut le voir dans la figure 2.6 :

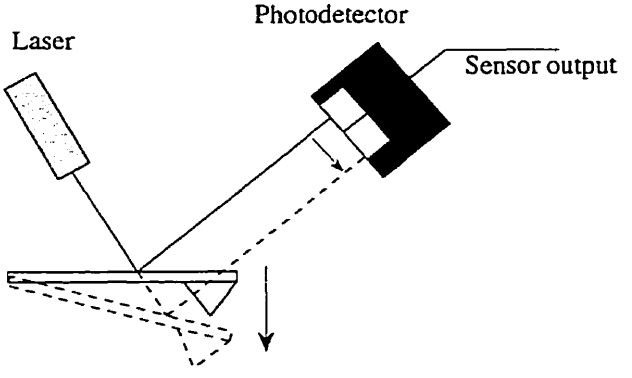


Fig. 2.6 : Système optique de mesure en MFA des déplacements de la lame

En déplaçant le scanner selon les axes horizontaux "x" et "y", on mesure pour chaque paire de points (x,y) une déviation verticale correspondante en "z" de la lame flexible. Cette déviation est proportionnelle aux variations locales de la topographie. À partir des données (x,y,z), un logiciel composera une image où la coordonnée "z" sera représentée par un code de couleurs [70]. Cette image pourra par la suite faire l'objet de divers traitements (filtres, transformée de Fourrier, etc.).

2.3.3 Modes d'opération

Les modes d'utilisation du MFA sont : *contact*, *non-contact*, *résonnant*, *modulation de forces* et *microscopie de forces latérales* [67], [68], [70], [75], [76].

- En mode contact, la surface est atteinte plusieurs fois, selon les coordonnées (x,y).
- En mode non-contact, la surface n'est pas touchée par la pointe; les oscillations sont de faible amplitude.
- En mode résonnant, connu chez le fabriquant *Digital Instruments* [70] sous le nom de "Tapping mode", on utilise une pointe vibrante pour faire un contact de très courte durée avec la surface. Ainsi sont évités des problèmes associés avec des forces électrostatiques, de friction et d'adhésion. En effet, plusieurs perturbations et artefacts peuvent apparaître lors du balayage en (x,y) de la pointe sur une surface [71] :

- création de charges statiques,
- forces exercées sur la pointe par la tension de surface de la couche de contamination,
- modification de la topographie de surface.

- En mode modulation de forces ("Force Modulation"), c'est la rigidité des aspérités de la surface qui est déterminée.
- En microscopie de forces latérales ("Lateral Force Microscopy"), ce sont les forces de friction entre la pointe et la surface qui sont mesurées.

Sur les images caractérisées, nous avons utilisé les abréviations suivantes:

RMS = déviation standard des valeurs "Z" pour la surface choisie

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (Z_i - Z_{moy})^2}{N}}$$ où

Z_I = valeur courante de Z

Z_{moy} = moyenne des valeurs Z de la surface analysée

N = nombre de points analysés

Nous avons utilisé l'appareil Nanoscope III, fabriqué par *Digital Instruments Inc.* pour caractériser les échantillons de résine époxy vierge et vieillie en laboratoire, afin d'étudier les modifications morphologiques survenues dans la microstructure des matériaux. Les analyses ont été exclusivement faites en mode résonnant. Les principales caractéristiques de l'appareil utilisé sont :

- niveau de bruit dans la dimension "Z" : < 0,5 Å
- étendue de "Z" : approx. 6 µm
- surface X-Y de balayage : approx. 90 μm^2
- précision latérale : 1 %
- dimensions des échantillons : < 150 mm de diamètre et < 12 mm d'épaisseur.

Pour donner un aperçu de l'approche statistique de l'évaluation des échantillons choisis pour les mesures finales, nous avons traité chaque fois 5 échantillons dans chaque catégorie et pour chaque échantillon nous avons appliqué la règle de "5", c'est-à-dire un nombre de 5 mesures pour chaque échantillon, afin de déterminer la rugosité.

2.3.4. Mesures complémentaires par XPS

Alternativement, nous avons caractérisé les échantillons avec deux systèmes utilisés en spectroscopie des photo-électrons X : Perkin Elmer 5500 ESCA System (source Al et résolution 0,1 eV) et VG-ESCALAB 3MKII (source Mg et résolution 0,8 eV).

Chapitre 3 – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, la première section résume les conditions d'expérimentation durant l'exposition des échantillons de résine époxy. Les deux prochaines sections présentent les résultats de l'analyse de caractérisation en MFA (microscopie à forces atomiques) et en XPS (spectroscopie des photo-électrons X), comme méthode alternative. Dans la dernière section, nous discutons des résultats, pour éclaircir et étayer l'interprétation des images obtenues.

3.1. Résumé des essais

Le tableau 3.1 résume notre option d'essais pour l'analyse finale. Les surfaces des échantillons de résine époxy ont été soumises aux décharges dans le SF_6 et dans un mélange gazeux SF_6/N_2 1:99 (%), avec des injections de courants de 10, 20 et 60 μA pendant plusieurs périodes de temps. Les échantillons ont été caractérisés en MFA et XPS. Dans le cas du mélange gazeux, nous avons aussi recours à la chromatographie en phase gazeuse, pour pouvoir préparer le mélange gazeux de manière plus précise.

Tableau 3.1 : Résumé d'essais

Matériau	**Gaz**	**Courant** (μA)	**Durée** (min)	**Type d'analyse**
Époxy	SF_6/N_2 1:99(%)	10, 20	5, 30, 60, 180	MFA/XPS/GC
Époxy	SF_6	10, 20, 60	5, 30, 60	MFA/XPS

Les résultats présentés dans ce travail visent à fournir de l'information à l'échelle nanométrique sur la physique et la chimie du processus de vieillissement. Ce processus conduit à des modifications macroscopiques à la surface du matériau soumis aux décharges électriques et ce processus est initié à l'échelle nanométrique.

3.2. Résultats en MFA

Les images obtenues en microscopie à forces atomiques présentent la topologie des surfaces par des régions claires et foncées. L'apparence d'homogénéité (surface lisse) est diminuée ou accentuée tout dépendamment du régime de décharges auquel les surfaces des résines sont soumises. Plus l'énergie injectée augmente, plus l'apparence d'homogénéité (uniformité) diminue, donnant lieu à un aspect de bosses et de vallées.

Les résines époxy non exposées présentent en général une surface moins rugueuse, avec des hauteurs maximales qui ne dépassent pas 100 nm. La hauteur maximale est la plus grande distance mesurée sur la verticale Oz entre le point le plus bas et celui le plus haut de la partie analysée de l'échantillon choisi. Les surfaces ont été caractérisées par carrés de 1x1, 2x2 ou 10x10 (μm^2). Pour le présent travail, nous avons choisi la caractérisation dans la région du milieu de l'échantillon, pour l'ensemble des échantillons caractérisés. Tous les échantillons ont été soumis aux décharges pendant une heure.

La figure 3.1 présente des images d'une surface de résine époxy avant qu'elle soit soumise aux décharges, avec une valeur de la rugosité (RMS) de 25,4 nm et de la hauteur maximale de 87,6 nm. Les images enregistrées en mode hauteur correspondent aux changements dans la hauteur du piézo nécessaires pour garder constante la déflection de la lame et donnent la topographie de la surface.

