



**HAL**  
open science

## Diagnostic optique pour le vieillissement électrique des résines époxydes à faible champ

Eddy Aubert, Gilbert Teyssedre, Christian Laurent, S. Rowe

► **To cite this version:**

Eddy Aubert, Gilbert Teyssedre, Christian Laurent, S. Rowe. Diagnostic optique pour le vieillissement électrique des résines époxydes à faible champ. MGE'08: Colloque sur les Matériaux du Génie Electrique, Toulouse, France, May 2008, Toulouse, France. pp.169-172. hal-03943732

**HAL Id: hal-03943732**

**<https://hal.science/hal-03943732>**

Submitted on 19 Jan 2023

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

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

## Diagnostic optique pour le vieillissement électrique des résines époxydes à faible champ

E. Aubert<sup>1</sup>, G. Teyssède<sup>1</sup>, C. Laurent<sup>1</sup> and S. Rowe<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université de Toulouse, LAPLACE, CNRS, INPT, UPS  
118, route de Narbonne – 31062 Toulouse - France

<sup>2</sup>Schneider Electric, Direction des recherches matériaux  
Rue Henry Tarze - 38050 Grenoble – France  
E-mail: [gilbert.teyssedre@laplace.univ-tlse.fr](mailto:gilbert.teyssedre@laplace.univ-tlse.fr)

**Résumé:** Les résines époxydes sont employées depuis longtemps comme isolation des systèmes électriques. Elles contiennent généralement des micro-charges pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques. Cependant, des questions subsistent sur l'impact de ces renforts sur le comportement électrique, en particulier sur la tenue à long terme du matériau. Une tentative de sonder l'activité électrique des défauts est présentée ici: les émissions optiques du matériau sous contrainte alternative sont analysées. Nous montrons que divers mécanismes contribuent à l'émission lumineuse, parmi lesquels la présence de microdécharges dont la localisation n'est pas parfaitement établie.

### INTRODUCTION

La résine époxy est utilisée depuis de nombreuses années dans le milieu industriel comme isolant électrique. Elle peut se voir pourvue de charges minérales, telles que la silice ou l'alumine tri-hydratée, dans le but d'améliorer les performances thermiques (conductivité, coefficient de dilatation) et mécaniques. Le fait d'ajouter des charges minérales ne procure pas que des avantages : le champ de rupture à court terme est réduit approximativement d'un facteur 2, de plus, les régions d'interface matrice / renfort peuvent représenter des points faibles (électriquement) dans l'isolant, comme la formation de délaminations qui peuvent s'élargir sous l'effet combiné des cyclages thermiques, de la contrainte électrique, de la présence éventuelle d'humidité et donner ainsi lieu à une défaillance prématurée du système.

Les solutions pour étudier l'influence des renforts sur le vieillissement des résines époxy peuvent être un diagnostic électrique ou optique, et doivent, quelle que soit leur nature, être réalisés sous contrainte électrique afin d'identifier les processus en cause et l'évolution des défauts et de déterminer les gammes de champ dans lesquels de tels défauts sont actifs.

Le diagnostic électrique est un processus qui détecte et analyse les défauts déjà présents dans le matériau. L'exemple le plus parlant est la détection de décharges partielles (DP). De telles mesures renseignent sur les seuils en tension d'apparition des DP, sur leur activité à travers la charge équivalente en jeu dans les DP, et sur leur localisation en considérant l'angle de phase ou leur symétrie en fonction de la phase de la tension appliquée. La taille minimum des défauts à l'origine de DP détectables électriquement est de l'ordre de quelques