Nous convenons de définir comme "dose" un paramètre arbitraire relié à la quantité d'énergie (densité d'énergie) injectée pendant une heure à 10 µA. Alors, une quantité d'énergie injectée pendant une heure à 60 µA correspondrait à 6 x "dose", par exemple. Cette notion simplifiée ne tient pas compte d'effets synergiques comme le chauffage, qui sera supérieur à 60 µA, mais, sans avoir à intégrer la charge, donne un aperçu de l'ensemble des changements superficiels, par rapport à une référence, en unités relatives.

La figure 3.2 présente des images de surfaces soumises aux décharges à une dose ou deux, dans le mélange SF_6/N_2 1:99 (%). Par rapport aux surfaces de résines époxy avant décharges, on peut saisir une apparence d'homogénéité, comme nous l'avons mentionné dans la section 1.2.3.2. Pour cette situation, on peut remarquer dans le tableau 3.2 que les valeurs de la rugosité et de la hauteur maximale ne varient pas beaucoup par rapport à ceux d'un échantillon vierge et qu'il y a même une légère tendance de diminution de ces valeurs pour des "doses" plus basses. Ces observations se retrouvent sur l'ensemble des échantillons caractérisés.

Tableau 3.2 : MFA - Variation de la rugosité et de la hauteur maximale, en [nm]

Gaz \ **I**	**10 µA**	**20 µA**	**60 µA**	**non vieilli**
SF_6/N_2 1:99 (%)	18,5/82,5	21/86,2	-	25,4/87,6
SF_6	33,3/134,2	35/138,8	69/198,6	25,4/87,6

Dans le cas des échantillons soumis aux décharges à une "dose" ou deux dans le SF_6 (figures 3.3), les valeurs de la rugosité et de la hauteur maximale augmentent (voir tableau 3.2). Alors, dans le cas de l'exposition aux décharges dans le SF_6, les surfaces sont plus modifiées que si l'azote est utilisé. Après l'exposition d'une heure à 60 µA (6 x "dose") dans le SF_6, on constate la présence de nodules convexes (figure 3.4 à droite), absents dans les images enregistrées avant l'exposition (figure 3.4 à gauche). Leurs hauteurs maximales vont jusqu'à 200 nm. Ces nodules présents à la surface des échantillons sont visibles de façon reproductible. La surface caractérisée représente un carré de 1x1 μm^2.

La figure 3.5 présente les modifications successives d'une surface, suite aux décharges dans le SF_6, avec un courant de décharge de 10 µA, 20 µA et 60 µA. On peut constater que plus la "dose" augmente, plus la rugosité augmente, donnant lieu à un aspect de bosses et de vallées. La variation de la rugosité (RMS) peut être suivie dans le tableau 3.2.

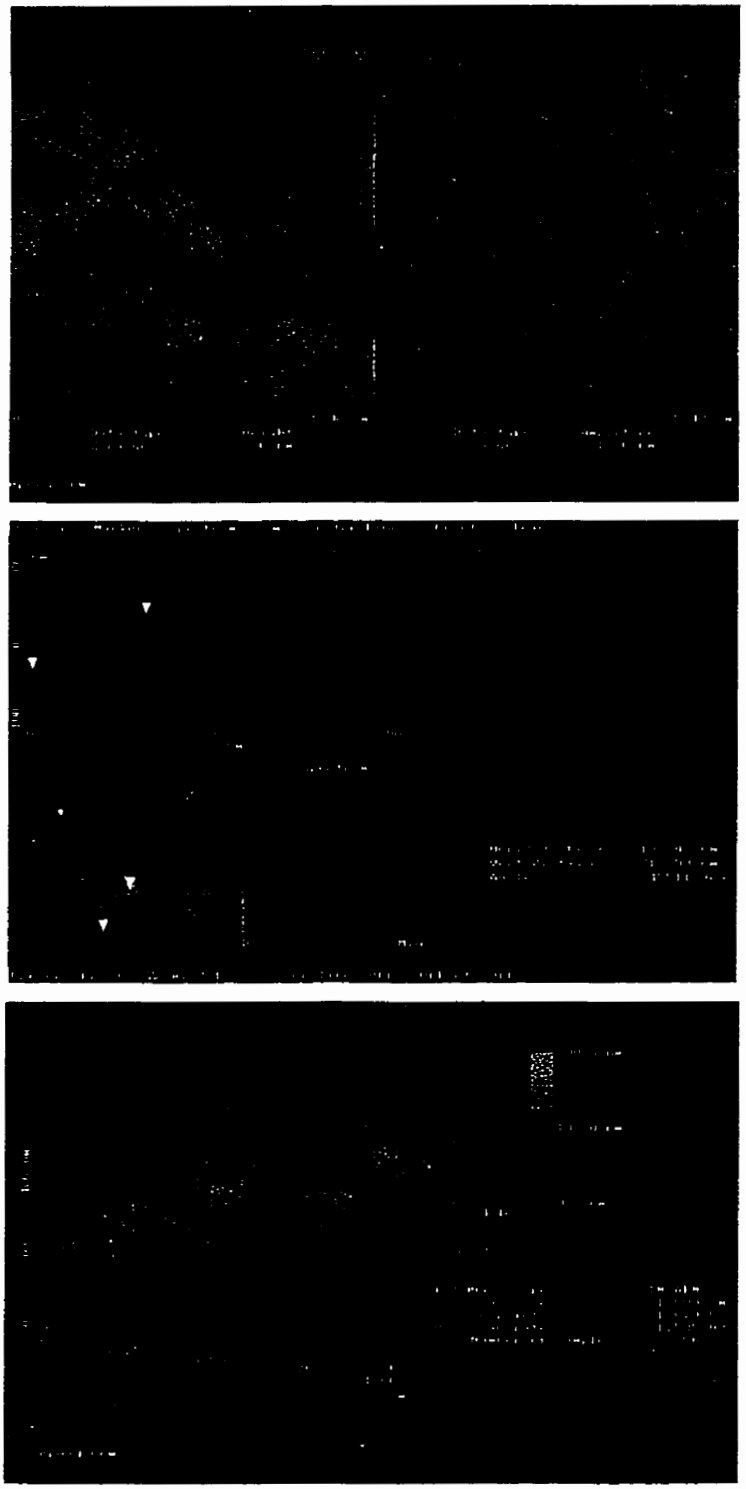
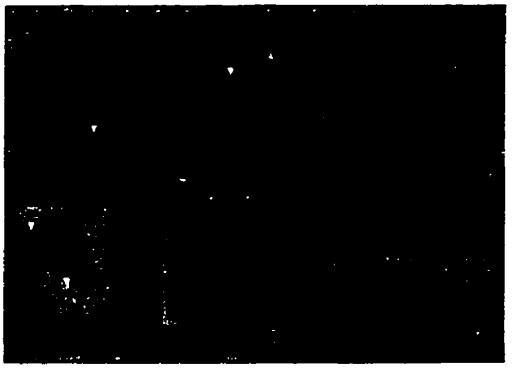


Fig. 3.1 : Surfaces de résine époxy avant exposition

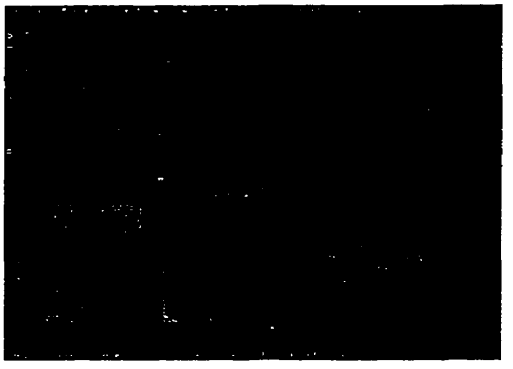
Époxy après décharges (10 μA, 1 h)



Époxy après décharges (20 μA, 1 h)

Fig. 3.2 : Images de surfaces de résine époxy après décharges dans un mélange SF_6/N_2 1:99 (%)

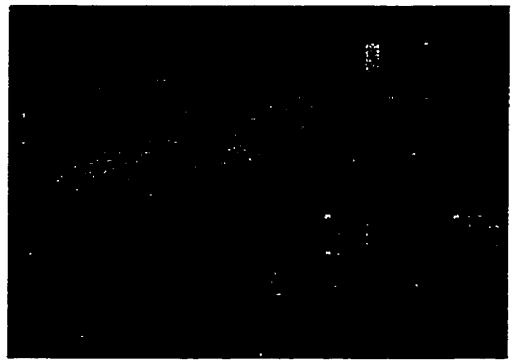
Époxy après déch. SF_6 (10 μA, 1 h)



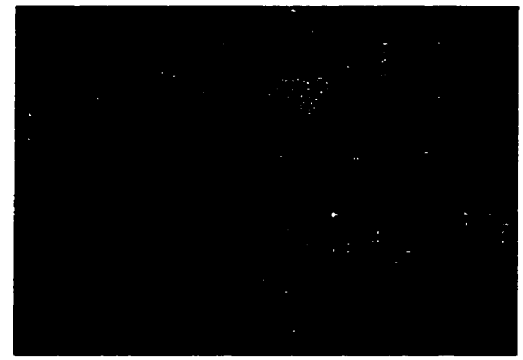
Époxy après déch. SF_6 (20 μA, 1 h)

Fig. 3.3 : Images de surfaces de résine époxy après décharges dans le SF_6

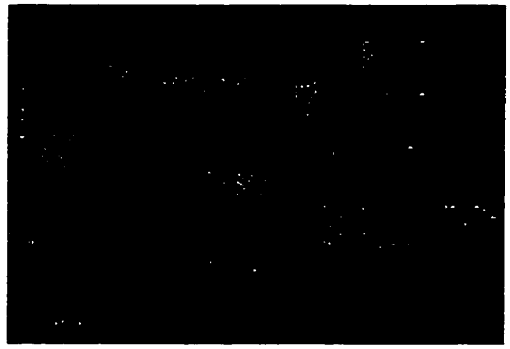
Époxy avant exposition



Époxy après déch. SF_6 (20 μA, 1 h)



Époxy après déch. SF_6 (10 μA, 1 h)



Époxy après déch. SF_6 (60 μA, 1 h)

Fig. 3.5 : Modifications des surfaces après différentes décharges dans le SF_6, par rapport à un échantillon vierge

3.3. Résultats en XPS

Nous avons utilisé une deuxième technique de caractérisation des surfaces polymériques, la spectroscopie des photo-électrons X (XPS), [30], [39], [77]-[80], pour caractériser nos échantillons de résine époxy les plus exposés.

Les considérations avancées dans le chapitre 1.2 se sont avérées : les sous-produits de décharges dans le SF_6 influencent beaucoup les surfaces des isolants en question ; dans le cas impliquant le mélange gazeux SF_6/N_2 1 : 99 (%), on constate une altération plus légère de la surface.

Nous avons fait des analyses XPS sur les échantillons vierges et ceux les plus exposés (6 x "dose"), avec "dose" définie comme dans la section 3.2. Prenons l'exemple d'une surface soumise aux décharges dans le SF_6 (fig. 3.7 b). Par rapport à un échantillon vierge (fig. 3.7 a), le pourcentage de F a augmenté de 0 à 4 % ; dans le cas du mélange SF_6/N_2 1 : 99 (%), cette augmentation était de 0 à 0,5 %. Nous pouvons constater ces changements dans le tableau 3.3 qui présente une moyenne de participation en surface des éléments d'intérêt pour nous avant et après décharges. Pour les 5 échantillons analysés, les spectres sont reproductibles. Nous avons fait aussi l'analyse XPS sur plusieurs endroits de la surface des échantillons et avons constaté que la composition chimique est uniforme. Nous avons aussi trouvé que la composition chimique de la surface de la résine non-traitée (contrôle) correspond bien à celle de la structure chimique présentée dans la section 2.2.1.

Tableau 3.3 : Composition chimique avant et après décharges dans le SF_6 et N_2/SF_6

Element (atomic %) / Specimen	C	O	F	N	S
Structure théorique	81	19	0	0	0
Contrôle	80	20	0	0	0
SF_6	62	32	4	0	2
N_2/SF_6	67.5	28	0.5	3	1

Les surfaces vierges ne contiennent pas F, S ou N, mais celles exposées contiennent différentes quantités de ces éléments, dont les origines sont, évidemment, les espèces chimiquement réactives résultant des décharges dans les gaz.
Le soufre (S) trouvé peut provenir de réactions de recombinaison de type :

$$SF + SF_3 \rightarrow S + SF_4 \qquad (24)$$

Quant à l'azote (N), présent après les décharges dans le mélange SF_6/N_2 1 : 99 (%), il pourrait provenir de la présence en surface des espèces non liées à l'O.

Dans les spectres de haute résolution (figures 3.8), la référence C-(C,H) du carbone C1s se trouve à 285 eV (pic C1). La structure originale devrait présenter les pics C1, C2 et aussi "shake-up" correspondant à l'anneau benzenique. Nous n'avons pas observé "shake-up", qui aurait pu être masqué par la migration d'additifs de hydrocarbone à la surface de la résine. Le pic C2 à 286,7 eV représente le groupe époxyde, faisant partie de la structure (le groupe époxyde se trouve à 1,7 eV par rapport au pic C1). Ce pic suggère aussi la présence du C lié à un O (C-O), c'est-à-dire de composantes hydroxylées (C-OH = alcool) et/ou C-O-R (C-O-C = éther), déplacés de 1,5 eV par rapport au pic C1. Le troisième pic, C4, à 289,0 eV, suggère la présence du C lié à deux groupes d'O (COO = groupe carboxyle), possiblement à cause du durcisseur. Le tableau 3.4 résume la position des centres et l'aire des pics dans les 3 situations décrites : échantillon vierge (a) et échantillon exposé aux décharges à (6 x "dose") dans le mélange SF_6/N_2 1:99 % (b) et dans le SF_6 (c).