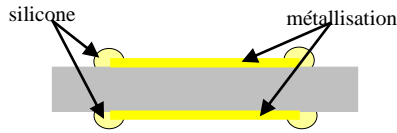
dizaines de micromètre. Si de tels défauts sont réellement initialement présents et actifs, ils constituent des points faibles de l'isolation, et le schéma de dégradation de l'isolation est bien établi: il consiste en la croissance des microcavités sous l'activité des décharges, puis à la formation éventuelle d'arborescences électriques et se termine par la rupture en volume de l'isolation. En revanche, si de tels défauts ne sont pas préexistants, la question posée relève de l'identification des processus par lesquels les microcavités se forment. En ce sens, le diagnostic optique peut apporter de nouvelles informations, d'abord par le fait qu'il est potentiellement plus sensible que la détection électrique, et donc on peut éventuellement détecter une activité de décharges sans que celles-ci soit détectables électriquement, ensuite, ce type d'analyse peut mettre en évidence des processus n'impliquant pas forcément des décharges, mais la perte d'énergie potentielle (recombinaison de charges) ou cinétique (phénomènes par impact) des porteurs au sein de l'isolant, le signal lumineux reflétant la formation d'états moléculaires excités, susceptibles d'initier des réactions chimiques et donc de donner lieu à une dégradation de l'isolant. L'analyse spectrale du signal lumineux est le moyen par lequel les différentes origines possibles à la luminescence peuvent être distinguées. Le travail présenté dans cette communication est axé principalement sur l'analyse des spectres d'émission en considérant différents métaux d'électrodes.

### MATERIAUX ET METHODES

La résine époxy étudiée est une résine de type DGEBA (diglycidyl ether de biphenol A) et d'un durcisseur (anhydride phtalic), auxquels on adjoint une petite quantité d'amine tertiaire qui fait office de catalyseur. La charge minérale dont sont pourvus nos échantillons est constituée de grains de silice déshydratée avec une granulométrie comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  (70 $\mu\text{m}$  en moyenne). Cette charge minérale est intégrée à l'échantillon à hauteur de 60% en masse durant sa phase de fabrication. Les échantillons sont des disques de 1 mm d'épaisseur et 110 mm de diamètre. Une métallisation semitransparente (30nm pour l'or) ou transparente (220 nm pour l'oxyde d'indium/étain - ITO) de 50 nm de diamètre est réalisée sur les deux faces de l'échantillon. afin d'assurer une bonne répartition du champ électrique sur celui-ci.

Un ruban de silicone est disposé tout autour des

métabolisations afin de s'affranchir des décharges périphériques pouvant intervenir entre la métallisation, le diélectrique et l'atmosphère ambiante. La Figure 1 montre le schéma d'un échantillon conditionné pour des tests d'électroluminescence (EL).



**Figure 1** : Schéma d'un échantillon conditionné pour des mesures d'EL

Les mesures présentées ici ont été réalisées dans l'air, à pression atmosphérique et à température ambiante, sous tension alternative 50Hz allant jusqu'à 12kV r.m.s. Une électrode annulaire est disposée sur la face supérieure de l'échantillon. Les analyses optiques ont été faites sur la partie centrale de l'électrode, au moyen de détecteurs sensibles, et sont de trois types:

- des mesures au moyen d'un photomultiplicateur –PM-refroidi à  $-40^{\circ}\text{C}$ , travaillant en mode de comptage de photons et sensible dans la gamme 300-800nm [1]. Le signal total est analysé sans résolution spectrale;

- des mesures en mode image de l'émission dans le plan de l'échantillon, destinées à localiser les émissions. Pour cela, une caméra CCD refroidie à  $-110^{\circ}\text{C}$ , composée de 512x2048 pixels, sensible dans la gamme 200-1000nm, a été utilisée.

- des analyses spectrales pour lesquelles la caméra CCD décrite ci-dessus est couplée à un monochromateur, ce qui permet d'obtenir des spectres résolus en longueur d'onde dans la gamme 280-1000nm avec une résolution de l'ordre de 3nm.

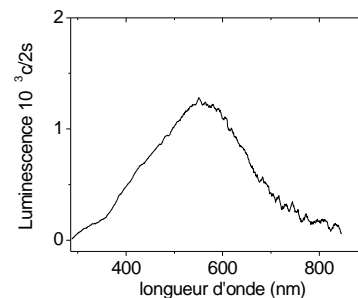
Compte tenu des faibles niveaux d'émission, on privilégie ici l'efficacité de collection au détriment de la résolution spectrale en utilisant des fentes d'entrée du monochromateur relativement larges, soit 1mm. Une résolution spectrale dégradée ne pose pas de problème spécifique pour l'analyse de la luminescence des solides, pour lesquels les spectres sont relativement larges, de l'ordre de la dizaine de nm. En revanche, dans le cas d'émissions issues de décharges, elle est certainement insuffisante pour identifier toutes les composantes du spectre.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Emissions de la résine époxy

Une des premières questions posée concerne la gamme de longueurs d'onde dans laquelle une émission propre de la résine époxy est escomptée. Une étude précédente [2] a été consacrée à l'analyse de la luminescence de la résine époxy et de ses constituants, en utilisant diverses sources d'excitation. Selon les conditions d'excitation, l'émission de photoluminescence se situe dans la gamme 350-520nm.