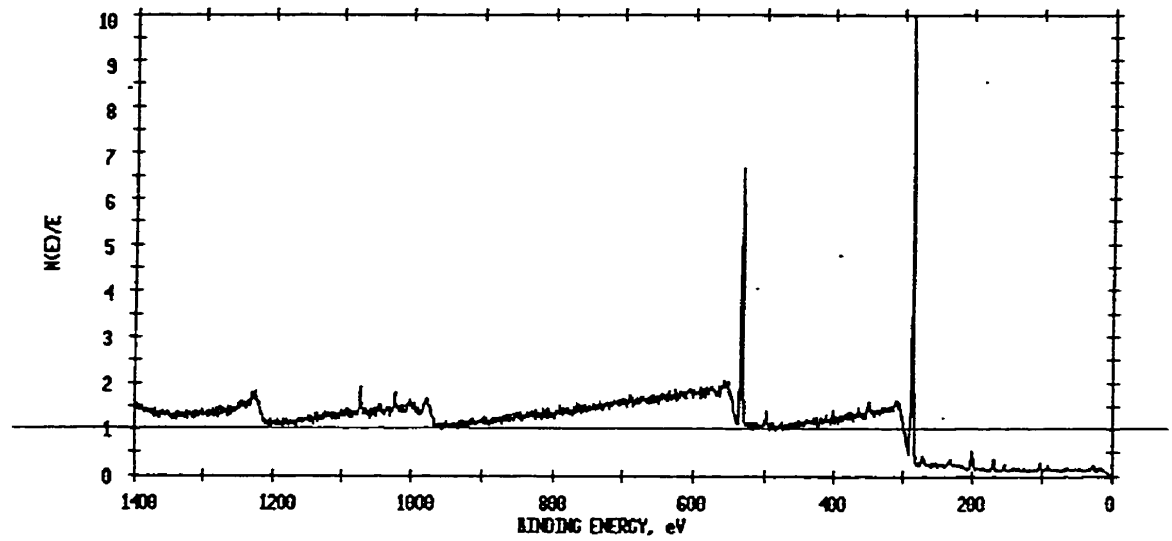
Tableau 3.4 : Position des centres et l'aire des pics en XPS - haute résolution

	C1		C2		C3		C4		C5	
	centre (eV)	aire (%)	centre (eV)	aire (%)	centre (eV)	aire (%)	centre (eV)	aire (%)	centre (eV)	aire (%)
Contrôle (a)	285	74,8	286,7	18,6			289	6,6		
SF_6/N_2 (b)	285	61,9	286,5	25,8	288	6,1	289,1	6,2		
SF_6 (c)	285	59,6	286,5	23,5	288	4,6	289	9	293,1	3,3

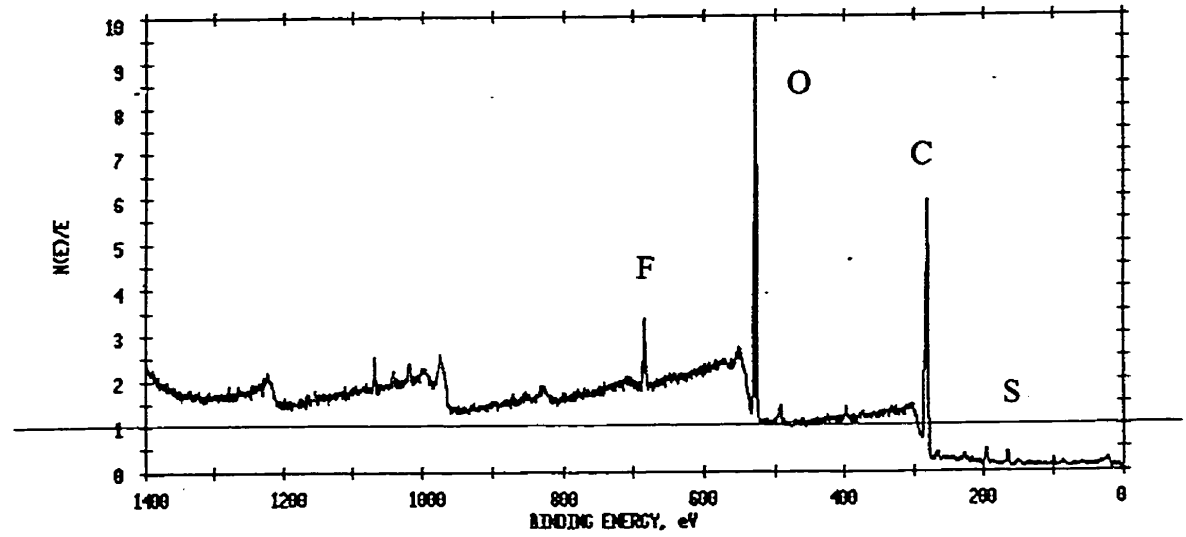
Après les décharges, on assiste à un déplacement de 1,5 eV du pic C2 vers des énergies plus basses, ce qui peut être interprété comme une ouverture d'anneaux époxyde. Un nouveau pic apparu (C3) à 288 eV suggère la présence de carbonyle (C=O), à cause de l'oxydation des surfaces après décharges.
Après les décharges dans le SF_6, un pic apparu (C5) à 293 eV suggère la présence des liaisons CF_3 [59].

Alors, l'analyse XPS a pu révéler sur des échantillons de résine époxy soumis aux décharges :

- l'accroissement du niveau d'oxygène
- la diminution du niveau de carbone
- l'apparition du fluor, soufre et azote
- l'apparition de groupes carbonyle
- l'apparition de liaisons CF_3.



(a)



(b)

Fig. 3.7 Survol XPS d'une surface de résine époxy : (a) avant et (b) après l'exposition aux décharges dans le SF_6

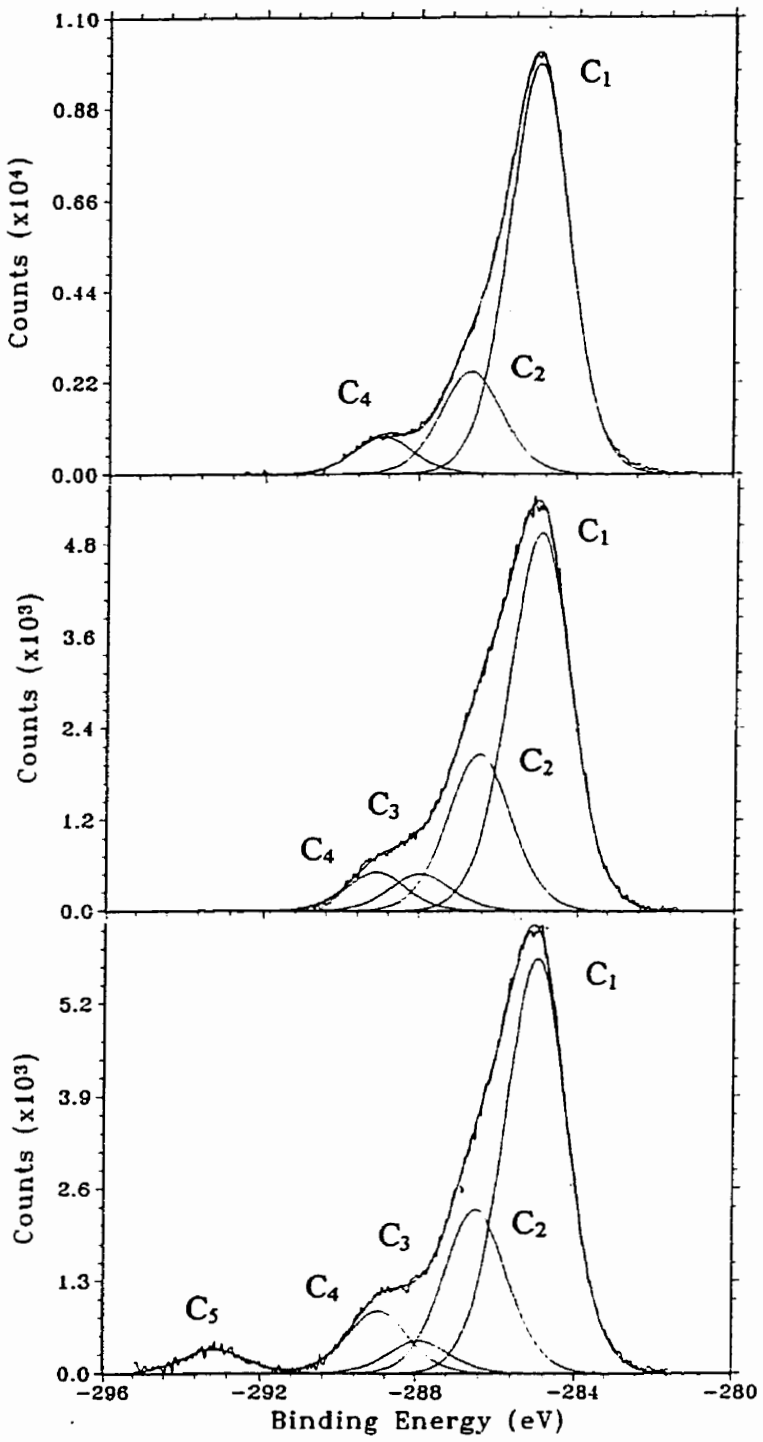


Fig. 3.8 Analyse XPS de 3 surfaces de résine époxy :
(a) avant exposition aux décharges
(b) après décharges dans un mélange SF_6 /N_2 1 : 99 (%)
(c) après décharges dans le SF_6

3.4. Discussion

Les résultats présentés dans ce travail sont des témoins des changements physiques et chimiques induits en surface par les décharges. Les effets disruptifs sont plus importants dans le cas des décharges dans le SF_6 que dans celui du mélange gazeux pour la même "dose" d'exposition. Cette différence marquée s'explique par le rôle des espèces réactives. Dans les présentes conditions expérimentales, les espèces réactives neutres associées au SF_6 et résultant des décharges sont principalement responsables des changements observés, par exemple F atomique ou radicaux SF_x [1,22], résultant de la fragmentation des molécules SF_6 pendant les décharges et leur produits de réaction avec O, H et composés contenant C. F peut extraire H de la surface du polymère, formant ainsi la molécule très stable HF et une site radical libre sur la macromolécule. Le dernier peut réagir avec d'autres espèces de la phase gazeuse ou conduire à la réticulation ou à d'autres types de réactions dans l'état solide [30,81]. Les photons énergétiques émis par les décharges peuvent aussi donner lieu aux ruptures de liaisons à la surface des macromolécules [30]. Tous ces effets combinés peuvent conduire à la formation de produits de faible poids moléculaire, volatils, liquides ou solides [28,30], selon l'exposition. Ces produits de faible poids moléculaire peuvent, si liquides ou solides, migrer sur la surface et former les "nodules" observés. Ces nodules (bosses) sont alors des produits de faible poids moléculaire résultant de la fragmentation des macromolécules en surface, des réactions d'espèces réactives provenant du plasma avec la surface ou de la combinaison des deux, tels que définis par Strobel [30] et Wertheimer et al. [81]. L'augmentation des valeurs de la rugosité, enregistrées en MFA, est un signe de présence en surface de produits de réaction de faible poids moléculaire. Wertheimer et Bartnikas [28] confirment, par exemple, que les décharges couronne dans l'air ou O_2 mènent à la formation de produits oxydés acidiques de faible poids moléculaire.

La figure 3.9 présente le changement des valeurs de la rugosité (RMS) déterminée en MFA avec l'énergie injectée, par le paramètre choisi, "dose". Cette variation est en concordance avec l'augmentation de l'oxydation de la surface avec le temps

d'exposition, que nous et aussi Hudon [36], [82] avons observé en XPS. Robertson [62] décrit lui-aussi des changements morphologiques avec les conditions de traitement dans le contexte des applications réelles, en utilisant le polyéthylène.

Nous pouvons parler d'un effet spécifique du plasma contenant le fluor ou l'azote. Dans le cas des décharges dans le SF_6, la rugosité augmente. Dans la situation du mélange gazeux, la rugosité ne varie pas beaucoup (voir tableau 3.2) ; elle diminue un peu pour les décharges aux énergies plus basses, pour augmenter ensuite avec l'augmentation de l'énergie, mais lentement. Ce résultat explique partiellement la modification moins signifiante des surfaces exposées aux décharges dans le mélange versus SF_6. La légère tendance de "lissage" pour le cas du mélange N_2/SF_6 est compatible avec les observations de Sapieha et al. [81].

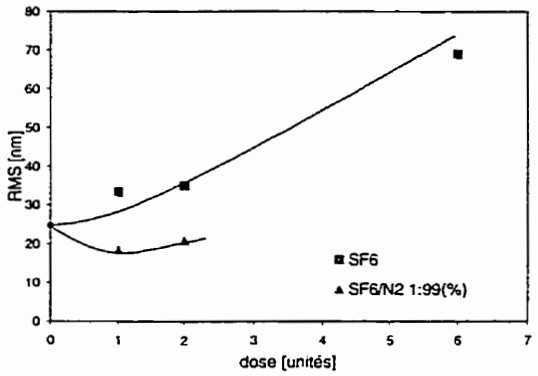


Fig. 3.9 : Variation de la rugosité de la surface (RMS) en fonction de l'énergie injectée, pour les décharges dans le SF_6 et SF_6/N_2 1:99 (%)

Pour tracer cette variation, nous avons pris en compte les images MFA présentées dans ce travail. Pour avoir une image plus complète et un aperçu de l'approche statistique, comme mentionné déjà dans le chapitre 2, nous devons tenir compte de la contribution de chaque mesure effectuée, pour évaluer l'incertitude sur la mesure de rugosité. Étant donné que nous avons caractérisé 5 échantillons par catégorie et 5 mesures pour chaque échantillon (au moins), nous avons évalué un écart maximum de 20 % entre mesures de même type. Nous ne sommes pas présentement en mesure de

Les principaux effets chimiques en surface sont : l'accroissement de la réactivité de la surface, l'acidification et l'oxydation, comme nous l'avons constaté après l'analyse XPS. L'accroissement de l'oxygène, la décroissance du carbone, l'apparition de F, S, N, carbonyle et CF_3 sont tous des effets susceptibles d'apporter des changements dans la morphologie des surfaces, comme l'apparition de nodules que nous avons observés. Ces nodules sont possiblement des gouttelettes et/ou des cristaux acidiques, comme observés par Hudon [36], après exposition aux décharges dans l'air ou O_2. Nous pouvons ajouter qu'en présence de l'O d'autres acides (par exemple oxalique) peuvent aussi apparaître [28], [36] et nous en avons déjà discuté dans la section 1.2.3.2.