Un fait notable a été la mise en évidence d'une émission 'spontanée', à 570nm, par simple excitation thermique de la résine. L'émission est décelable dès  $50^{\circ}\text{C}$ , et a clairement été attribuée à une oxydation du durcisseur constituant le matériau [6]. Il s'agit ici de l'émission de plus faible énergie qui ait été identifiée. Nous avons complété ce travail en nous intéressant au spectre de cathodoluminescence de la résine dont un résultat est présenté à la Fig. 2. Le spectre apparaît identique à celui obtenu par oxydation thermique, avec un maximum à 570nm. L'excitation du matériau est ici clairement due à l'impact par des porteurs énergétiques, et éventuellement liée à la signature des dégradations subies.

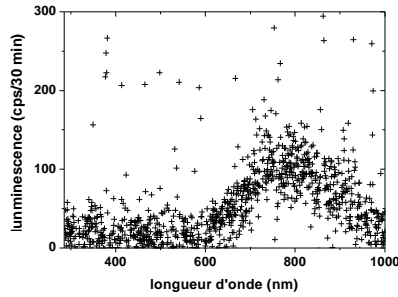


**Figure 2** : Spectre de cathodoluminescence de la résine époxy pure sous faisceau d'électrons de 8keV

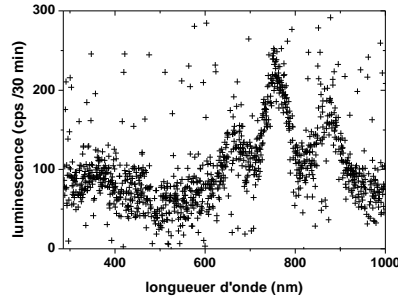
### Electroluminescence avec métallisation or

Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées avec des électrodes d'or, qui présentent un bon compromis entre transparence optique et conductivité électrique, et qui sont résistantes à l'oxydation.

Les spectres obtenus dans ces conditions, cf. Figures 3 et 4 sont dominés par des émissions dans le rouge (gamme 600 à 1000nm). L'émission intrinsèque à la résine époxy, telle qu'attendue d'après les mesures précédentes, n'est donc soit pas présente, soit de très faible amplitude et noyée par d'autres contributions à la luminescence. De plus, 2 types de comportements ont été identifiés, selon que le spectre présente ou non des structures. Dans le premier type (Fig.3), un seul pic large (de 600 à 1000nm, avec un maximum vers 800nm) est observé. Dans le second cas (Fig.4), dénommé typologie 2, les émissions sont situées dans le même domaine de longueurs d'onde mais la différence notable est qu'elles apparaissent sous une forme structurée de trois pics, avec des maxima à environ 680, 760 et 860nm. Nous avons montré que la typologie 2 est corrélée à des instabilités dans la réponse temporelle du signal détecté au PM sur des créneaux de tension, alors que pour la typologie 1, le signal est stable [1].



**Figure 3** : Spectre d'EL de typologie 1 d'un échantillon de résine époxy chargée métallisée or, sous 9kV r.m.s. Temps d'intégration de 30 min.



**Figure 4** : Spectre d'EL de typologie 2 d'un échantillon de résine époxy chargée métallisée or, sous 9kV r.m.s. Temps d'intégration de 30 min.

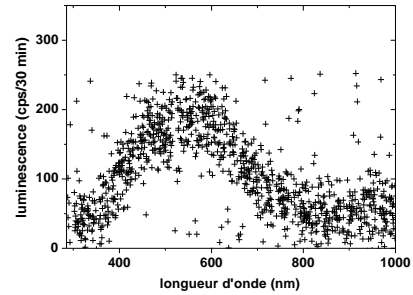
Une émission lumineuse non structurée dans l'infra rouge a déjà été identifiée dans l'EL de polymères avec des métallisations or. En effet, il est difficile d'envisager des émissions dues à des chaînes moléculaires car leurs émissions se situent dans un autre domaine (dans le bleu visible ou l'ultra violet). Cette émission rouge montre la présence de plasmons de surface – SP [3]. Un plasmon de surface est une oscillation collective d'électrons dans le métal. Si cette oscillation d'électrons est couplée avec une certaine rugosité de surface du matériau alors une désexcitation radiative du plasmon se produit. Les spectres de SP, propres à chaque métal, sont connus dans la littérature des jonctions MIM. Des spectres structurés ont été reportés sous excitation par courant tunnel (scanning tunneling microscope - STM) entre une pointe et un plan métallique [4]; cependant dans ce cas particulier la structure du spectre peut s'expliquer par des considérations géométriques dans l'arrangement pointe-plan.