Finalement, nous pouvons conclure que les résultats obtenus et les conclusions retirées des analyses combinées MFA et XPS sont en concordance.

CONCLUSION

Le présent travail introduit une étude complexe d'interaction décharges dans les gaz/isolants solides et, dans un approche originale, l'utilisation d'une technique relativement nouvelle, puissante et simple (MFA) pour la caractérisation des résines époxy utilisées dans l'équipement de haute tension.

Dans ce présent travail, nous avons atteint nos objectifs, c'est-à-dire:

- produire et caractériser le régime de décharges partielles dans SF_6 et SF_6 /N_2 1 : 99 (%) en présence de résine époxy,
- utiliser MFA et, alternativement, XPS pour caractériser de manière descriptive le vieillissement des résines époxy soumises au régime de décharges partielles dans le SF_6 et les mélanges SF_6 /N_2 1 : 99 (%).

Les résultats présentés dans cette étude montrent que la technique MFA est un puissant outil pour l'étude des changements morphologiques, structuraux et chimiques induits sur les surfaces des résines époxy soumises aux décharges dans les gaz ; ils sont aussi des témoins des changements physiques et chimiques induits en surface par les décharges. Les effets disruptifs sont plus importants dans le cas des décharges dans le SF_6 que dans celui du mélange gazeux.

Nous suggérons que les prochains travaux se poursuivent dans la caractérisation conjointe MFA-XPS, sur un nombre élevé d'échantillons.

Finalement, le but de l'analyse moderne de la structure des surfaces des matériaux est de déterminer la structure à l'échelle atomique, avec une résolution spatiale en pleine croissance. L'utilisation de techniques de spectroscopie et de microscopie en combinaison pourrait être un outil très puissant à l'élucidation de la dynamique des réactions en surface.

BIBLIOGRAPHIE

[1] VAN BRUNT, R.J. (1994). Physics and Chemistry of Partial Discharge and Corona. IEEE Trans. on Diel. and El. Insul., Vol.DEI 1, No.5, Oct., 761-783.

[2] KREUGER, F.H., GULSKI, E. et KRIVDA, A. Classification of PD (1993). IEEE Trans.on El.Insul., Vol.EI 28, No.6, 917-931.

[3] MORROW, R. (1985). Theory of negative corona in oxygen, Phys.Rev.A, Vol.32, 1799-1809.

[4] MORROW, R. (1985). Theory of stepped pulses in negative corona discharge. Phys.Rev.A, Vol.32, 3821-3824.

[5] MORROW, R. (1991). Theory of positive corona in SF_6 due to a voltage impulse. IEEE Trans.Plasma Sci., Vol.PS 19, 86-94.

[6] MORROW, R. (1991). Theory of positive onset corona in SF_6. IEEE Trans.El.Insul., Vol.EI 26, 398-403.

[7] LOWKE, J.J. et MORROW, R. (1994). Theory of electric corona including the role of plasma chemistry. IUPAC, Official Journal of the International Union of Pure

[13] FRÉCHETTE, M.F., CÔTÉ, M., TRINH et N.G., LAROCQUE, R.Y. (1994). Partial Discharge Activity for a Negative DC Corona in Atmospheric SF_6. IEEE Intern.Symp. on El.Insul., Pittsburgh, June 5-8, 301-304.

[14] LIU, J. et GOVINDA RAJU, G.R. (1994). Monte-Carlo Simulation of Corona Discharge. Negative Corona in SF_6. IEEE Trans.Diel.El.Insul., Vol.DEI 1, 520-529.

[15] PFEIFFER, W. et WELKE, H. (1992). Simulation of Discharge Development in SF_6 and SF_6-Mixtures for Homogenous and Inhomogenous Field Distribution. Conference Record of the 1992 IEEE International Symposium on El.Insul., Baltimore USA, 336-339.

[16] ZHOU, J., THEOPHILUS, G.D. et SRIVASTAVA, K.D. (1992, June 7-10). Pre-breakdown field calculation for charged spacers in compressed gases under impulse voltages. Conf.IEEE Intern.Symp.on El.Insul., Baltimore, MD, 273-8.

[17] MORROW, R. (1986). A survey of the electron and ion transport properties of SF_6. IEEE Trans.on Plasma Sci., Vol.PS 14, No.3, June, 234-239.

[18] NAKAMURA, Y. (1988). Transport Coefficients of Electrons and Negative Ions in SF_6 . J.Phys.D: Appl.Phys., Vol.21, 67-72.

[19] HANSEN, D., JUNGBLUT, H. et SCHMIDT, W.F. (1983). Electron Detachment from Negative Ions in SF_6. J.Phys.D: Appl.Phys., Vol.16, 1623-1634.

[20] SCHMIDT, W.F. et VAN BRUNT, R.J. (1982). Comments on the effect of electron detachment in initiating breakdown in gaseous dielectrics. Gaseous Dielectrics III, Proc.3rd Int.Symp. on Gaseous Diel., ed. L.G.Christophorou, Pergamon Press, New York, 561-563..

[21] NOVAK, J.P. et BARTNIKAS, R. (1991). Theoretical and Experimental Investigations on the Process of High-Pressure Discharge Development. IEEE Trans.on Plasma Sci. Vol.PS 19, 95-101.

[22] VAN BRUNT, R.J. et HERRON, J.T. (1990). Fundamental Processes of Decomposition and Oxidation in Glow and Corona Discharges. IEEE Trans. on El.Insul., Vol.EI 25, No.1, 75-94.

[23] MORTENSEN, T.C., BUNGANAEN, Y., SCELSI, G.B. et WOOLSEY, G.A. (1994). Gaseous and solid By-Products of SF_6 Discharges. Proc. of the 4th Intern.Conf.on Properties and Applications of Diel. Materials, July 3-8, Brisbane, Australia, 135-138.

[24] CHRISTOPHOROU, L.G. et VAN BRUNT, R.J., (1995). SF_6/N_2 mixtures:

basic and HV insulation properties. IEEE Trans. on Diel. and Elect.Insul., Vol.DEI 2, No.5, 952-1003.

[25] JAMES, D.R., SAUERS, I., GRIFFIN, G.D., VAN BRUNT, R.J., OLTHOFF, J.K., STRICKLETT, K.L., CHU, F.Y., ROBINS, J.R. et MORRISON, H.D. (1993). Investigation of S_2F_{10} production in compressed SF_6 insulated power systems, IEEE El.Insul.Magazine, Vol.9, No.3, 29-40.

[26] CHRISTOPHOROU, L.G. Ed., (1980). Gaseous Dielectrics II, Proceedings of the 2th Intern. Symp. on Gaseous Diel., Knoxville, Tennessee, March 9-13, 496 pages.

[27] ROTH, J.R. (1995). Industrial Plasma Engineering. Vol.1, Section 12.5.2.

[28] WERTHEIMER, M.R. et BARTNIKAS, R. (1997). Degradation effects of plasma and corona on polymers, in Plasma Processing of Polymers, R. d'Agostino, ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 435-450.

[29] D'AGOSTINO, R., Ed. (1990). Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers, Academic Press, Boston, MA.

[30] STROBEL, M., LYONS, C.S. et MITTAL, K.L., Eds. (1994). Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion, VSP Press, Zeist, The Netherlands.

on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. DEI 2, No.6, Dec., 1083-1094.

[37] ROBERTSON C. (1995). Influence du vieillissement électrique sur la morphologie du polyéthylène réticulé. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

[38] KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L., KÜTTEL, O.M. et WERTHEIMER, M.R. (1991), in Metallized Plastics 2: Fundamentals and Applied Aspects, K.L.Mittal Ed., Plenum Press, New York.

[39] CLARK, D.T. et FEAST, W.J. (1978). Polymer Surfaces. J. Wiley & Sons, New York.

[40] WINTLE, H.J. (1990). Basic Physics of Insulators. IEEE Trans.on El.Insul., Vol.25, 27-44.

[41] TANAKA, T. (1986). Internal Partial Discharge and Material Degradation. IEEE Trans.on El.Insul., 21, 899-905.

[42] COOKE, C.M. (1982). Charging of Insulator Surfaces by Ionisation and Transport in Gases. IEEE Trans.on Elec.Insul., 17, 172-178.

[43] HUDON, C. (1993). Étude de dégradation des résines époxy sous l'action des décharges partielles. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada.

[44] HEPBURN, D.M., KEMP, I.J., SHIELDS, A.J. et RICHARDSON, R.T. (1994). The Degradation of Epoxy Resin by Partial Discharge Stressing. Proc. of the 4th Intern.Conf. on Properties and Applications of Diel.Materials. July 3-8, Brisbane, Australia, Paper 4209, 31-34.

[45] MOLINIÉ, P. et GOLDMAN, M. (1990). Evolution of the surface layer appearing with the corona ageing of epoxy samples. IEEE 5th Intern.Conf.on Conduction and Breadown in Solid Diel., 482-485.

[46] SESSLER, G.M. (1997). Charge distribution and transport in polymers. IEEE Trans.on Diel.and El.Insul.,Vol.DEI 4, No.5, Oct., 614-628.

[47] LE GRESSUS, C. et BLAISE, G. (1993). Insulator Damages Related to Charge Detrapping, IEEE 1993 Annual Report. CEIDP, 574-579.

[48] DISSADO, L.A., MAZZANTI, G. et MONTANARI, G.C. (1997). The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials. IEEE Trans.on Diel.and El.Insul.,Vol. DEI 4, No.5, Oct., 496-506.

[49] MOLINIÉ, P., GOLDMAN, M. et GATELLET, J. (1995). Surface potential decay on DC corona-charged epoxy samples due to polarization processes. J.Phys.D: Appl.Phys.28, 1601-1610.

[50] SANCHE, L. (1997). Nanoscopic Aspects of Electronic Aging in Dielectrics, IEEE Trans.on Diel. and El.Insul., Vol.DEI 4, No.5, 507-543.

[51] IEDA, M. et SUZUOKI, Y. (1997). Space Charge and Solid Insulating Materials: In Pursuit of Space Charge Control by Molecular Design. IEEE El. Insul. Magazine, Vol.13, No.6, 10-17.

[52] VAN BRUNT, R.J. (1987). Common parametrizations of electron transport, collision cross section and dielectric strength data for binary gas mixtures, J.Appl.Phys., Vol. 61, No.5, 1773-1787.

[53] MAY, C.A. et TANAKA, Y. (1973). Epoxy resins, M.Dekker Publishers, N.Y.

[54] MCADAMS, L.V. et GANNON, J.A. (1986). Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol.6: Epoxy resins, John Wiley & Sons, NY, 322-379.

[55] SHUGG, W.T. (1992). Handbook of El.and Electronic Insul. Mat. New York.

[56] VAN NOSTRAND'S SCIENTIFIC ENCYCLOPEDIA (1976). 5th Edition.

[57] BAGHERI, R. et PEARSON, R.A. (1996). Role of blend morphology in rubber-toughened polymers. J. of Material Science, Vol.31, No.15, Aug., 3945-3953.

[58] AMAGAI, M. (1995). The effect of adhesive surface chemistry and morphology on package cracking in tapeless lead-on-chip (LOC) packages. 45th Electronic Components and Technology Conference. Las Vegas, USA, 719-727.

[59] TRUDEAU., M.L., FRÉCHETTE, M.F. et LAROCQUE, R.Y. (1996). Sparks in SF_6 and SF_6/CF_4 atmospheres : impact on metallic and insulating surfaces. Int. Symp. on El. Insul., Montreal, Canada, 844-849.

[60] EDWARDS, J.D. et FREEMAN, E.M. (1995). Magnet 5.1 User Guide, Infolytica Corporation.

[61] MAGONOV, S.N., QVARNSTROM, K., ELINGS, V. et CANTOW, H.-J. (1991). Atomic force microscopy on polymers and polymer related compounds. Polymer Bulletin, Vol.25, 689-692.

[62] ROBERTSON, C., WERTHEIMER, M.R. et LAMARRE, L. (1996). Study on the Morphology of XLPE Power Cable by Means of AFM. Trans. on Diel. and El.

[68] QUATE C.F. (1994). The AFM as a tool for surface imaging. Surface Sci. 299/300, 980-995.

[69] MARTIN Y., WILLIAMS C.C. et WICKRAMASINGHE H.K. (1987). Atomic Force Microscope Mapping and Profiling on a sub 100-Å Scale. J. Appl. Phys. 61, No. 10, 4723-4729.

[70] DIGITAL INSTRUMENTS Inc. (1993). Nanoscope III User's Manual.

[71] SUMPTER B.G., GETINO C. et NOID D.W. (1992). Computational Studies of Submicron Probing of Polymer Surfaces, J. Chem. Phys., No.9, 7072-7085.

[72] MILLER, J.D., VEERAMASUNENI, S., DRELICH, J. et YALAAMANCHILI, M.R. (1996). Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting properties of PTFE thin films. Polymer Eng.and Sci., Vol.36, No.14, 1849-1855.

[73] GALECZKI, G. (1993). Size effect in metal-dielectric composites. Journal of Non-Crystalline Solids, 160, 68-72.

[74] BUTT, H.J. (1992). Measuring local surface charge densities in electrolyte solutions with an AFM. Biophys.Journal, Vol.63, No.2, 578-582.

[75] Digital Instruments. Studies of Polymer Surfaces with AFM, adresse internet: http://www.di.com/AppNotes//Polymer/Main.html.

[76] MAGONOV S.N. et WHANGBO M.-H. (1996). Surface Analysis with STM and AFM. VCH Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo.

[77] CLARK, D.T. et DILKS, A. (1979). Esca Applied to Polymers. Journal of Polymer Sci., Vol.17, 957-976.

[78] BEAMSON, G. et BRIGGS, D. (1992). High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA300 Database, John Wiley & Sons, ed., Chichester, England.

[79] CLARK, D.T. (1981). The modification, degradation and synthesis of polymer surfaces studied by ESCA. Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces, Vol.1, Mittal, K.L., ed., Plenum Press, N-Y, 4-32.