Les raisons pour lesquelles l'apparition d'instabilités dans le signal sous tension constante s'accompagne d'une émission structurée dans le rouge ne sont pas encore établies. Les conditions pour lesquelles l'émission structurée est observée en STM sont-elles réunies ici ? D'autres mécanismes seraient-ils en jeu, comme des décharges dans des cavités ?

Afin de lever une partie des incertitudes, nous avons opté pour un matériau d'électrode, l'ITO, ne présentant pas d'émission SP dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. De plus, ce matériau a l'avantage d'être optiquement transparent sur cette gamme.

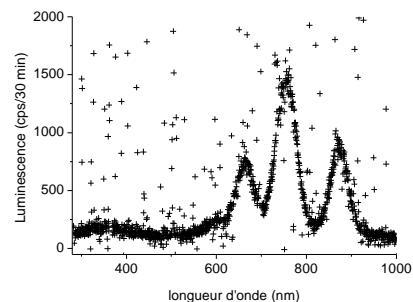
#### **Electroluminescence avec électrodes d'ITO**

Le spectre obtenu (Figure 5) avec les électrodes en ITO est clairement différent de ceux obtenus avec les électrodes en or. Le maximum est à 570 nm, ce qui est en accord avec le spectre de cathodoluminescence (Figure 2) et de luminescence spontanée thermostimulée [2].



**Figure 5** : Spectre d'EL d'un échantillon de résine époxy chargée métallisée ITO sous 12kV r.m.s. Temps d'intégration de 30 min.

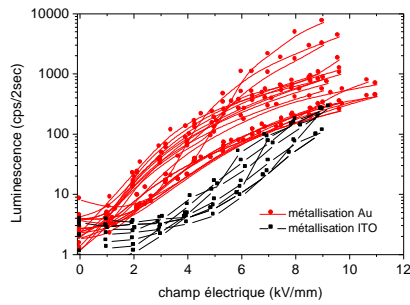
Malgré tout, des émissions dans le rouge sont apparues, sans que les échantillons ne soient mis dans quelques conditions particulières que ce soit. La Figure 6 montre un exemple de spectre obtenu. Le résultat est semblable à celui de la Fig.4 (même position des bandes). Une différence d'amplitude est notable, mais elle est légitime puisque le spectre a été enregistré sous un champ plus élevé (12 vs. 9kV/mm).



**Figure 6** : Spectre d'EL d'un échantillon de résine époxy chargée métallisée ITO sous 12kV r.m.s. Temps d'intégration de 30 min.

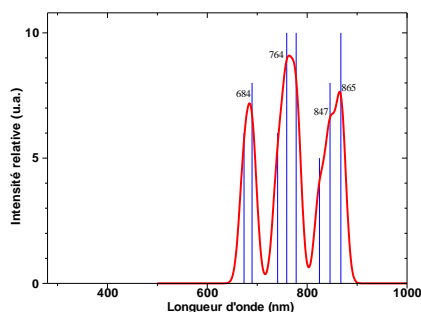
Globalement, l'émission apparaît moins importante avec les électrodes d'ITO comparée à des électrodes d'or. Ces différences sont illustrées à la Fig. 7 sur laquelle les caractéristiques EL-champ de différents échantillons ont été superposées et distinguées selon la nature des électrodes. Les échantillons pourvus de métallisation or montrent bien une intensité plus importante.

Deux conclusions importantes peuvent être avancées d'après ces résultats. Tout d'abord, l'émission non structurée, avec un maximum proche de 800nm, obtenue avec les électrodes d'or serait due à la désexcitation radiative des plasmons de surface. Le fait que le niveau d'émission soit nettement plus faible avec des électrodes ITO pourrait s'expliquer par la disparition de cette contribution.



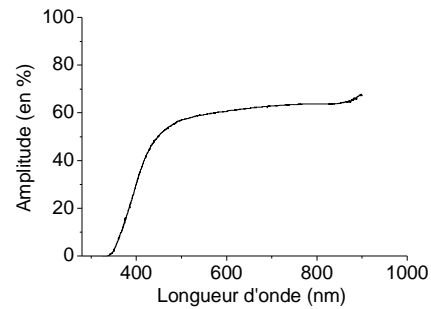
**Figure 7** : Comparaison des caractéristiques EL-champ pour une série d'échantillons métallisés ITO ou Au.

Ensuite, les structures détectées dans le rouge n'apparaissent pas liées aux SP puisqu'elles sont indépendantes du matériau d'électrode. Ces phénomènes pourraient être dus à des décharges siégeant dans des micro cavités comme il peut en exister notamment à l'interface silice/époxy, comme nous l'avons évoqué au début de cet article. Ces micro décharges seraient caractérisées essentiellement par des émissions dans le rouge, ce qui apparaît peu commun pour des décharges dans l'air. Cependant, nous avons identifié dans les banques de données une série de bandes propres à l'azote et dénommées IR afterglow [5]. La Fig. 8 représente ces bandes ainsi qu'une reconstruction d'un spectre à résolution dégradée : pour cela, nous avons effectué une somme de fonctions gaussiennes de 12nm de largeur à mi-hauteur, ayant pour surface l'intensité tabulée des bandes, et pour centre la longueur d'onde tabulée. On retrouve ainsi assez fidèlement la position du spectre et l'intensité relative des bandes observées expérimentalement. Il apparaît donc probable que les émissions structurées dans le rouge soient liées à des microdécharges. Le fait que les composantes situées autour de 350 nm, qui normalement dominent le spectre d'émission de l'azote, ne soient pas détectées peut être lié à deux possibilités: soit le caractère confiné des décharges produit une excitation sélective des états électroniques de l'azote, soit l'émission dans l'UV est absorbée par la matrice.



**Figure 8** : Bandes d'émission de l'azote référencées dans l'IR [5] et reconstruction d'un spectre à résolution dégradée sur la base d'une somme de contributions gaussiennes de 12nm de demi-largeur. Les indices représentent la position apparente des pics.

Concernant la seconde possibilité, nous avons enregistré le spectre de transmission UV-vis de la résine pure; celui-ci est présenté à la Fig. 9. On remarque effectivement que l'absorption est importante en-dessous de 400nm. Ainsi, une partie de l'émission UV de l'azote pourrait être absorbée par l'échantillon. Reste cependant à déterminer la distance effective parcourue par les faisceaux émis pour estimer le taux d'absorption de l'intensité, ce qui ramène au problème de la localisation de l'émission.



**Figure 9** : Spectre de transmission UV-visible de la résine époxy non chargée (1mm) avec l'air pour référence.

## CONCLUSION

Trois contributions à l'EL d'échantillons de résines époxydes chargées silice ont été mises en évidence dans ce travail, à savoir une émission SP due aux électrodes d'or, une émission propre à la résine époxyde et une émission structurée dans le rouge issue vraisemblablement de micro-décharges. Cette dernière contribution apparaît particulièrement intéressante à caractériser plus en détail et à localiser, vis-à-vis du problème posé qui est la mise en évidence de défauts d'interfaces dans les composites.

## REFERENCES

- [1] E. Aubert, G. Teyssède, C. Laurent, S.W. Rowe, "Monitoring electrically-active defects in silica-filled epoxy using light detection" CEIDP Conference Proceedings, pp. 112-115, 2007.
- [2] O. Gallot-Lavallée, "Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique", Thèse, U. Toulouse III, 2004.
- [3] G. Teyssède, L. Cisse, D. Mary, C. Laurent, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul*, Vol. 6, pp. 11-19, 1999.
- [4] G. Picardi, "Raman spectroscopy and light emission at metal surfaces enhanced by the optical near-field of a scanning tunneling tip", Thèse, Univ. Berlin, 2003.
- [5] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, "The identification of molecular spectra", 3<sup>rd</sup> Ed., pp.209-220, 1965.
- [6] O. Gallot-Lavallée, G. Teyssède, C. Laurent, S. Robiani, S.W. Rowe, "Curing and Post-Curing Luminescence in an Epoxy Resin" *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 100, pp. 1899-1904, 2006.