[80] BRIGGS, D., BREWIS, D.M. et KONIECZO, M.B. (1976). X-ray photoelectron spectroscopy studies of polymer surfaces. Journal of Materials Sci, 11, 1270-1277.

[87] MORSHUIS, P.H.F. et KREUGER, F.J. (1990). Transition from Streamer to Townsend Mechanisms in Dielectric Voids. J.Phys.D: Appl.Phys. Vol.23, 1562-1568.

[88] MILLER J.D., VEERAMASUNENI S., DRELICH J. et YALAMANCHILI M.R. (1996). Effect of Roughness as Determined by AFM on the Wetting Properties of PTFE Thin Films. Polymer Eng. and Sci., Vol. 36, No. 14, 1849-1855.

[89] FOULON-BELKACEMI, N., GOLDMAN, M., GOLDMAN, A. et AMOUROUX, J. (1995). Transformation of nodules into crystals on polymers submitted to corona discharges with streamers. IEE Proc.Sci.Meas.Technol., Vol.142, No. 6, Nov., 477-481.

[90] BARTNIKAS, R. (1983). Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behaviour. Engineering Dielectrics, Vol.IIA, Bartnikas, R. et Eichhorn, R.M. Ed., STP 783, ASTM, Philadelphia.

[91] BARTNIKAS, R. (1997). Performance Characteristics of Dielectrics in the Presence of Space Charge. IEEE Trans.on Diel.and El.Insul.,Vol. DEI 4, No.5, Oct., 544-557.

[92] DISSADO, L.A. (1995). The physico-chemical basis of aging in polymeric insulation. CEIDP, Virginia Beach, Oct., 211-216.

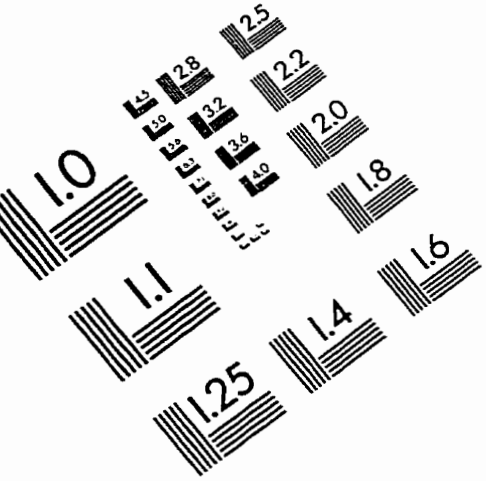
[93] O'DWYER, J.J. (1973). The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics. Clarendon Press, Oxford, 235-292.

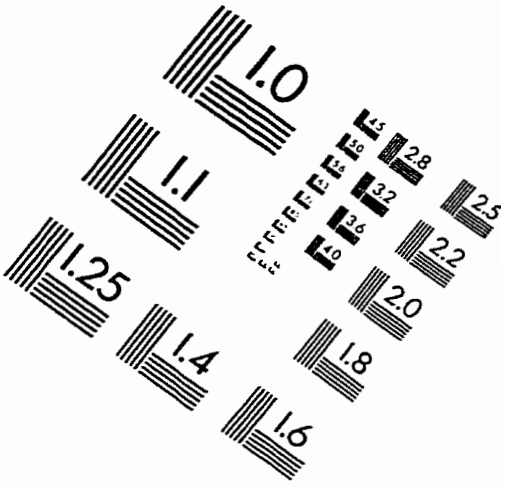
[94] STUCKI, F. (1994). Injection of a minimal space charge as mechanism for the initial phase of electrical polymer degradation. IEEE Trans. on Diel. and El.Insul., Vol. DEI 1, No.2, 231-234.

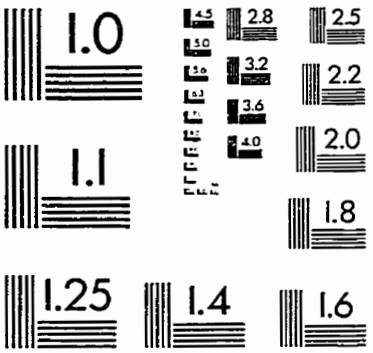
[95] BRAUN, J.M., CHU, F.Y. et SEETHAPATHY, R. (1990, June 3-6). A surface resistivity probe for assessing solid insulators in GIS. IEEE Conf.Record of the Intern. Symp. on El. Insul., Toronto, Canada, 439-442.

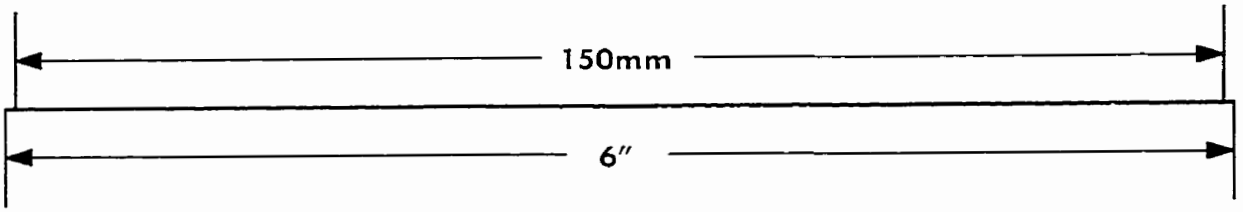
[96] CRINE, J.-P. (1997). A molecular model to evaluate the impact of aging on space charges in polymer dielectrics. IEEE Trans.on Diel.and El.Insul.,Vol. DEI 4, No.5, Oct., 487-495.

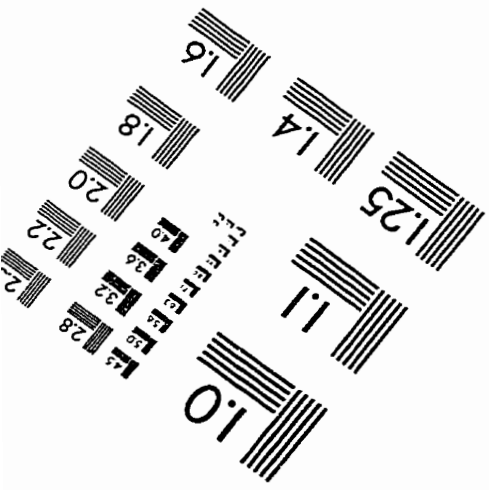
IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)

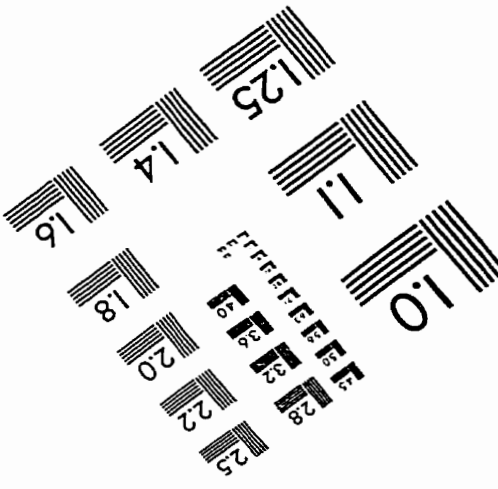












APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved