

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

**THÈSE**

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité: Electrotechnique

Présenté par

M. BELHITECHE El Hadi

**Thème :**

**CARACTERISATION D'UN ISOLANT SOLIDE SOUS  
CONSTRAINTES ELECTRIQUE ET THERMIQUE**

**Soutenu le : 05 /12/2022 devant le jury d'examen composé de**

O. LAMROUS	Professeur	UMMTO	Président
M. MOUDOUD	Professeur	UMMTO	Directeur de thèse
S. RONDOT	Maitres de conférences HDR	Université de REIMS	Co-Directeur de thèse
M. TEGUAR	Professeur	ENP Alger	Examineur
S. BOUAZABIA	Professeur	USTHB	Examineur
F. BITAM-MEGHERBI	Professeure	UMMTO	Examinatrice
O. JBARA	Professeur	Université de REIMS	Invité

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé aux laboratoires LATAGE de Tizi-Ouzou et laboratoire des sciences des matériaux de Reims sous la direction de Messieurs M. MOUDOUD professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et Monsieur S. RONDOT Maître de Conférences HDR à l'université de Reims.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Monsieur M. MOUDOUD, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de m'encadrer. Sa grande qualité scientifique et son entière disponibilité ont fortement contribué à l'accomplissement de ce travail. Jamais à court d'idées, il m'a transmis son expérience dans le domaine de la dégradation et caractérisation des polymères et prodigué ses conseils tant au niveau scientifique et technique que rédactionnel. Je l'en remercie chaleureusement.

Monsieur S. RONDOT Maître de Conférences HDR à la Faculté des Sciences de l'Université de Reims Champagne Ardennes (France) m'a accueilli dans son équipe en mettant à ma disposition le matériel nécessaire à la réalisation des expériences et à la caractérisation des échantillons pendant toutes les périodes de mes stages. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour l'accueil chaleureux, l'aide scientifique et l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de mes recherches.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur O. LAMROUS, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury chargé d'examiner ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur S. BOUAZABIA, professeur à l'université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene d'Alger pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté à la rédaction de cette thèse, et pour avoir accepté de participer à ce jury.

Que Monsieur M. TEGUAR, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger qui a aimablement accepté de juger ce travail soit assuré de mes plus vifs remerciements.

J'exprime ma reconnaissance à Madame F. BITAM-MEGHERBI Professeure à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui a bien voulu me faire l'honneur de participer à ce jury d'examen. Je la remercie pour ces orientations et encouragements.

Je suis heureux de remercier Monsieur O. JBARA, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Reims Champagne Ardennes (France) de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche, Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir fait partager ses larges connaissances, pour sa rigueur scientifique et pour les discussions qu'on a eu, combien sont enrichissantes.

Je remercie également Monsieur Y. MECHERI, Maître de Conférences à l'université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene d'Alger pour ses encouragements, ses conseils et ses orientations. Malgré son activité intense, il s'est toujours montré disponible, à l'écoute et enthousiaste. Je tiens à lui exprimer ma plus grande reconnaissance.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur M.A. HANDALA, enseignant retraité de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, de m'avoir initié à la recherche dans le domaine des polymères, je lui exprime en ces quelques mots ma gratitude et mon profond

respect pour ses conseils avisés, ses encouragements et pour ses qualités humaines et professionnelles.

La partie expérimentale de ce travail n'aurait pas pu être réalisée sans les compétences techniques de nombreuses personnes ; Ainsi :

Je tiens tout d'abord à rendre un grand hommage à Monsieur R. BOUDISSA, décédé en 2021, c'est grâce à lui que j'ai eu les éprouvettes de Silicone utilisées dans ce projet de thèse. Que sa belle âme repose en paix inshallah.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur P. DONY, enseignant chercheur à l'Université de Reims Champagne Ardennes (France) pour avoir participé à la caractérisation et l'explication des spectres FTIR, je le remercie pour sa disponibilité et ses conseils avisés pendant mes stages en France.

Que Monsieur J.P. CHOPART, Directeur de laboratoire LISM à l'Université de Reims Champagne Ardennes (France) où j'ai effectué mes stages, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie également Messieurs O. HADJADJ, et R. AYAD Professeurs à l'Université de Reims Champagne Ardennes (France) pour leurs conseils et encouragements.

Je suis très content d'exprimer ma profonde reconnaissance aussi à Monsieur J.M. PATAT. Ingénieur de labo à l'Université de Reims Champagne Ardennes pour ses conseils et sa disponibilité lors des mesures électriques.

Je ne saurais oublier de remercier Madame M. NOEL secrétaire (retraîtée) au laboratoire LISM pour ses encouragements et orientations.

Mes remerciements vont également à Monsieur GILLIOT Mickael, Maître de Conférences à l'université de Reims pour son aide dans la caractérisation des échantillons par AFM.

Que Monsieur A. CHAOUCHI, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Responsable de laboratoire des Polymères et Céramiques trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour ses conseils et encouragements.

Merci à K. FAHEM pour son soutien indéfectible, ses encouragements et conseils avisés m'ont permis de surmonter les moments difficiles.

Un grand merci à tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribué à l'aboutissement de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier mes parents pour la confiance qu'ils m'ont accordée, pour m'avoir toujours aidé à la réalisation de mes projets et pour leur soutien sans faille.

## ***DEDICACES***

*A la mémoire de mes grands parents*

*A ma mère et A mon père*

*A mes frères et sœurs.*

*A K. Fahem*

*A toute ma famille.*

*Je dédie ce travail.*

## Liste des Figures

<b>Figure I.1.</b> Les contraintes subies par un système d'isolation .....	7
<b>Figure I.2.</b> Différentes structures des polymères.....	9
<b>Figure I.3.</b> Diagramme de bande d'énergie dans un milieu isolant.....	10
<b>Figure I.4.</b> Diagramme d'énergie d'un isolant idéalisé.....	11
<b>Figure I.5.</b> Répartition des niveaux de pièges .....	12
<b>Figure I.6.</b> Schéma du scénario standard de vieillissement.....	17
<b>Figure I.7.</b> Vieillissement, dégradation et rupture d'un isolant en fonction du temps et du champ électrique.....	18
<b>Figure I.8.</b> Trois sous catégories de l'arborescence électrique .....	19
<b>Figure I.9.</b> Formule générale d'une silicone .....	23
<b>Figure I.10.</b> Nomenclature des motifs monomères des siloxanes .....	23
<b>Figure I. 11 :</b> la liaison Si-O.....	26
<b>Figure I. 12 :</b> Les différents motifs siloxaniques.....	27
<b>Figure I.13 :</b> Le polydiméthylsiloxane (PDMS) .....	29
<b>Figure I.14</b> Exemple d'utilisation de la silicone .....	31
<b>Figure II.1 :</b> Tension de claquage pour différents gaz en fonction du produit p.d .....	43
<b>Figure.II.2:</b> Caractéristique courant-tension d'un décharge couronne dans l'air a pression atmosphérique (configuration pointe-plan, distance interélectrode : 13 mm).....	44
<b>Figure.II.3.</b> Configuration pointe-plan.....	45
<b>Figure.II.4.</b> Descriptif de la décharge couronne positive .....	46
<b>Figure.II.5.</b> Descriptif de la décharge couronne négative .....	47
<b>Figure II.6 :</b> Décharge à barrière diélectrique .....	48
<b>Figure II.7.</b> Système à décharges glissantes.....	49
<b>Figure II.8.</b> Figures originales de Lichtenberg.....	50

<b>Figure. II.9.</b> Figure de décharges surfaciques obtenues avec les techniques des plaques Photographique.....	51
<b>Figure.II.10</b> Figure de Lichtenberg observée sur une interface verre/SF <sub>6</sub> pour une impulsion de tension de 30 kVx1μs sous une pression de 0,3 MPa .....	51
<b>Figure. II.11.</b> Evolution temporelle des décharges glissantes obtenue par ombroscopie en polarité positive et négative.....	52
<b>Figure. II.12.</b> Diagramme de rupture par décharges de surface .....	54
<b>Figure III.1 :</b> Structure chimique de la silicone .....	59
<b>Figure.III.2.</b> Photographie de l'étuve de marque NUVE, type FN500 utilisée pour vieillissement thermique .....	60
<b>Figure III.3:</b> Montage expérimental utilisé pour la décharge corona .....	61
<b>Figure.III. 4:</b> Configuration expérimentale pour la mesure de résistivité de surface .....	63
<b>Figure. III.5:</b> Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de potentiel de surface dans les isolants .....	64
<b>Figure III.6:</b> Spectre de rayons X de Si-R obtenu à l'énergie du faisceau primaire E <sub>0</sub> = 15 keV et au courant du faisceau primaire I <sub>0</sub> = 1nA.....	66
<b>Figure. III.7:</b> Angle de contact et tensions inter faciales.....	67
<b>Figure III.8:</b> Système de mesure de l'hydrophobicité.....	68
<b>Figure III.9 :</b> Balance électronique .....	68
<b>Figure III.10.</b> Domaines de l'infrarouge.....	69
<b>Figure.III.11:</b> FTIR- ATR SHIMADZU-8400S .....	70
<b>Figure.III.12.</b> Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	71
<b>Figure.III.13.</b> Signaux produits par l'interaction d'un électron primaire avec l'échantillon.....	72
<b>Figure III.14.</b> Principales émissions électroniques .....	74
<b>Figure.III.15 :</b> Schéma de principe d'un microscope à force atomique.....	75
<b>Figure.III.16.</b> Schéma du dispositif expérimental .....	76
<b>Figure. IV.1.</b> Variation de la permittivité en fonction du temps de vieillissement pour différentes fréquences.....	82

<b>Figure. IV.2.</b> Variation du facteur de perte en fonction du temps de vieillissement pour différentes fréquences.....	83
<b>Figure IV.3:</b> Potentiel de surface et résistivité de surface en fonction du temps de vieillissement.....	85
<b>Figure.IV. 4:</b> Changement de l'angle de contact en fonction du temps de vieillissement pour les deux modes de vieillissement utilisés. ....	87
<b>Figure.IV.5.</b> Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement thermique .	88
<b>Figure. IV.6:</b> Micrographies ESEM d'échantillons SIR.....	89
<b>IV. 7:</b> Processus chimique de dégradation du SIR sous vieillissement thermique .....	91
<b>Figure.IV.8:</b> Spectres ATR-FTIR de SIR vierge et vieilli thermiquement pour différents temps de vieillissement .....	92
<b>Figure IV.9 :</b> Les Images AFM mesurées en 2D et 3D : échantillon vierge.....	95
<b>Figure IV.10 :</b> Les Images AFM mesurées en 2D et 3D : échantillon vieilli thermiquement pendant 1200 h .....	96
<b>IV.11 :</b> Les Images AFM mesurées en 2D et 3D : échantillon vieilli thermiquement pendant 1200 h et 8h sous décharges couronnes.....	97
<b>Figure. IV.12.</b> Courant de décharge $I(t)$ .....	99
<b>Figure.IV.13.</b> Courbes de tension et de courant de décharge.....	99
<b>Figure IV.14 :</b> Variations du courant de décharge en fonction de la tension appliquée en polarité positive .....	100
<b>Figure IV.15 :</b> Variations du courant de décharge en fonction de la tension appliquée en polarité négative .....	101
<b>Figure IV.16.</b> Charge négative maximale en fonction de la tension appliquée .....	103
<b>Figure IV.17.</b> Charge négative maximale en fonction de la tension appliquée .....	103
<b>Figure IV.18.</b> Variation de la perte de masse en fonction de la température .....	104
<b>Figure IV.19.</b> Variation la vitesse de la perte de masse en fonction de la température .....	105

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Sigles normalisés des silicone .....	24
<b>Tableau I.2.</b> Les différents polymères silicone et leurs applications .....	30
<b>Tableau IV.1:</b> Nombres d'ondes des principaux pics ou bandes, leurs groupes fonctionnels et leurs intensités relatives (normalisées au pic le plus intense à 790 cm <sup>-1</sup> ) dans le cas du SiR vierge et vieilli.....	93
<b>Tableau IV.2 :</b> L'évolution de la rugosité quadratique moyenne (Rrms).....	98

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale ..... 1

Chapitre I : Généralités sur les polymères..... 6

I.1. Introduction ..... 6

I.2. Définition ..... 6

I.3. Polymérisation ..... 6

I.4. Matériaux isolants ..... 7

I.4.1. Différentes structures d'un matériau solide ..... 7

I.4.1.1. Structure cristalline ..... 7

I.4.1.2. Structure amorphe ..... 8

I.4.1.3. Structure semi- cristalline..... 8

I.4.2. Classement des polymères..... 8

I.4.3. Différents niveaux structuraux ..... 9

I.5. Notions de bandes d'énergie et définition d'isolants parfait et réel ..... 9

I.5.1. Rappel sur la théorie des bandes d'énergie ..... 9

I.5.2. Isolant parfait et isolant réel ..... 10

I.6. Vieillissement thermique des polymères ..... 12

I.6.1 Processus physique ..... 12

I.6.1.1 Processus physique sans transfert de masse ..... 13

I.6.1.1.1 Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie ..... 13

I.6.1.1.2 Vieillissement par chocs thermiques ..... 13

I.6.1.1.3 Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif..... 14

I.6.1.1.4 Influence sur les propriétés du polymère..... 14

I.6.1.2 Processus physique avec transfert de masse..... 14

I.6.1.2.1 Vieillissement par adsorption de solvants .....	14
I.6.1.2.2 Vieillissement par migration d'adjuvants .....	15
I.6.2 Processus chimique .....	15
I.6.2.1 Coupure de chaînes statistiques.....	16
I.6.2.2 Dépolymérisation .....	16
I.6.2.3 Réticulation.....	16
I.6.2.4 Oxydation .....	17
I.7. Vieillissement électrique des isolants .....	17
I.7.1. Scénario standard de vieillissement .....	17
I.7.2. Facteurs essentiels du vieillissement électrique des polymères isolants .....	19
I.8. Rigidité diélectrique et mécanismes de claquage .....	21
I.8.1. Définition.....	21
I.8.2. Mécanisme de claquage.....	21
I.8.2.1. Claquage électromécanique .....	21
I.8.2.2. Claquage thermique .....	22
I.8.2.3. Le claquage électronique .....	22
I.8.2.4. Le claquage par arborescence .....	22
I.9 Élastomères silicones .....	22
I.9.1 Structure chimique et propriétés.....	23
I.9.1.1. Structure chimique.....	23
I.9.2. Propriétés caractéristiques .....	25
I.9.2.1. Mise en œuvre des élastomères silicones RTV .....	25
I.9.2.2. Formulation des élastomères silicones .....	26
I.9.3. La liaison Si-O-R.....	26
I.9.4. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) .....	28
I.9.4.1. Production du polymère .....	28
I.9.4.2. Propriétés générales d'une chaîne PDMS .....	29
I.10.5. Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique .....	30

I.9.5.1. Isolation surfacique .....	31
<b>I.10. Conclusion .....</b>	<b>32</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.....</b>	<b>33</b>
<b>Chapitre II : Décharges électriques dans les gaz.....</b>	<b>40</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>40</b>
II.2. Électrons primaires .....	40
II.3. Ionisation, recombinaison et attachement électronique .....	40
II.4. Décharge de Townsend et critère d'auto-entretien de la décharge .....	41
II.5. Loi de Paschen .....	42
II.6. Les plasmas .....	43
II.7. Caractéristique courant-tension et régimes de décharge.....	43
I.8. La décharge couronne .....	45
I.8.1. Mécanisme de décharge couronne .....	45
II.8.2. Cas d'une pointe positive .....	46
II.8.3. Cas d'une pointe négative .....	46
II.9. Décharges électriques de surface .....	47
II.9.1. Décharges glissantes aux interfaces air/solide .....	49
II.9.2. Caractérisation optique des décharges glissantes .....	49
II.9.3. Les lois de Toepler .....	52
II.9.4. Processus de rupture diélectrique de l'isolation par décharges de surface .....	53
<b>II.10. Conclusion.....</b>	<b>55</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II .....</b>	<b>56</b>
<b>Chapitre III : Techniques expérimentales .....</b>	<b>59</b>
<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>59</b>
III. 2. Préparation des échantillons .....	59
III.2.1. Structure moléculaire de la silicone .....	59
III.3. Vieillessement des échantillons .....	60

III.3.1. Vieillessement thermique .....	60
III.3.2. Vieillessement sous décharge corona .....	60
III.4. Mesure de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques .....	62
III.4.1. Permittivité relative .....	62
III.4.2. Pertes diélectriques .....	62
III.4.3. Résistivité surfacique.....	63
III.5. Potentiel de surface de la spectrométrie EDS en SEM.....	64
III.6. Etude de l'hydrophobicité - Mesure de l'angle de contact.....	66
III.6.1. Introduction .....	66
III.7. Essai de perte de masse .....	68
III.8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) .....	69
III.8.1. Domaines Infrarouge (IR) .....	69
III.8.2. Principe de la méthode d'analyse par Infrarouge .....	69
III.8.3. Analyse ATR-FTIR.....	70
III.9. Analyse microscopique .....	71
III.9.1. Constitution d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	71
III.9.2. Principe de fonctionnement du MEB .....	72
III.9.3. Principales émissions électroniques et électromagnétique intervenant dans le MEB .	73
III.9.3.1. Emission d'électrons secondaires .....	73
III.9.3.2. Electrons rétro diffusés .....	73
III.9.3.3. Emission de rayons X et d'électrons Auger.....	73
III.9.4. Microscopie à force atomique (AFM) .....	75
III.10. Courant de décharge de surface .....	76
III.10.1. Introduction .....	76
III.10.2 Dispositif expérimental.....	76
III.11. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	77
<b>Conclusion.....</b>	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III .....</b>	<b>78</b>

<b>Chapitre IV : Résultats et discussion.....</b>	<b>82</b>
<b>IV.1.Introduction .....</b>	<b>82</b>
IV.2. Propriétés diélectriques .....	82
IV.2.1. Permittivité relative .....	82
IV.2.2 Facteur de pertes diélectriques .....	83
IV.3. Potentiel de surface et résistivité .....	84
IV.4. Mesure de l'hydrophobicité .....	86
IV.5. Perte de masse .....	88
IV.6. Morphologie des échantillons .....	89
IV.7. Mécanisme de changement chimique du SIR .....	90
IV.8. Analyse ATR-FTIR.....	92
IV.9. Analyse au microscope à force atomique.....	95
IV.10. Etude des courants de décharges .....	98
IV.10.1. Mesure du courant maximum de décharge .....	98
IV.10.2. Mesure du courant maximum de décharge .....	100
IV.11.Charge associée à la décharge électrique .....	101
IV.11.1.Evaluation de la charge associée à une impulsion maximum de courant .....	102
IV.12.Analyses ATG-DTG.....	104
<b>IV.13.Conclusion .....</b>	<b>106</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV .....</b>	<b>107</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>111</b>
<b>Publications du doctorant .....</b>	<b>113</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>114</b>

*« La sagesse c'est d'avoir des rêves  
suffisamment grands pour ne pas les  
perdre de vue lorsqu'on les poursuit. »*

**Oscar Wilde**

---

---

# **Introduction générale**

---

---

## Introduction générale

Depuis leur découverte au début du siècle dernier, les isolants organiques solides ou polymères n'ont cessé d'évoluer. Ces matériaux facilement recyclables [1] sont utilisés dans plusieurs domaines qui s'étendent de la microélectronique à l'industrie aéronautique et spatiale en passant par le génie électrique. Vu leurs excellentes propriétés isolantes, leur grande résistance aux attaques chimiques et leurs bonnes caractéristiques mécaniques [2 - 7], le domaine du génie électrique leur accorde actuellement de plus en plus d'investigation. En effet, la plupart des technologies dépendantes de l'énergie électrique sont soumises à des multiples contraintes de vieillissement qui conditionnent la fiabilité des systèmes électriques. La compréhension des processus physico-chimiques de dégradation sous contraintes électrique et thermique constitue le principal intérêt de notre travail.

Malgré les nombreux avantages qu'offre l'utilisation de matériaux organiques solides dans l'isolation électrique, l'expérience montre que pour diverses raisons, ces isolants présentent au cours du temps des défaillances qui constituent un obstacle pour leur utilisation dans les systèmes électriques. Il est bien connu qu'il existe un lien étroit entre la structure des isolants polymères et leurs propriétés. Par conséquent, une étude à l'échelle moléculaire du processus de vieillissement de ces matériaux prenant en considération les phénomènes de modification de structure, de rupture de chaînes, d'oxydation et de diffusion s'avère nécessaire [8 - 11]. Dans ce cas, la mesure de leurs propriétés électriques au cours du temps sont des paramètres indicateurs pertinents du vieillissement. Le travail présenté dans ce manuscrit se veut être une contribution à la compréhension des phénomènes se rapportant à leur dégradation sous décharge couronne et contrainte thermique.

Généralement, les matériaux isolants soumis à une contrainte thermique ou électrique vieillissent lentement. Etudier le vieillissement sous conditions normales de service nécessite plusieurs années [12]. Ainsi, pour pouvoir analyser ce comportement au laboratoire, on accélère son vieillissement.

Dans ce contexte, le présent travail traite de l'influence des contraintes électrique et thermique sur les propriétés électriques et physico-chimiques de la silicone rubber (SIR). Il consiste en la mesure de la résistivité surfacique, du potentiel de surface, de l'hydrophobicité et de propriétés diélectriques (constante diélectrique, facteur de perte) avant et après vieillissement thermique et décharge couronne. Beaucoup de travaux ont été réalisés sur le même matériau avec d'autres contraintes (Pollution, humidité, etc...)[13-18].

La compréhension des mécanismes de dégradation d'un polymère pourra permettre de concevoir des équipements mieux adaptés à ce type de contrainte et ainsi d'accroître la fiabilité des matériels électriques.

Notre thèse s'articule autour de quatre chapitres. Les deux premiers collectent les éléments bibliographiques nécessaires et permettant de cerner les connaissances actuelles se rapportant au sujet traité.

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur les vieillissements électrique et thermique des polymères.

Dans le deuxième chapitre, nous donnons les mécanismes des décharges électriques.

En chapitre trois, nous expliquons les techniques expérimentales utilisées pour les deux modes de vieillissement et les méthodes de caractérisation des échantillons.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats de caractérisation du matériau étudié, suivis par des interprétations, et discussions. Nous terminerons notre travail par une conclusion générale et perspectives.

## BIBLIOGRAPHIE

- [01] M.M.Ueki, J.H.Vilckas, L.G.Albiero, M.Zanin "DC Electrical Conductivity of Recycled PP and PS From Post Consumer Packaging" 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Properties and Appl. of Diel. Materials, June 1-5, 2003, pp 771-713. **DOI:** [10.1109/ICPADM.2003.1218516](https://doi.org/10.1109/ICPADM.2003.1218516).
- [02] M.A. Sussi, G.R. Govinda Raju "Electrical conduction current in polytetrafluoroethylene" Elect. Insul. and Diel. Phenomena, 1990, Conf. on 28-31 Oct. 1990, pp 196-2001. **DOI:** [10.1109/CEIDP.1990.201342](https://doi.org/10.1109/CEIDP.1990.201342).
- [03] K.C. Kao "Electrical conduction and breakdown in Insulating Polymers" 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Properties and Appl. of Diel. Materials, June 21-26, 2000 China, pp 1-17, **DOI** : [10.1109/ICPADM.2000.875620](https://doi.org/10.1109/ICPADM.2000.875620).
- [04] D.K. Das-Gupta and K. Doughty "Environmental Dependence of Dielectric and Electrical Process in Insulating Polymers" IEEE Trans. on Elect. Insul. , Vol. 23 N° 1, 1988, pp 47-50.
- [05] P.Pinings, A.Rimeika and V.Lupeikaa " DC conduction in polymers under high electric fields. " J.Phys. D: Appl. Phys.37 (2004), pp 828-831. **DOI** [10.1088/0022-3727/37/6/003](https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/6/003).
- [06] E.J.Kim and Y.Ohki "Ionic behavior of dc conduction in polyetheretherkerone. " IEEE Trans. on Diel. and Elect. Insul. Vol.2 N°1, Feb.1995, pp 74-81. **DOI:** [10.1109/94.368682](https://doi.org/10.1109/94.368682).
- [07] B.Hadri, P.R.Mamy, J.Martinez and M.Mostefa "Electrical conduction in semicristalline polyethylene terephtalate in high electric field" Solid State Communication (Elsevier)139(2006)35-39. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.04.034>

- [08] B.Montaigne "Analyse structurelle des polymères par couplage CG/SM" Technique de l'ingénieur A 3273.
- [09] J.P. Mercier, E. Maréchal "Chimie des polymères : synthèse, réaction, dégradation" Ed. Presse Polytechniques et universitaires Romandes. Ed.1999.
- [10] M.C.Lança and al "Comparative study if dielectric relaxation spectra of electrically and thermaly aged low density polythylene" 2003 Annual Report Conf. on Elect. Insul. andDielectricPhenomena, pp 161-164. **DOI:** [10.1109/CEIDP.2003.1254819](https://doi.org/10.1109/CEIDP.2003.1254819).
- [11] J.Verdu, N.Burlion, Y.Brechet, Y.Mouton et G.Pijaudier-Cabot "Vieillissement et durabilité des matériaux" Série Arago 28 Ed. Tec et doc Juin 2003.
- [12] H.Sarma "Accelerated Aging of TRXLPE Insulated Cables Using Water Filled Tanks" Transmission and Distribution Conf. IEEE 1999 Vol.1, pp 40-45.**DOI:** [10.1109/TDC.1999.755312](https://doi.org/10.1109/TDC.1999.755312)
- [13] Abbasi A, Shayegani A, Niayesh K. Pollution performance of HVDC SiR insulators at extra heavy pollution conditions. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2014, 21(2): 721–728. pmid:23005457. **DOI:** [10.1109/TDEI.2013.003990](https://doi.org/10.1109/TDEI.2013.003990)
- [14] Nazemi M H and Hinrichsen V 2013 Experimental investigations on water droplet oscillation and partial discharge inception voltage on polymeric insulating surfaces under the influence of AC electric field stressIEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 20 443–53. **DOI:** [10.1109/TDEI.2013.6508746](https://doi.org/10.1109/TDEI.2013.6508746).
- [15] Jia B, Liu J, Chen C, Wang X, Xu C, Jia Z. Aging Phenomena and Condition Assessment Method of RTV Anti-pollution Flashover Coating. High Volt Appar. 2019; 55(9): 126–133.
- [16] Kruželák, J.; Hudec, I.; Dosoudil, R. Influence of thermo-oxidative and ozone ageing on the properties of elastomeric magnetic composites. Polym. Degrad. Stab. 2012, 97, 921–928.<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.025>.

- [17] H. Yang, R. Wen, H. Zhao “Study on ageing characteristics and evaluation methods of RTV silicone rubber in high humidity area”, 2021. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0251092>
- [18] Lokander, M.; Reitberger, T.; Stenberg, B. Oxidation of natural rubber-based magnetorheological elastomers. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 86, 467–471. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.019>.

# **Chapitre I :**

---

## **Généralités sur les polymères**

---

## I.1. Introduction

Les polymères isolants sont largement utilisés dans les équipements électriques pour les avantages qu'ils présentent : rigidité diélectrique élevée, faibles pertes diélectriques, faible poids, esthétique, hydrophobicité élevée et bonnes propriétés mécaniques. Cependant, ils sont moins résistants physiquement et chimiquement à l'action de la température et des décharges électriques par rapport aux matériaux céramiques [1,2]. Les contraintes électriques et thermiques auxquelles les polymères sont soumis en service peuvent engendrer la perte de leurs propriétés physico-chimiques superficielles [3-5].

## I.2. Définition

Les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes macromoléculaires formées par la répétition d'une ou plusieurs unités de base (monomères).

Les atomes sont liés par des liaisons fortes covalentes ou ioniques. Les chaînes par contre sont faiblement liées entre elles par des liaisons de type Van der Waals. Le degré de polymérisation est défini par le nombre moyen de monomères qui constituent la macromolécule [6-8].

## I.3. Polymérisation

Deux procédés de polymérisation sont connus [9]:

- la polymérisation par condensation : les monomères s'associent avec élimination simultanément d'atomes ou groupes d'atomes, ce qui engendre la formation d'un sous produit, en général une molécule de faible masse.
- La polymérisation en chaîne : c'est le procédé utilisé dans l'industrie. Les monomères s'associent sans réaction d'élimination. Cette polymérisation se produit en plusieurs étapes :
  - 1- l'amorçage : rupture d'une double liaison  $C=C$  pour la formation des centres actifs à partir des monomères.
  - 2- la propagation : croissance des chaînes de polymère par additions successives à l'aide de la liaison libérée lors de l'amorçage.
  - 3- la terminaison : destruction du centre croissant de chaîne actif et interruption de la croissance de la chaîne.

#### I.4. Matériaux isolants

Les matériaux isolants trouvent des applications dans un grand nombre de dispositifs de production, de transport, de distribution et d'utilisation de l'énergie électrique. Ils ont joué un rôle prépondérant dans les progrès faits par les matériels électriques. Ils constituent sans aucun doute les facteurs clés du développement des matériels électrotechniques de demain.

Les matériaux utilisés aujourd'hui sont nombreux et variés. Le choix et l'emploi de ces derniers (matériaux) doivent faire face à l'interaction de toutes les contraintes que peuvent influencer sur la tenue du système d'isolation mais aussi à la sécurité des biens et des personnes.

Les contraintes auxquelles est soumis un système d'isolation sont résumés dans la figure I.1:



**Figure I.1.** Les contraintes subies par un système d'isolation [9]

##### I.4.1. Différentes structures d'un matériau solide

L'arrangement des atomes dans les solides peut prendre un caractère ordonné ou désordonné et conduire à plusieurs types de structures :

###### I.4.1.1. Structure cristalline

La structure cristalline est caractérisée par une distribution périodique régulière de particules constituant le matériau (ordre à longue distance, réseau cristallin).

L'ensemble des matériaux métalliques et un grand nombre de céramiques ont une structure cristalline [6,7].

#### I.4.1.2. Structure amorphe

La structure amorphe est une structure dense et peu ordonnée. Elle est de type pelote statique dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle. Cette structure est rencontrée dans certaines céramiques ainsi que dans de nombreux polymères organiques tels que le polyméthyle méthacrylate (PMMA), le styrène acrylonitrile (SAN) et le polystyrène (PS).

#### I.4.1.3. Structure semi- cristalline

Cette structure est une structure complexe caractérisée par la coexistence de phases amorphes et cristallines en proportion variable (présence de cristallinité). Cette structure est rencontrée dans de nombreux polymères organiques tels que le Polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE).

#### I.4.2. Classement des polymères

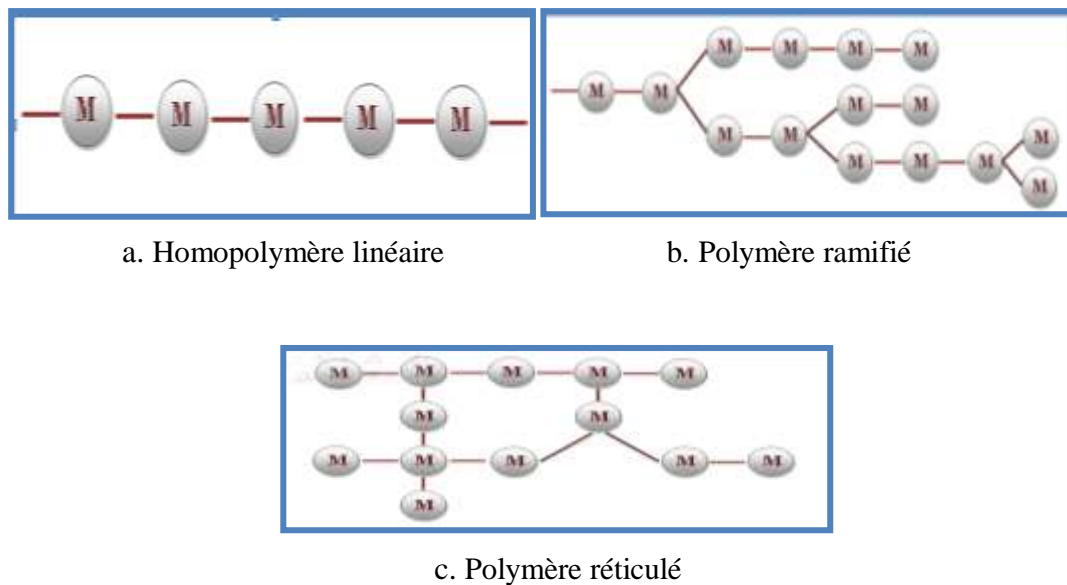
Les polymères sont souvent classés suivant leurs propriétés thermomécaniques. On distingue :

- **Les thermoplastiques** : les polymères thermoplastiques sont des polymères linéaires sans pont d'une molécule à l'autre, et c'est pour cette raison qu'ils se ramollissent au chauffage et leur mise en œuvre est facile.
- **Les thermodurcissables** : Ils sont fabriqués en mélangeant deux constituants (une résine et un durcissant), qui réagissent et durcissent, tantôt à chaud, tantôt à température ambiante. Le polymère obtenu comprend de nombreuses liaisons covalentes de chaînes à chaînes. Sous l'action de la chaleur, la structure du polymère se ramollit mais ne fond pas.
- **Les élastomères** : Les élastomères sont des polymères linéaires avec juste quelques ponts (1 % monomères). Ces ponts fournissent au matériau une " mémoire " de sa forme initiale, qu'il retrouve après décharge (déformable d'une manière réversible). les principaux élastomères sont : Polyépoxyde (EP), Polyester (UP), Phénol-formaldéhyde.
- **Les polymères naturels** : Les principaux polymères naturels utilisés sont :
  - le polyisoprène (caoutchouc), les protéines de la laine et la soie ;
  - les celluloses et les lignines constituantes principales du bois et de la paille.

### I.4.3. Différents niveaux structuraux

Les polymères sont formés de très grosses molécules (jusqu'à des centaines de milliers d'atomes) se présentant sous forme de chaînes reliées entre elles par des liaisons de faible intensité. Ces chaînes se forment par polymérisation c'est-à-dire par adjonction de petites unités (monomères) les unes aux autres. Si au moins deux types de monomère sont chimiquement différents, le polymère est appelé copolymère. Les monomères peuvent être disposés en blocs ou au hasard (copolymère statique). Pour le premier type, le copolymère présente les qualités des deux monomères et pour le second il perd sa régularité et sa capacité à se cristalliser.

Les monomères peuvent présenter des structures variées allant de la forme linéaire la plus simple à une configuration ramifiée sous différentes formes (peigne, dendrite, étoile ou réseau) [8]. Si les macromolécules s'enchaînent dans les trois directions de l'espace, le copolymère est dit réticulé. La figure I.2 illustre les différentes structures des polymères.



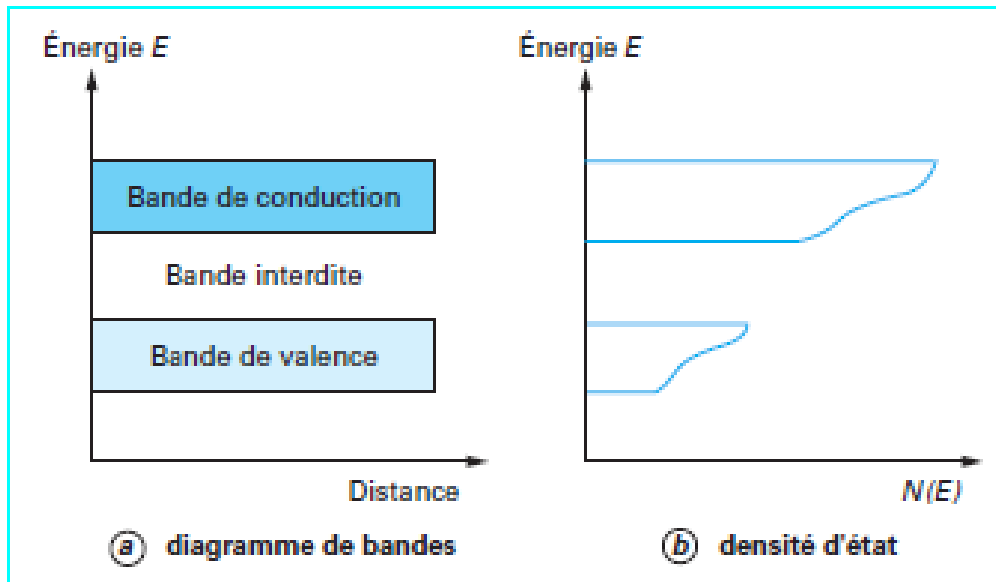
**Figure I.2.** Différentes structures des polymères [1]

## I.5. Notions de bandes d'énergie et définition d'isolants parfait et réel

### I.5.1. Rappel sur la théorie des bandes d'énergie

La notion de bande d'énergie est, en général, associée à des réseaux cristallins ordonnés. Dans ce type de réseaux, les interactions entre orbitales moléculaires des atomes forment des états dégénérés conduisant à deux bandes distinctes : la bande de valence et la bande de conduction appelées bande permises. Dans la bande de valence, les trous peuvent se

mouvoir et dans la bande de conduction, les électrons peuvent se déplacer librement. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite ou gap. Dans les bandes permises, le nombre de places varie en fonction de l'énergie comme une fonction  $N(E)$  appelée densité d'état (voir figure I.3). Cette notion de diagramme de bande peut être étendue aux polymères bien qu'ils n'aient pas une structure cristalline parfaite. [9]



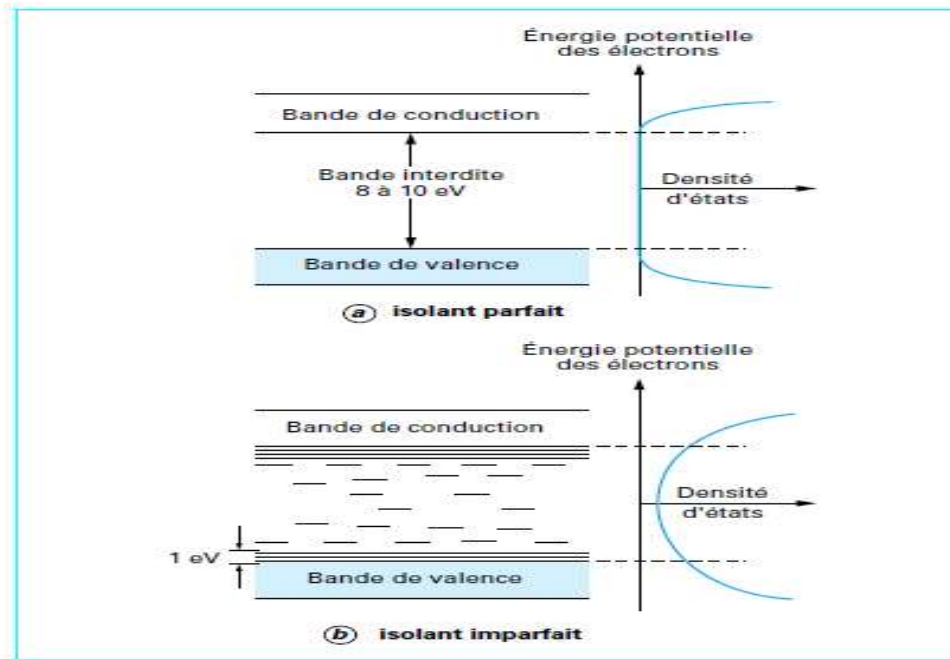
**Figure I.3.** Diagramme de bande d'énergie dans un milieu isolant [9]

### I.5.2. Isolant parfait et isolant réel

Un matériau isolant est dit parfait s'il ne présente aucun défaut de structure et une pureté parfaite de telle sorte que les seules charges existantes soient les électrons et les noyaux des atomes ou molécules du réseau. La largeur de la bande interdite est tellement importante (entre 8 et 10 eV) que la densité des électrons libres liés à l'excitation thermique est négligeable et par conséquent le courant de conduction est nul. Cependant, même en situation parfaite, les électrons de valence peuvent être dissociés des noyaux par un champ électrique fort ( $10^8$  à  $10^9$  V/m) [10,11].

En réalité, il n'existe pas d'isolants parfaits, ils présentent toujours une très faible conductivité due principalement à :

- l'existence des sources de charges autres que les atomes du réseau ;
- la structure semi cristalline ou amorphe des isolants réels. En effet, le désordre de la structure et la présence d'impuretés introduisent des états électroniques localisés dans la bande interdite comme l'illustre la figure I.4. [10]



**Figure I.4.** Diagramme d'énergie d'un isolant idéalisé [10]

Selon le modèle des bandes d'énergie, la matière devient diélectrique, c'est à dire mauvaise conductrice de l'électricité, quand la largeur de la bande interdite est supérieure à 5 eV mais inférieure à 10 eV. Alors, un très petit nombre seulement d'électrons reçoivent, à température ordinaire, l'énergie thermique nécessaire pour effectuer une transition dans la bande de conduction. Quand la température s'élève, la probabilité de transition augmente et la conductivité  $\sigma$  s'exprime par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( -\frac{W}{k_B T} \right) \quad (\text{I.1})$$

Où  $W$  est l'énergie d'activation du processus de conduction.

$\sigma_0$  : Conductivité électrique

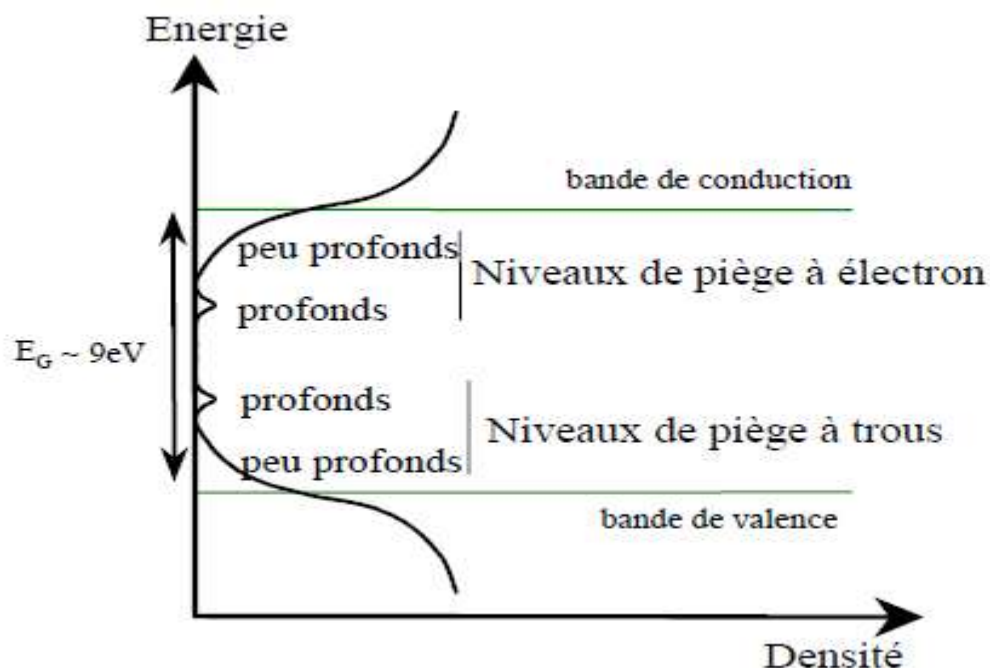
$T$  : Température absolue

$k_B$  : Constante de Boltzmann

La relation (I.1) est valable pour les diélectriques cristallins, amorphes ou partiellement cristallins tels que les polymères.

Le déplacement des électrons dans la bande interdite est favorisé par la densité d'état d'énergie. En effet, les électrons utilisent les différents niveaux comme échelle pour franchir la bande interdite ou pour rester piégés longtemps dans des sites plus profonds [9,10]. On distingue deux types d'états localisés comme le montre la figure I.5:

- les états localisés proches les uns des autres, c'est-à-dire que leurs orbitales se chevauchent. Cette situation permet un déplacement facile des charges avec un apport modéré d'énergie (quelques dizaines d'électrons-volts). Ces sites se trouvent proche des bordures de bandes.
- Les états localisés qui sont isolés. Ils se situent plus profondément dans la bande interdite et forment des sites de piégeage.



**Figure I.5.** Répartition des niveaux de pièges [10]

## I.6. Vieillissement thermique des polymères

Le vieillissement thermique peut faire intervenir des phénomènes purement physiques (dégazage, migration de plastifiants, évolution de la morphologie), ou chimiques parmi lesquels l'oxydation par l'oxygène atmosphérique, qui joue un rôle prépondérant. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique du polymère, ou dans certains cas, concerner seulement les additifs (problèmes d'incompatibilité d'adjuvants) [12].

### I.6.1 Processus physique

Le processus physique au sens large englobe tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules et autres constituants du polymère n'est pas modifiée [13,14]. Pour les matériaux à constitution unique (comme PE, PRC,...), un certain nombre de processus physiques peuvent affecter leurs propriétés. Cela peut comprendre le

ramollissement du matériau au-delà de sa température de transition vitreuse ou au-delà du point de fusion de sa partie cristalline [15]. Le processus physique peut résulter :

- de modification de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation secondaire, relaxation,...).
- de phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif).
- de phénomène de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).

Nous pouvons distinguer deux grandes catégories de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse.

### **I.6.1.1 Processus physique sans transfert de masse**

#### **I.6.1.1.1 Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie**

Les variations de volume et d'enthalpie sont en fait deux aspects différents (mais parallèles) d'un même phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux [16]. Il s'agit en fait d'un phénomène lié à l'instabilité propre du matériau amorphe au-dessous de sa température de transition vitreuse. Dans les polymères semi-cristallins (PE, PP,...), certains segments stéréoréguliers (donc capables de cristalliser) qui se trouvaient piégés dans la phase amorphe, vont progressivement diffuser et s'incorporer à des zones cristallines. Le vieillissement se traduit par une augmentation du taux de cristallinité [13].

#### **I.6.1.1.2 Vieillissement par chocs thermiques**

Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle. Deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir :

##### **a. Gradient de température dans l'épaisseur**

Les matériaux organiques sont, sauf cas particuliers, des isolants thermiques. Lorsque la température du milieu varie rapidement, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau d'où la dilatation différentielle zone superficielle - zone interne. Dans le cas d'un choc thermique de grande amplitude, une seule excursion en température peut entraîner la rupture. Dans le cas de cycles de plus faibles amplitudes, l'endommagement peut intervenir à long terme, le matériau étant sollicité en fatigue [15,16].

##### **b. Matériaux hétérogènes**

Dans les matériaux composites, soumis à des variations de température, les dilatations différentielles entraînent des contraintes internes susceptibles d'endommager le matériau. Il

s'agit d'un phénomène de fatigue mécanique. La dilatation superficielle est alors due à la différence de coefficient de dilatation des phases en présence [13,15].

#### **I.6.1.1.3 Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif**

En milieu tensioactif, les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes et ceci après un temps pouvant varier entre quelques minutes et quelques jours, selon les conditions et la qualité des polymères. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielles à l'interface polymère-liquide. Il dépend de plusieurs paramètres à savoir la contrainte mécanique et la température du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures. Aux paramètres extérieurs, s'ajoutent les paramètres internes ; nous pouvons citer : la structure du polymère, la distribution des masses moléculaires et la morphologie du polymère (distribution de tailles de cristallites et sphérolites) [13].

#### **I.6.1.1.4 Influence sur les propriétés du polymère**

Le vieillissement physique sans transfert de masse affecte toutes les propriétés dépendant du volume libre et de la mobilité moléculaire. La masse volumique augmente, le coefficient de dilatation et le facteur de pertes diélectriques diminuent [13]. H. St. Onge et S. Péliou [17] ont montré aussi que la rigidité diélectrique dépend de la théorie de volume libre et de la cristallinité qui sont des phénomènes liés au vieillissement physique sans transfert de masse.

#### **I.6.1.2 Processus physique avec transfert de masse**

Nous avons distingué deux grandes catégories de phénomènes selon qu'il y ait un transfert de petites molécules du matériau vers l'environnement (pertes d'adjuvants) ou de l'environnement vers le matériau (adsorption de solvants).

##### **I.6.1.2.1 Vieillissement par adsorption de solvants**

La pénétration du solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants [13] :

- **La structure chimique du motif structural élémentaire** : C'est elle qui détermine essentiellement l'affinité du polymère pour le solvant considéré.
- **La morphologie** : Les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables, la stabilité globale décroît donc avec le taux de cristallinité.
- **Le taux de réticulation** : La pénétration du solvant est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible.

Les conséquences physiques de ce type de vieillissement sont :

- **Plastification** : Elle se traduit par une modification du comportement mécanique (diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture, augmentation de l'allongement à la rupture) [13].
- **Gonflements différentiels** : Ils peuvent se produire au niveau microscopique si le matériau est hétérogène, posant un problème d'instabilité dimensionnelle ou de contraintes internes qui se développent à l'interface et peuvent conduire à des ruptures mécano-chimiques de chaînes [13,18].

#### **I.6.1.2.2 Vieillessement par migration d'adjuvants**

La plus part des adjuvants incorporés dans la résine lors de la mise en œuvre du polymère, se déplacent du matériau vers l'environnement au cours de fonctionnement sous les conditions de service. Le transfert de ces petites particules s'effectue en trois mécanismes principaux :

##### **a. L'évaporation**

C'est le cas le plus fréquemment rencontré dans les applications électriques (isolations de câble). Les molécules de plastifiant à la surface peuvent donc passer dans l'atmosphère, d'où la naissance d'un gradient de concentration dans l'épaisseur du matériau. L'apparition de ce gradient entraîne la diffusion du plastifiant du cœur vers la surface conduisant à sa disparition progressive [13]. La capacité d'évaporation du plastifiant est directement liée au poids moléculaire de ce dernier [19]. Le phénomène d'évaporation se manifeste dans la dégradation des polymères utilisés dans l'isolation des câbles sous la forme d'une perte de masse [20,21] et affecte considérablement les propriétés mécaniques du polymère [22-25].

##### **b. L'extraction**

Les phénomènes d'extraction sont à prendre en compte dans les cas de contact entre un polymère et un milieu liquide. Ici, c'est la stabilité de l'adjuvant dans le liquide qui est susceptible de jouer le rôle le plus important et qui sera en tout cas le premier paramètre à prendre en compte lors du choix du matériau [14,18].

##### **c. L'exsudation**

L'exsudation n'est que le résultat d'une évolution du matériau vers l'équilibre. Dans certains cas, le mélange (polymère + adjuvants) peut être déstabilisé par un corps tiers provenant de l'environnement [14,18].

#### **I.6.2 Processus chimique**

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de l'environnement. En pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent [13]. Les principaux types de réactions intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants :

### **I.6.2.1 Coupure de chaînes statistiques**

Les coupures des chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique de chaînes. On peut citer la thermolyse, coupure  $\beta$ , l'hydrolyse et la radiolyse [18].

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires, et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les propriétés physiques, élastiques et thermiques sont très peu affectées par les coupures de chaînes statistiques. Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau [13].

### **I.6.2.2 Dépolymérisation**

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes. Elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère), et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est donc l'inverse de la polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère-monomère est faible [13].

### **I.6.2.3 Réticulation**

La réticulation, comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines. Elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire. Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées et de masse moléculaire plus élevée que ce qui existe dans les chaînes initiales. Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation se traduit par une augmentation de la concentration en nœuds de réseau. Elle peut être suivie par une diminution du taux de gonflement, et par une augmentation de la température de transition vitreuse  $T_v$  et du module d'élasticité [26,27].

Les propriétés physiques des matériaux sont peu affectées à l'exception la solubilité qui diminue.[13]

### I.6.2.4 Oxydation

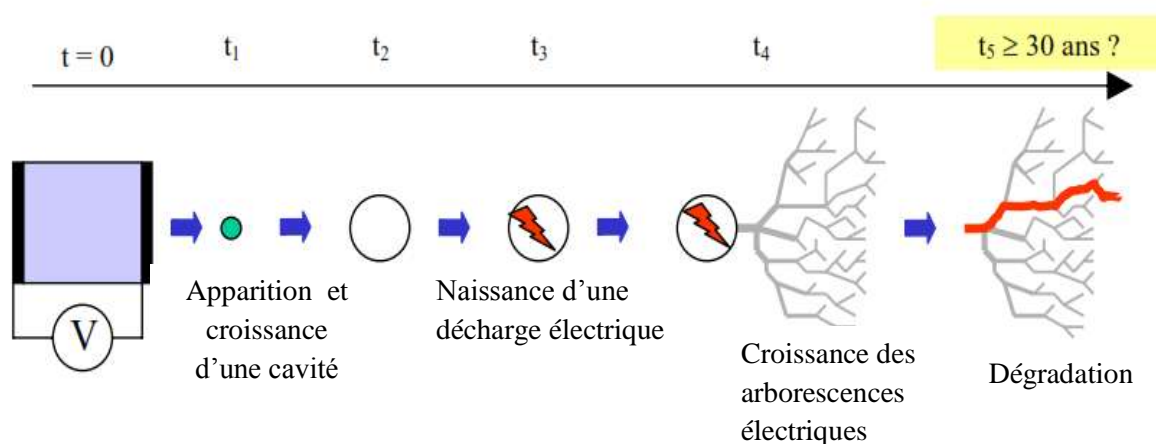
Le vieillissement thermique des polymères conduit à une oxydation de chaînes carbonées entraînant ainsi une dégradation des propriétés électriques [28,29] et mécaniques [30]. L'oxydation se manifeste au cours du vieillissement sous la forme d'une accumulation des groupes carbonyles (acides, cétone, aldéhydes,...) [31]. La concentration de ces groupes est d'autant plus importante dans la partie amorphe que dans la partie cristalline d'un polymère semi-cristallin, à cause de la diffusion facile de l'oxygène dans cette partie [32]. Plusieurs facteurs affectent le phénomène d'oxydation des polymères, on peut citer : la non saturation du polymère, la présence des ions métalliques (processus de fabrication), la présence des groupes chimiques tels que les groupes carbonyles, les hydroperoxydes, les catalyseurs et les antioxydants, avec ainsi la structure et la morphologie du matériau (densité, ramifications, cristallinité,...) [33].

Pour faire face au problème de la dégradation oxydante des isolants à base des polymères, des antioxydants sont incorporés à la résine du matériau. La qualité et la quantité de l'antioxydant ajouté joue un rôle très important dans la stabilité à l'oxydation du matériau [34].

## I.7. Vieillissement électrique des isolants

### I.7.1. Scénario standard de vieillissement

Le scénario le plus connu est celui illustré sur la figure I.6, ce scénario s'appuie sur des théories de plusieurs travaux. Ces théories seront d'appui pour illustrer les différentes étapes de ce processus à la fois lent et compliqué.



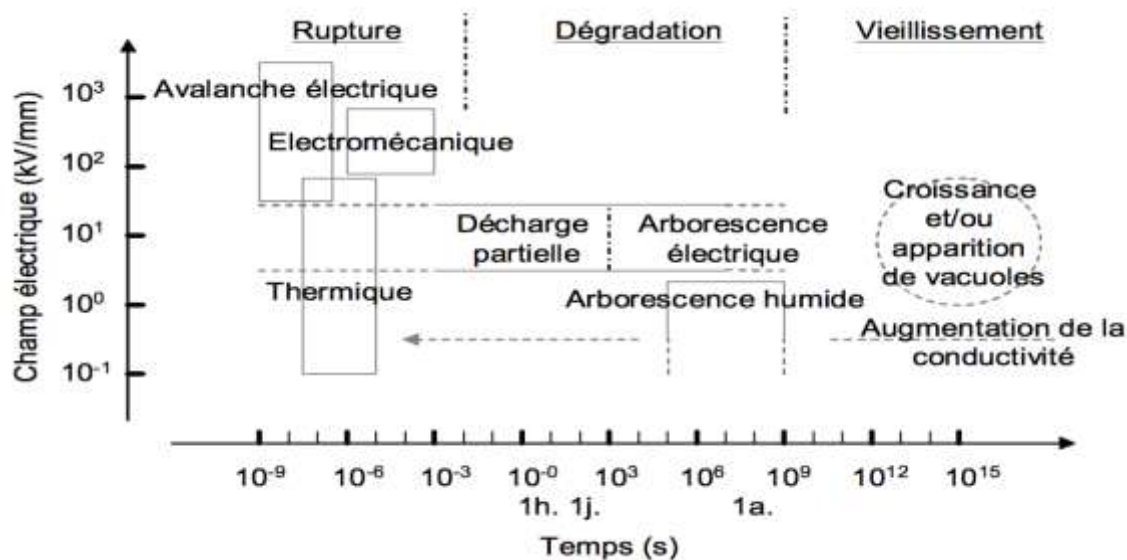
**Figure I.6.** Schéma du scénario standard de vieillissement [35].

Selon le scénario standard, la rupture diélectrique fait suite à un processus lent dans l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau polymère. Initialement et en début de service le matériau peut être avec ou sans défauts ( $t=0$ ).

L'application d'un champ électrique a pour conséquence une apparition ou une croissance de cavités ( $t=t_1$  jusqu'à  $t_2$ ), cette étape n'est autre que le vieillissement électrique. La création ou la croissance de vacuoles peut conduire à son tour à la dégradation électrique si des décharges électriques prennent naissance, ( $t=t_3$ ).

Les électrons générés dans ces décharges ont suffisamment d'énergie pour briser des chaînes macromoléculaires sur les surfaces internes de la vacuole. Les modifications structurales (chimique et physique) du matériau et le cumul des différents phénomènes vont finir par constituer des segments ionisés préférentiels pour la croissance d'une arborescence électrique ( $t=t_4$ ), qui est la dernière phase de la dégradation électrique. Cette dégradation est susceptible à son tour de conduire l'isolant à la fin de sa vie c'est-à-dire à une rupture dès que les conditions défavorables sont remplies (champ fort, instabilité thermique,...), des conditions qui ne sont pas rencontrées sur un objet normalement isolé, mais elles peuvent résulter de l'évolution préalable du matériau.

Les trois mécanismes fondamentaux décrivent l'endommagement général d'un isolant sous champ électrique à savoir: le vieillissement électrique, la dégradation et la rupture diélectrique sont représentés sur la figure I.7 selon le temps et le champ électrique auxquels ils peuvent avoir lieu.

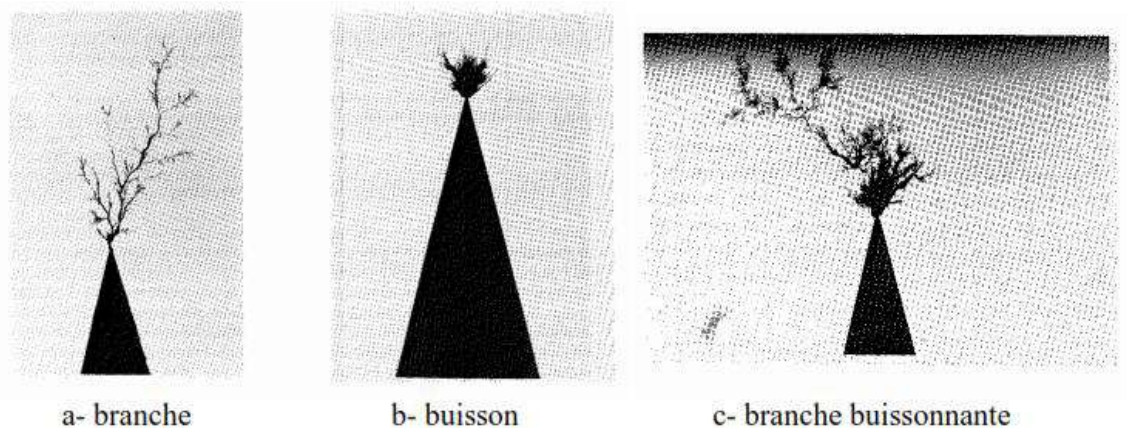


**Figure I.7.** Vieillissement, dégradation et rupture d'un isolant en fonction du temps et du champ électrique [36]

### I.7.2. Facteurs essentiels du vieillissement électrique des polymères isolants

Les phénomènes cités auparavant sont générés sous l'application d'une contrainte électrique et ils ont une contribution directe au vieillissement électrique. Dans ce qui suit, nous rappelons les caractéristiques principales de chaque mécanisme :

- **Arborescence électrique** : les arborescences électriques sont des structures filamenteuses ramifiées constituées de micro canaux creux susceptibles de se propager sur des distances de plusieurs millimètres en volume et en sub-surface d'isolants [37]. Elles apparaissent surtout dans des régions où le champ électrique est élevé ( $>100\text{kV/mm}$ ) [38] et ont pour origine des cavités, des aspérités métalliques ou des éléments polluants. Dissado et Fothergill [39] dénombrent trois sous catégories d'arborescences électriques : l'arborescence type branche, buisson et le mélange des deux : l'arborescence branche buissonnante. Une image de ces trois types d'arborescence est montrée sur la figure I.8.



**Figure I.8.** Trois sous catégories de l'arborescence électrique [40]

Le développement de telles arborescences ne constitue pas un mécanisme de rupture par emballement mais participe à la dégradation progressive de l'isolant et à une augmentation de la probabilité de rupture. La propagation des arborescences ainsi que leur modélisation ont fait l'objet de nombreux travaux récents comme ceux de Xie *et al* [41,42] ou les travaux plus anciens de Laurent [43,44].

- **Charges d'espace** : Les études effectuées ont montré la contribution directe de la charge d'espace au phénomène de vieillissement électrique du matériau polymère [45-47].

- Décharges partielles et cavités : un système d'isolation polymère contient typiquement des microcavités lors de la fabrication. Sous un champ appliqué, une décharge apparaît dans le gaz lorsque la cavité est suffisamment grande (quelques dizaines de micromètres aux champs et températures de service typiques [40]). Cette décharge est dite partielle car elle ne court-circuite pas l'ensemble de l'isolation. L'extension de la décharge est limitée, soit parce que le champ électrique n'est pas suffisant pour provoquer une propagation totale, soit parce qu'elle est bloquée par un isolant de champ de claquage plus élevé [41]. En ce qui concerne le mécanisme de la décharge, la différence de permittivité entre le gaz et le polymère peut augmenter le champ dans le gaz, mais un électron initial est nécessaire pour amorcer la décharge. La source préférentielle des charges sont les porteurs (électrons primaires) transportés à l'intérieur du polymère par conduction et piégés comme charge d'espace à l'interface polymère – cavité. Par ionisation des molécules de gaz sous champ appliqué, une avalanche électronique apparaît, s'accompagnant de dégradations du matériau à travers des processus thermiques (carbonisation), chimiques (action de l'ozone ou de l'acide nitrique produits dans la décharge) et électrochimiques (bombardement par des particules chargées). Une telle analyse du phénomène a été élaborée par Fabiani, Mazzanti et Serra [42,48] afin de construire un modèle de vieillissement dû aux décharges partielles. L'activité de décharge partielle à partir de vacuoles produit également une érosion des parois de la cavité, une croissance de la cavité et éventuellement le développement d'arborescence si les contraintes électriques sont suffisantes. Ainsi pour s'affranchir des arborescences, il faut donc ne pas avoir de vacuoles initiatrices de décharges partielles. La question de l'origine et de la croissance éventuelle des vacuoles est donc posée : préexistence ou formation sous contrainte électromécanique.
- Décharges de surface : en ce qui concerne les phénomènes de surface de l'isolant, les décharges ou les contournements résultant de la pollution de celle-ci provoquent une augmentation de la conductivité de surface, et donc une diminution de la résistance superficielle [49].

## **I.8. Rigidité diélectrique et mécanismes de claquage**

### **I.8.1. Définition**

Encore appelée tension de claquage ou tension disruptive, la rigidité diélectrique  $E$  est définie comme étant le rapport entre la tension à laquelle se produit une perte des propriétés isolantes dans des conditions d'essais spécifiées et la distance entre les deux électrodes de part et d'autre du polymère auxquelles est appliquée la tension [50].

:

$$E = U / e$$

avec :

$e$  : distance inter-électrodes, (m)

$U$  : tension appliquée pour laquelle le claquage se produit, (V)

$E$  : rigidité diélectrique (elle s'exprime en V/m ou plus couramment. (V/m)

### **I.8.2. Mécanisme de claquage**

On appelle claquage la perte subite de la propriété isolante diélectrique soumis à un champ électrique.

La rupture de l'isolation, dénommée claquage, peut intervenir suivants différents mécanismes. Les principaux sont : [49-51]

#### **I.8.2.1. Claquage électromécanique**

Il est provoqué par la pression électrostatique exercée par les électrodes sur l'isolant. Une pression trop importante entraîne une diminution de l'épaisseur de l'isolant et ainsi une augmentation du champ électrique, ce qui amplifie encore l'effet. Si la pression exercée devient supérieure à la résistance à la compression, la rupture intervient. La pression électrostatique étant  $\epsilon E^2/2$ , des champs de l'ordre du MV/mm seraient nécessaires pour vaincre une résistance à la compression de 100 MPa comme celle de l'époxy à l'état vitreux. De tels niveaux de champs ne seraient envisageables que sur des couches très minces. [50]

### **I.8.2.2. Claquage thermique**

Le claquage thermique est dû à une augmentation de la conductivité électrique du matériau avec la température. Une augmentation de la température du diélectrique provoque alors une augmentation de la densité de courant, donc des pertes, ce qui contribue à un échauffement supplémentaire. En l'absence d'une dissipation thermique suffisante, un emballement thermique a lieu. Ce phénomène a pu être observé dans des films de condensateurs soumis à des champs continus très élevés (centaines de kV/mm). [49-51]

### **I.8.2.3. Le claquage électronique**

Il est susceptible d'intervenir à des champs très élevés. Seul le champ électrique est déterminant ; Plusieurs théories ont été proposées dans lesquelles les électrons acquièrent des énergies considérables ou se multiplient par avalanches. De tels mécanismes n'ont pas reçu de validation expérimentale dans les isolations électrotechniques. [49-51]

### **I.8.2.4. Le claquage par arborescence**

L'arborescence est un phénomène de préclaquage électrique, qui se présente sous forme d'arbre et dont le développement est favorisé par la présence de défauts, ou d'impuretés au sein du matériau. L'arborescence peut être révélatrice d'un stade relativement avancé de la dégradation du matériau, et reste considérée comme un phénomène précurseur de la rupture.

Les arborescences sont classées en deux principales catégories:

- les arborescences électriques,
- les arborescences d'eau.

D'autres types particuliers d'arborescences peuvent être aussi observés telles que les arborescences appelées "chimiques". Ces arborescences sont surtout provoquées par les décharges apparaissant aux bords des électrodes, où le matériau isolant solide est en contact avec un autre matériau de permittivité généralement inférieure à la sienne (liquide ou gaz). [51]

## **I.9 Élastomères silicones**

Un élastomère – contraction de « élastique » et « polymère » – est un matériau qui, lors de l'application d'une contrainte relativement faible, se déforme de manière réversible et importante (jusqu'à plus de 400% dans certains cas) [52]. Ce sont le plus souvent des

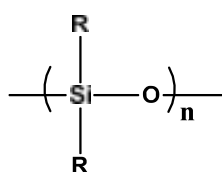
réseaux tridimensionnels faiblement réticulés. Les polysiloxanes réticulés sont des élastomères organosiliciés. Leur dénomination d'origine industrielle, « silicone », est majoritairement employée dans la littérature sur les polysiloxanes, quelle que soit leur forme (linéaires, élastomères ou fortement réticulés). Dans le marché mondial des élastomères, estimé à 28 millions de tonnes en 2012, les élastomères silicones pèsent pour 1.4 %. Ils sont utilisés principalement dans les secteurs du bâtiment, des transports (dont secteur aéronautique et spatial), de l'électronique (encapsulation) et du médical [53].

### I.9.1 Structure chimique et propriétés

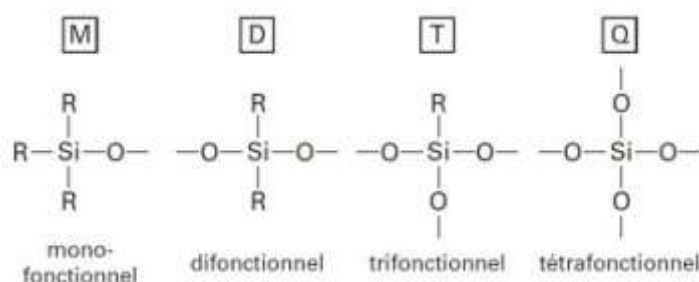
En 1899 étaient publiés les premiers travaux de Frederick S. Kipping sur les composés organiques de silicium ; il fut le premier à utiliser la dénomination « silicone » en 1901 [49.54]. Dans les années 1940, Rochow et Müller contribuent indépendamment à la mise au point d'un protocole de synthèse de polysiloxanes en trois étapes, toujours utilisé au XXI<sup>e</sup> siècle : synthèse directe de chlorosilanes, hydrolyse de ces silanes et polymérisation des oligomères obtenus [50.55].

#### I.9.1.1. Structure chimique

Un silicone – de formule générale  $(-OSiR_2-)_n$ , schématisée en figure I.9 est composé de siloxanes polymérisés, c'est-à-dire des hydrures saturés de silicium et d'oxygène en alternance. Au sein d'un siloxane, les motifs monomères peuvent avoir une (motif T), deux (motif D), trois (motif M) ou quatre (motif Q) fonctions réactives, schématisées en figure I.10.



**Figure I.9.** Formule générale d'un silicone. [55]



**Figure I.10.** Nomenclature des motifs monomères des siloxanes. [55]

Le squelette de la chaîne principale d'un silicone est bâti avec des motifs difonctionnels, et terminé par des motifs monofonctionnels. La présence de motifs tri- ou tétrafonctionnels est associée à des ramifications latérales induisant la formation du réseau tridimensionnel de l'élastomère. Le squelette inorganique de la chaîne principale est doté de groupements latéraux organiques qui possèdent une nomenclature normalisée (ISO 1629), visible dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Sigles normalisés des silicone [56]

<b>SIGLE NORMALISÉ</b>	<b>GROUPEMENTS LATÉRAUX CORRESPONDANTS</b>
MQ	Uniquement méthyles (ex : PolyDiMéthylSiloxane)
PMQ	Méthyles et phényles
VMQ	Méthyles et vinyles
PVMQ	Méthyles, phényles et vinyles
FMQ	Méthyles et fluorés
FVMQ	Méthyles, vinyles et fluorés

Le Poly DiMéthylSiloxane (PDMS), de type MQ, est le silicone le plus simple et le plus répandu : il représente 80% de la production de ces polymères [56].

## I.9.2. Propriétés caractéristiques

À l'échelle atomique, l'énergie de la liaison  $\text{Si} - \text{O}$  (à 53 % ionique) est de 8.3 eV. En comparaison, la liaison  $\text{C} - \text{C}$  classique des composés organiques a une énergie de 6.3 eV [57]. Les silicones s'oxydent en silice ( $\text{SiO}_x$ ) solide, contrairement aux polymères organiques dont les produits d'oxydation sont gazeux ( $\text{CO}_2$  par exemple). Ces deux particularités leur confèrent une grande stabilité thermique à haute température. Leur température de dégradation est généralement d'environ +250 °C sous air et peut atteindre +350 °C sous atmosphère inerte [58].

Dans le même temps, les liaisons  $\text{Si} - \text{O}$  (1.63 Å) et  $\text{Si} - \text{C}$  (1.90 Å) sont longues (1.53 Å pour la liaison  $\text{C} - \text{C}$ ), et l'angle de la liaison  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  (143 °) est élevé (109 ° pour la liaison  $\text{C} - \text{C} - \text{C}$ ). Les chaînes du PDMS sont ainsi plus flexibles que celles des squelettes carbonés. De surcroît, la forte polarité de la liaison  $\text{Si} - \text{O}$  du squelette confère des degrés de liberté rotationnels et vibrationnels aux groupements latéraux [59]. De ce fait, le volume libre dans ces matériaux est grand, et la température de transition vitreuse  $T_g$  est basse : elle se situe aux alentours de -120 °C [60]. En particulier, les élastomères silicones conservent un comportement caoutchoutique tant que la température est supérieure à  $T_g$ . Ils demeurent ainsi à l'état caoutchoutique et stables thermiquement sur la gamme de températures [-120; +250] °C.

### I.9.2.1. Mise en œuvre des élastomères silicones RTV

Les élastomères silicones RTV (vulcanisation à température ambiante, Room Temperature Vulcanization) sont produits par la réticulation de chaînes polysiloxanes fonctionnalisées, *i.e.* la formation de nœuds covalents entre ces chaînes. Il existe deux mécanismes de réticulation à température ambiante [61] :

- la polycondensation : par un procédé mono-composant (réaction à l'humidité de l'air) ou bi-composant, nécessitant tous deux la fonctionnalisation hydroxyle ( $-\text{OH}$ ) des chaînes linéaires ;
- la polyaddition : procédé bi-composant faisant réagir par hydrosilylation une base contenant les polysiloxanes linéaires (fonctionnalisés  $\text{Si} - \text{H}$ ) et un catalyseur métallique (platine ou rhodium) avec un durcisseur contenant des oligomères de polysiloxanes (fonctionnalisés  $-\text{CH} = \text{CH}_2$ ).

La polycondensation présente l'inconvénient majeur de libérer des sous-produits de réaction (alcool ou acide acétique), entraînant une diminution l'ordre de 1% du volume du matériau au cours de la réticulation. La polyaddition, ne formant aucun sous-produit de réaction, est exemptée de cette problématique.

### I.9.2.2. Formulation des élastomères silicones

Des particules inorganiques – quasi systématiquement de la silice – sont généralement incorporées aux élastomères silicones en tant que renforts mécaniques (augmentation du module mécanique et de l'élongation à la rupture, atténuation de la dilatation thermique) [58.62]. Ces particules peuvent également modérer certaines propriétés physiques du matériau, telles que la conductivité électrique ou la résistance aux solvants et au feu [59.63].

L'effet composite conféré par les renforts de silice est dû à la formation de liaisons hydrogènes entre les silanols ( $\text{Si} - \text{OH}$ ) à la surface des particules et les atomes d'oxygène du squelette de la chaîne principale de la matrice [60.64]. Ainsi, en traitant la surface des renforts de manière à supprimer les silanols, des auteurs ont montré une diminution d'un facteur 8 du module mécanique conservatif d'un PDMS par rapport aux particules non traitées [61.65].

### I.9.3. La liaison Si-O-R

Les silicones (ou polyorganosiloxane) ont une structure chimique basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène (Figure I. 11).

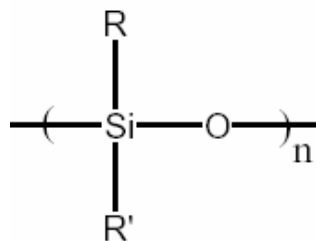
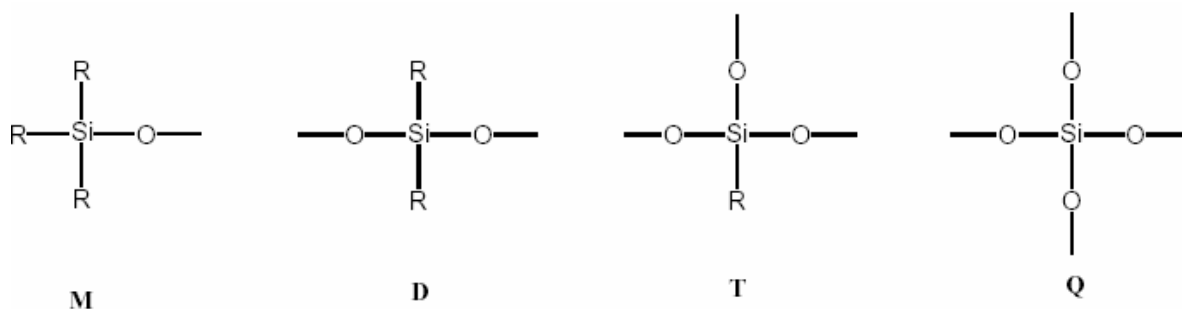


Figure I. 11 : la liaison Si-O [65].

C'est par la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques. Cette liaison est à l'origine de leur nom : silicones, contraction de silicon ketones, par analogie avec les cétones. Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l'oxygène pour former le squelette des macromolécules sont exceptionnellement stables. Ceci conduit pour les polydiméthylsiloxanes (PDMS) à des propriétés de résistance à haute température, de fortes tenues aux rayons UV, IR et à de nombreuses agressions extérieures, combinées à un remarquable pouvoir d'étalement. Leur point faible réside dans leurs propriétés mécaniques moins bonnes que celles des polymères organiques. [65]

La chimie des silicones permet de faire la distinction entre quatre types de motifs siloxaniques référencés M, D, T, Q (figure I. 12). Les motifs monofonctionnels, représentés par le symbole M, agissent comme limiteurs dans les chaînes linéaires ou comme groupements fonctionnels dans les résines ; les motifs di – fonctionnels, de symbole D, constituent le squelette des chaînes linéaires de masse moléculaire assez élevée ou des composés cycliques ; les motifs tri – fonctionnels, de symbole T, permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels.



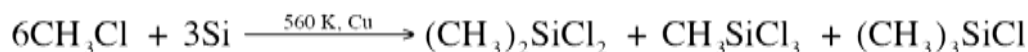
**Figure I. 12** : Les différents motifs siloxaniques [65]

Enfin, les motifs tétra – fonctionnels, représentés par le symbole Q, conduisent à des réseaux tri – dimensionnels encore plus rigides du fait de leur structure analogue à celle des silicates. Dans cette nomenclature, les polymères linéaires peuvent s'écrire MD<sub>x</sub>M où x est le degré de polymérisation et les composés cycliques s'écrivent sous la forme D<sub>x</sub> où x est le nombre d'atomes de silicium formant le cycle.

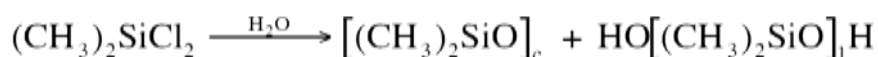
## I.9.4. Le polydiméthylsiloxane (PDMS)

### I.9.4.1. Production du polymère

Les chlorosilanes ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) sont obtenus par réaction entre le silicium en poudre (extrait de la silice naturelle par un processus électrochimique) et le chlorure de méthyle, issu lui-même de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le méthanol :



Les méthylchlorosilanes, utilisés pour la synthèse des méthylsilicones comme le polydi-méthylsiloxane, sont préparés par réaction à 300°C du silicium avec le chlorure de méthyle, en présence de cuivre (environ 10% en poids par rapport au silicium) [66]. Les différents chlorosilanes obtenus (diméthylchlorosilanes, méthyltrichlorosilanes, [67]



méthylchlorosilanes, triméthylchlorosilanes...) sont ensuite séparés par distillation

Les oligomères cycliques, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>c</sub>, et linéaires, HO[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>l</sub>H, de siloxane sont formés simultanément dans la réaction d'hydrolyse. La polycondensation des prépolymères ainsi obtenus permet d'augmenter les masses molaires pour obtenir des polymères silicones. La masse moléculaire est réglée par l'utilisation de bloqueurs de chaîne comme les dérivés d'hexaméthyl-di-siloxane (Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>).

Les polymères de siloxane peuvent être produits sous différentes formes : fluides, gommes, gels, élastomères, et résines.

Les huiles et gomme, qui sont des polymères linéaires, se différencient par leur masse molaire ou viscosité (huiles : 10<sup>-3</sup> à 2,5.10<sup>3</sup> Pa.s<sup>-1</sup>, gommes : 2,5.10<sup>3</sup> à 2.10<sup>4</sup> Pa.s<sup>-1</sup>). [67]

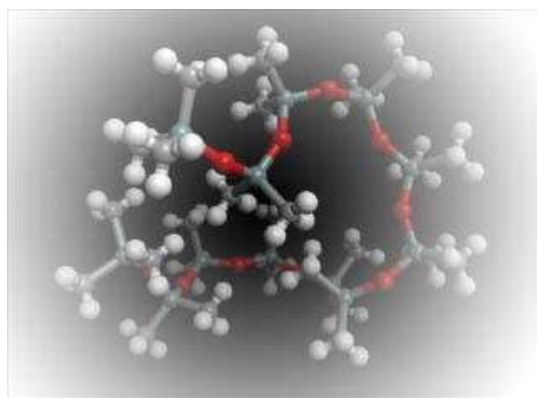
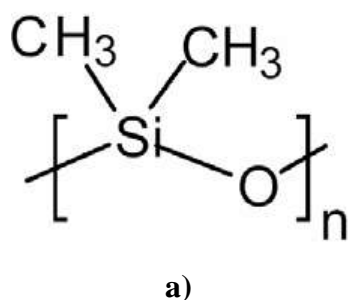
Les gels de silicone sont des fluides légèrement réticulés de PDMS, où la réticulation est réalisée par un silane de motif T ou par une réaction chimique entre un groupe de vinyle avec de l'hydrogène des différentes chaînes de siloxane.

Les élastomères de silicone sont des fluides réticulés dont la structure tridimensionnelle est beaucoup plus complexe qu'un gel. En outre, ces élastomères comportent des oligomères (petites chaînes de faible poids moléculaire) dans la matrice. Des remplisseurs, tels que la silice amorphe, sont fréquemment ajoutés à la matrice pour renforcer la dureté.

Les résines de silicone sont des réseaux plus fortement réticulés qui sont constitués par la prédominance de motifs T et Q. Les propriétés physiques de la résine silicone sont réglées en changeant le rapport des siloxanes branchés ou linéaires et également des motifs fonctionnels attachés au Si.

#### I.9.4.2. Propriétés générales d'une chaîne PDMS

Le PDMS (figure I. 13) est le plus courant des polyorganosiloxanes et le polymère principal dans la formulation de l'élastomère silicone utilisé dans l'isolation électrique. Le monomère possède une masse molaire de 74g. Sa conformation la plus stable est celle où tous les groupements méthyle sont en position trans. (figure I. 13b). [68]



b)

**Figure I.13.** Le polydiméthylsiloxane (PDMS) : (a) structure chimique ; (b) représentation [68]

Les angles de valence des liaisons C-Si-C, Si-O-Si, O-Si-O et H-C-H sont de 112°, 143°, 110° et 109° respectivement. Les longueurs des liaisons sont 1,88 Å, 1,63 Å et 1,10 Å pour les liaisons Si- C, Si-O et C-H respectivement. L'angle de valence élevé de la liaison Si-O-Si, la distance inter – atomique Si-O élevée et l'absence de substituant sur l'atome d'oxygène conduit à une chaîne flexible et mobile. En outre, celle-ci se trouve protégée de toute association avec des molécules voisines par les groupes méthyle apolaires. La flexibilité et la mobilité de la chaîne PDMS entraînent [68]:

- une faible évolution des propriétés physiques comme la viscosité avec la température,
- une solubilité et une perméabilité aux gaz relativement élevées (en particulier à la vapeur d'eau).

D'autre part, la présence de groupements apolaires et hydrophobes confère à la chaîne PDMS des caractéristiques spécifiques :

- de faibles interactions intermoléculaires et donc une faible énergie cohésive,
- une bonne tenue thermique,
- une excellente hydrophobicité grâce à une faible tension de surface.

### I.10.5. Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique

Les silicones sont des polymères utilisés dans de nombreuses applications de l'industrie du fait de leurs propriétés d'étanchéité, d'anti-adhérence, de lubrification, de moulage.... Les différents polymères silicones et leurs filiations sont résumés dans le tableau I.2.

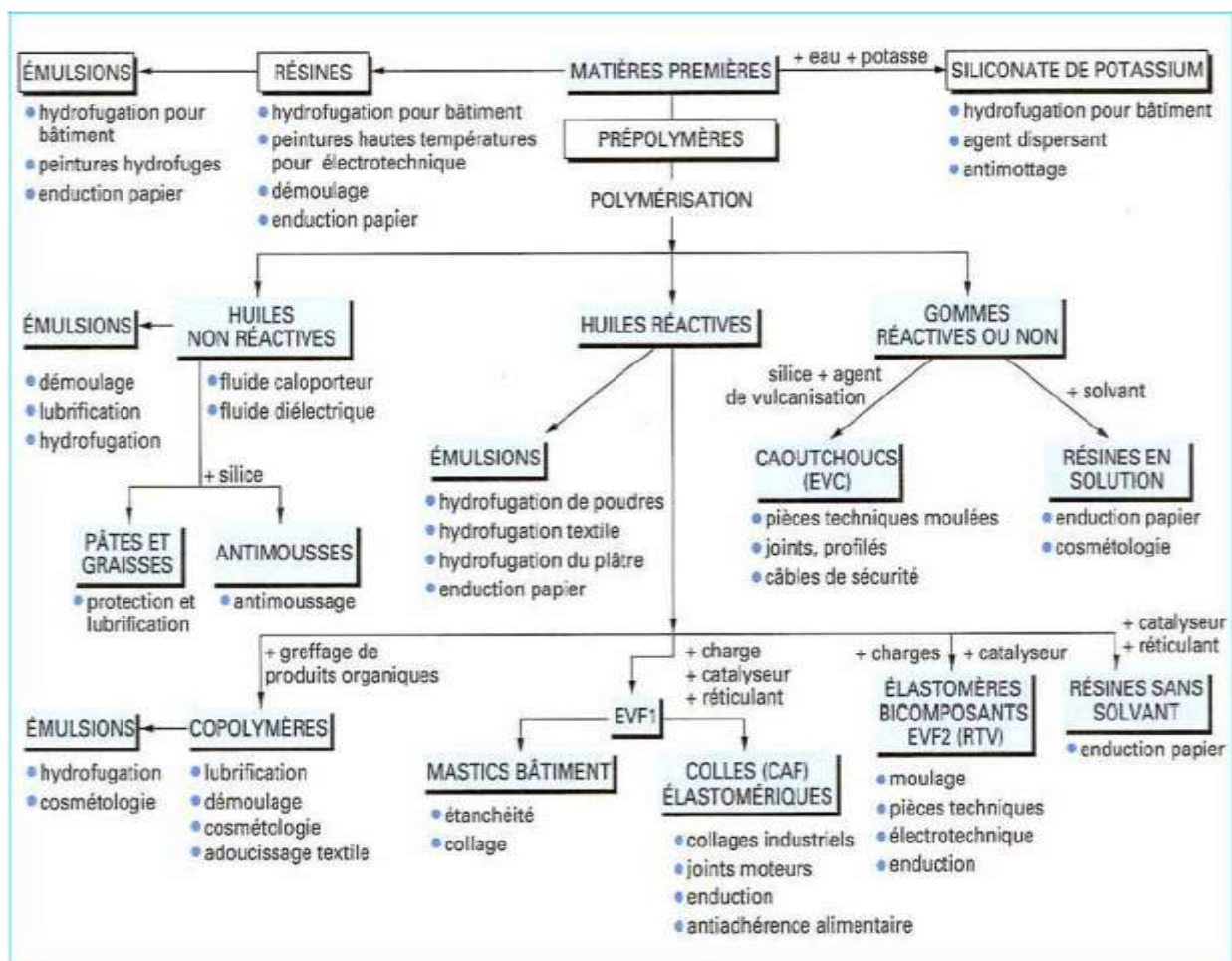


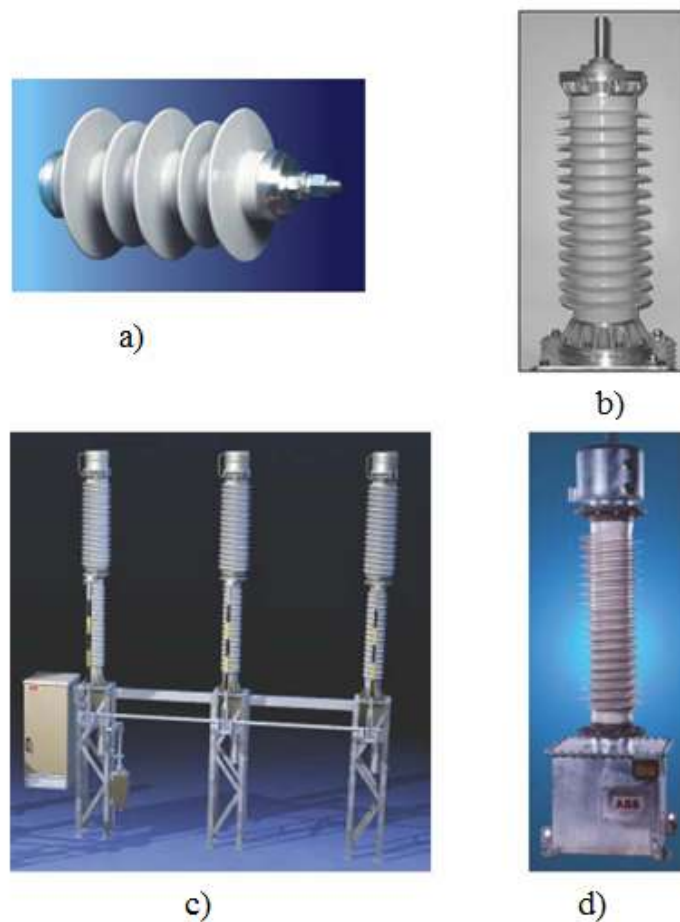
Tableau I.2. Les différents polymères silicones et leurs applications [68]

On peut trouver dans ce tableau l'utilisation de l'élastomère silicone RTV-2 et LSR dans le domaine électrotechnique et plus particulièrement l'isolation électrique. Dans ce secteur d'activité, l'utilisation d'élastomères de type silicone est actuellement envisagée en remplacement de la céramique dans certains matériels électrotechniques subissant de fortes contraintes du champ électrique (isolateurs en particulier).

### I.9.5.1. Isolation surfacique

Grâce à une excellente hydrophobicité à la surface, et à un retour d'hydrophobicité à la suite de décharges couronnes qui occasionnent un comportement hydrophile, du fait de leur faible poids et de leur flexibilité, les élastomères silicones sont largement utilisés dans l'isolation extérieure depuis une dizaine d'années.

La figure I.14 présente quelques exemples d'utilisation de l'élastomère silicone pour l'isolation électrique haute tension. On les trouve dans des isolateurs et des traversées, mais également dans des sectionneurs et des isolateurs de traversée.



**Figure I.14** Exemple d'utilisation de la silicone a) Isolateur silicone b) Traversée avec un revêtement silicone c) Sectionneur avec un revêtement silicone d) Isolateur de traversée

**I.10. Conclusion**

Dans la première partie de ce chapitre nous avons donné quelques rappels sur les polymères. En effet, nous avons donné les définitions des différentes structures permettant de différencier entre un matériau cristallin et les polymères amorphes ou semi-cristallins.

Dans la deuxième partie du chapitre nous avons présenté les vieillissements thermique et électrique et les différents mécanismes du claquage des diélectriques et quelques propriétés des élastomères.

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I**

- [1] Ilona P, Petru N, Sandra S, Christof S, Michael M. Properties of Polymer Composites Used in High-Voltage Applications. *Polymers*, 2016, 8(5): 173. DOI: [10.3390/polym8050173](https://doi.org/10.3390/polym8050173)
- [2] M. B, Johan A, Stanislaw MG. Evaluating resistance of polymeric materials for outdoor applications to corona and ozone. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*. 2010; Vol 17(2): 555–565. DOI: [10.1109/TDEI.2010.5448112](https://doi.org/10.1109/TDEI.2010.5448112)
- [3] T.Tanaka “Aging of polymeric and composite insulating materials. Aspects of interfacial performance inaging”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulating* 9 (5):704-716. DOI: DOI [10.1109/TDEI.2002.1038658](https://doi.org/10.1109/TDEI.2002.1038658)
- [4] P.D. Blackmore, D. Birtwhistle, G.A. Cash and G.A. George, “Condition Assessment of EPDM Composite Insulators Using FTIR Spectroscopy” *IEEE Trans. DEI*, Vol. 5, pp.132-141, 1998. DOI: [10.1109/94.660819](https://doi.org/10.1109/94.660819)
- [5] R. Bartnikas, “Partial discharges – Their Mechanism, Detection and measurement”, *IEEE Trans. Dielectr. Elect. Insul.*, Vol. 9, N° 5, pp. 763-808, 2002. DOI: [10.1109/TDEI.2002.1038663](https://doi.org/10.1109/TDEI.2002.1038663)
- [6] S. Kalachnikov "Electricité" Edition MIR de Moscou 1980.
- [7] J.P.Mercier, W.Kurz, D.Zambelli " Introduction à la science des matériaux" Ed. Presse Polytechniques et universitaires Romandes. Ed.2002.
- [8] J.Verdu " Introduction à l'analyse physico-chimique des polymères".Techniques de l'ingénieur. AM 3 760, V1. 1999.
- [9] Y.Segui "Courants de conduction" Techniques de l'ingénieur, D2301, 2000.
- [10] C. Laurent " Diélectriques solides et charges d'espace" Technique de l'ingénieur D 2305, 2006.

- [11] G.Tardieu "Apport des mesures de luminescence à la compréhension du piégeage et du transport dans les isolants synthétiques". Thèse de doctorat UPS Toulouse 2003.
- [12] M. Nedjar, A.Beroual, M.Bournane "Thermal aging of polyvinyl chloride" Conference: Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2005. DOI:[10.1109/CEIDP.2005.1560671](https://doi.org/10.1109/CEIDP.2005.1560671)
- "Ageing and stabilisation of PVC electrical insulation...a review", Popular Plastics, pp. 3-9, May 1982.
- [13] J. Verdu, "Vieillissement des plastiques", AFNOR Technique, Edition Eyroles, Paris 1984.
- [14] J. Verdu, "Comportement à long terme", Techniques de l'Ingénieur, Publication A3150, 1975.
- [15] B. Fallou, C. Stevens, A.G. Day, "Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants", CIGRE, Groupe 15-05, Septembre 1982.
- [16] J. Verdu, "Vieillissement physique", Techniques de l'Ingénieur, Publication A3150, 1980.
- [17] S. Pelissou, H.St. Onge, M.R. Wertheimer, "Temperature dependence of electrical strength of polyethylene", IEEE, Conference on the Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, (CEIDP), pp. 546-551, 1986.
- [18] J. Verdu, "Vieillissement chimique", Techniques de l'Ingénieur, Publication A3151, 1980.
- [19] A.Marcilla, S. Garcia, J.C. Garcia-Quesada, "Study of the migration of PVC plasticizers", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 71, pp. 457-463, 2004. DOI:[10.1016/S0165-2370\(03\)00131-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00131-1)
- [20] I.Jakubowicz, N. Yarahmadi, T. Gevert, "Effects of accelerated and natural ageing on plastized polyvinyl chloride (PVC)", polymer Degradation and Stability, Vol. 66, pp. 415-421, 1999. DOI:[10.1016/S0141-3910\(99\)00094-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00094-4)
- [21] A.Jiménez, L. Torre, J.M. Kenny, "Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastisols base on low-migration polymeric plasticizers", Polymer Degradation and Stability, Vol. 73, pp. 447-453, 2001.
- [22] A.Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, "Etude des propriétés électriques du polychlorure de vinyle avant et après un vieillissement thermique", Numéro Spécial AJOT Journal, Proceeding of CEA'94, Vol.1, Alger, Mars 1995.

- [23] A.Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés des câbles isolés au PVC", 1ère Conférence Nationale sur la Haute Tension (CNHT), Béjaia, 1995.
- [24] M. Nedjar, "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de H.T", Thèse de Magister, U.T.O, Tizi-Ouzou, Décembre 1991.
- [25] A.Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, "Influence of thermal ageing on the properties of PVC", 2nd Middle east power system conference, MEPCON'92, pp. 124-127, Assiut University, Egypt, 1992.
- [26] X. Buch, "Dégradation thermique et fluage d'un adhésive structural époxyde", Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2000.
- [27] M. Nedjar, A. Boubakeur, A. Bérroual, M. Bournane, "Thermal aging of Polyvinyl Chloride used in electrical insulation", Annales de Chimie, Science des Matériaux, Vol. 28, pp. 97-104, 2003. DOI:[10.1016/S0151-9107\(03\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(03)00109-0)
- [28] A.T. Bulinski, S.S. Bamji, R.J. Densley, "Influence of the oxidation on water treeinitiation and growth in XLPE cables", IEEE, Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 422-426,1989. DOI: [10.1109/ICSD.1989.69233](https://doi.org/10.1109/ICSD.1989.69233)
- [29] S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, "Degradation of pre-aged polymers exposes to simulated recycling: Properties and thermal stability", Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, Issue 6, pp. 1226-1232, June 2006. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.004](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.004)
- [30] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, "Correlation between structure and accelerated artificial ageing of XLPE", European Polymer Journal, Vol.42, Issue 3, pp. 553-562, March 2006. DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2005.09.006](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.09.006)
- [31] A.Rivatton, S. Cambon, J.-L. Gardette, "Radiochemical ageing of ethylene-propylenediene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants", Polymer Degradation and stability, Vol. 91, pp. 136-143, 2005. DOI:[10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.018](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.018)
- [32] L. Deschamps, C. Caillot, M. Pars, J. Perret, "L'utilisation des matériaux synthétiques pour l'isolation des câbles haute tension et très haute tension", R.G.E., Tome 83, N°5, pp. 343-360, Mai 1983.

- [33] F. Oldervoll, E. Ildstad, "Space charge, oxidation and morphology changes in Low Density Polyethylene during high voltage DC ageing", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 477-480, Anaheim, CA USA, April 2-5, 2000. DOI: [10.1109/ELINSL.2000.845552](https://doi.org/10.1109/ELINSL.2000.845552)
- [34] F. Gugumus, "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part1: Experimental kinetics of functional group formation", Polymer Degradation and stability, Vol. 52, pp.131-144, May 1996. DOI:[10.1016/0141-3910\(95\)00229-4](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00229-4)
- [35] S.W. Rowe, *Electrical Ageing of Composites: An Industrial Perspective*, Proceedings International Conference on Solid Dielectrics, pp. 401-406, 8-13 July 2007. Winchester, UK. DOI: [10.1109/ICSD.2007.4290837](https://doi.org/10.1109/ICSD.2007.4290837)
- [36] O. Gallot-Lavallee, Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2004.
- [37] C. Laurent, « Diélectriques solides et charge d'espace », Technique de l'ingénieur D 2305, 2006.
- [38] G. Teyssedre, L. Boudou, « *Polymères et composites pour l'électrotechnique* », Techniques de l'ingénieur, D2335 v1. 2010.
- [39] L.A. Dissado, J.C. Fothergill, "*Electrical degradation and breakdown in polymers*", Peter Peregrinus Ltd, London, 1996.
- [40] Y. Liu, X. Cao, "Electrical tree growth characteristics in XLPE Cable insulation under DC voltage conditions", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 22, No. 6, pp. 3676-3684, December 2015.
- [41] A. Xie, X. Zheng, S. Li, G. Chen, *Investigations of electrical trees in the inner layer of XLPE cable insulation using computer-aided image recording monitoring*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.17, No. 3, pp. 685-693, June 2010.

- [42] D. Fabiani, G. C. Montanari, C. Laurent, G. Teysseire ; P.H. F. Morshuis, R. Bode-ga, L.A. Dissado, A. Campus, U.H. Nilsson, Polymeric HVDC cable design and space charge accumulation. part 1: insulation/semicon interface, IEEE electrical isolation magazin Vol.23, No.6, PP 11-19 Nov-Dec 2007.
- [43] C.Laurent « Contribution à l'étude des mécanismes de la rupture à long terme des polymères » Thèse de Doctorat, Toulouse, 1984
- [44] C.Laurent « La rupture diélectrique dans les polymères », RGE N°10, pp.745-753, Octobre 1985
- [45] P.C.N. Scarpa, D.K. Das-Gupta, "Effects of space charge and dipoles on dielectric relaxation of polyethylene and its ageing in humid environment", IEEE, International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 32-35, Vasteras, Swede, 1998.
- [46] F. Oldervoll, E. Ildstad, "Space charge, oxidation and morphology changes in Low Density Polyethylene during high voltage DC ageing", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 477-480, Anaheim, CA USA, April 2-5, 2000.
- [47] L.A. Dissado, "The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, N° 5, pp. 496-506, October 1997.
- [48] S. Serra, G.C. Montanari, and G. Mazzanti, Theory of inception mechanism and growth of defect-induced damage in polyethylene cable insulation, Journal of Applied Physics, Vol. 98, pp. 034102-034102-15, 2005.
- [49] T. Lebey, Les décharges partielles dans le diagnostic des systèmes électriques, J3eA, Vol. 4, 2005.
- [50] G. Mazzanti, G.C. Montanari, and S. Serra, Aging model of polyethylene based materials for HV cables founded on damage inception and growth from air-filled voids, Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, 5-9 July 2004. Toulouse, France.
- [51] S. Serra, G. C. Montanari, and G. Mazzanti, Theoretical study of inception mechanism and growth of defect-induced damages in XLPE cable, IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2001.

- [52] J. E. Mark and J. Lal, *Elastomers and rubber elasticity*, ACS Sympos. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1982.
- [53] P. Ellis, —The global silicone elastomers market: overview and forecasts, in *Silicone Elastomers*, 2013, pp. 1–6.
- [54] Akbar M, Ullah R, Alam S. Aging of silicone rubber-based composite insulators under multi-stressed conditions: an overview. *Materials Research Express*, 2019, 6(10):102003.
- [55] E. G. Rochow, *An introduction to the chemistry of silicones*. Hoboken: J. Wiley & Sons, Inc., 1946.
- [56] R. Panico, J.C. Richer, and J. Rigaudy, —Noms de classes fonctionnelles des composés organiques, *Techniques de l'Ingénieur*. 1996.
- [57] M. Biron, —Silicones ou siloxanes : Structure et propriétés, in *Techniques de l'ingénieur, Matières thermodurcissables : monographies*, no. n2880. Editions T.I., 2007.
- [58] G. Schorsch, P. Lanteri, and C. Bordes, —Silicones et composés fluorés : des produits aux propriétés d'usage, in *Formulation des Composés Siliconés et Fluorés*, EDP Sciences, 2004.
- [59] F. Krumeich, *Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy*, The Electron Microscopy Site of ETH Zurich. 2012.
- [60] S. J. Clarson, —Silicones and Silicone-Modified Materials: A Concise Overview, in *Synthesis and properties of silicones and silicone-modified materials*, 2003, pp. 1–10.
- [61] J. W. Krumpfer and T. J. McCarthy, *Rediscovering Silicones: Unreactive Silicones React with Inorganic Surfaces*, *Langmuir*, vol. 27, no. 18, pp. 11514–11519, 2011.
- [62] F. De Buyl, *Silicone sealants and structural adhesives*, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 21, no. 5, pp. 411–422, 2001.
- [63] E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer, J. C. Saam, —Silicone Elastomer Developments 1967–1977, in *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 52, no. 3, pp. 437–525, 1979.
- [64] D. R. Paul and J. E. Mark, —Fillers for polysiloxane (silicone) elastomers, *Progress in Polymer Science*, vol. 35, no. 7, pp. 893–901, 2010.

- [65] J.-P. COHEN-Addad, *Polymères: la matière plastique*. Paris: Belin, 2007.
- [66] J. Degroot and C. Macosko, "Aging Phenomena in Silica-Filled Polydimethylsiloxane, *Journal of Colloid and Interface Science*", vol. 217, no. 1, pp. 86–93, 1999.
- [67] B. Allen, M. Bleszynski, M. Kumosa, E. Willis, "Investigation into the effects of environmental stresses on RTV-1 silicone-based caulk materials, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 22 (5) (2015) 2978–2986.
- [68] Carette L., Pouchol J.M., *Silicones*, dans : *Traité plastiques et composites: Techniques de l'ingénieur*, 2001, A3475, pp.1-18.

## **Chapitre II :**

---

# **Décharges électriques dans les gaz**

---

## II.1.Introduction

Les phénomènes de décharge électrique, étudiés pourtant depuis près de deux siècles [1-3], font toujours l'objet de recherche active auprès des scientifiques. On pourrait s'étonner de cet état de fait mais on comprendrait vite que cela n'est dû qu'à la très grande complexité du phénomène et des mécanismes qui le constituent. Cependant de grandes avancées ont été faites ces dernières décennies dans l'amélioration des moyens de diagnostic des premiers instants de la décharge et donc dans l'étude des mécanismes d'initiation [3-5]. Cela a permis d'accroître les connaissances sur le phénomène.

Dans ce chapitre, nous expliquerons quelques théories sur les mécanismes d'initiation d'une décharge électrique dans l'air. Nous traiterons tout d'abord la décharge dans les gaz, nous présenterons en donnant sommairement les théories allant des électrons primaires jusqu'à la décharge couronne.

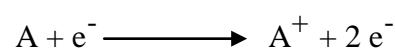
## II.2. Électrons primaires

Il est tout à fait bien connu qu'aucune décharge électrique ne peut s'initier dans l'air sans la présence d'au moins un électron dans le volume de gaz couvrant l'espace inter-électrodes. Ces électrons, présents au tout début de la décharge sont communément appelés électrons germes ou encore électrons primaires. Ils permettent d'initier la première avalanche électronique sans laquelle aucun type de décharge ne peut prendre forme encore moins se maintenir. Ils peuvent être produits par radiation cosmique, par les sources naturelles d'ionisation, par les charges résiduelles issues des décharges précédentes ou encore par détachement des ions négatifs par effet de champ [4].

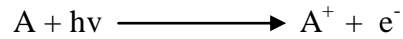
## II.3. Ionisation, recombinaison et attachement électronique

L'existence d'une décharge électrique résulte du passage d'un courant dans le diélectrique gazeux et donc de la possibilité de créer des particules chargées ; essentiellement des électrons ; à partir des atomes ou molécules neutres du gaz [6]. Les principaux mécanismes régissant la génération des porteurs de charge dans les gaz sont: les mécanismes d'ionisation, tendant à augmenter leur densité et les mécanismes de recombinaison et d'attachement, tendant à les réduire.

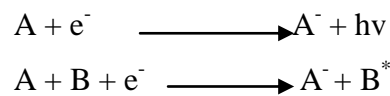
Le procédé principal d'ionisation résulte des impacts d'énergie élevée entre les électrons et les atomes.



Lorsqu'un atome (ou une molécule) a absorbé suffisamment d'énergie pour qu'un de ces électrons s'échappe à l'infinie, on dit que cet atome (ou cette molécule) a été ionisé, son énergie interne s'est accrue de l'énergie d'ionisation.

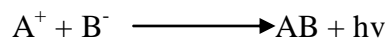


L'attachement électronique est d'autant plus important que la molécule présente une plus grande affinité électronique. Le processus d'attachement des électrons est le suivant :



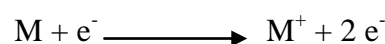
$B^*$  : atome excité par l'énergie libérée lors de l'attachement de l'électron avec l'atome A

La recombinaison a été beaucoup moins étudiée que son processus inverse, l'ionisation. Cependant elle reste d'une importance fondamentale pour la bonne compréhension des mécanismes de développement de la décharge et tout particulièrement pour ceux de sa phase d'extinction [3]. La recombinaison est la neutralisation d'un ion positif par capture d'un électron ou d'ion négatif suivant le schéma ci-dessous.



#### II.4. Décharge de Townsend et critère d'auto-entretien de la décharge

L'énergie cinétique d'un électron détermine sa capacité à exciter ou à dissocier les molécules du gaz plasmagène. L'énergie acquise par un électron placé entre deux électrodes dépend de son libre parcours moyen et du champ électrique auquel il est soumis ( $E=V/d$  dans le cas d'un champ uniforme,  $V$  étant la différence de potentiels appliquée entre les deux électrodes tandis que  $d$  représente la distance inter électrodes). L'obtention d'un nombre d'électrons suffisant pour exciter le gaz de façon significative exige un mécanisme de multiplication. Si l'énergie d'un électron est supérieure à l'énergie d'ionisation d'une molécule  $M$ , alors un choc inélastique est susceptible de libérer un électron, ce que traduit l'expression suivante :



Les deux électrons (un existant et l'autre obtenu par ionisation) sont alors accélérés par le champ électrique et peuvent à leur tour ioniser de nouvelles molécules. Townsend a proposé en 1914 d'introduire d'un coefficient d'ionisation  $\alpha$  (appelé premier coefficient de Townsend) pour traduire mathématiquement ce phénomène d'ionisation [7]. Ce coefficient dépend du champ réduit  $E/N$  (avec  $N$  désignant la densité du gaz) et son inverse  $1/\alpha$  représente le libre parcours moyen d'un électron entre deux collisions ionisantes. L'apparition d'un électron primaire au niveau de la cathode se traduit par l'arrivée de  $e^{\alpha d}$  électrons au niveau de l'anode. Ce processus est appelé "avalanche électronique". La relation de Townsend s'écrit alors :

$$I = I_0 \cdot e^{\alpha d}$$

avec  $I$  : courant (A)

$I_0$  : courant initial dû aux électrons primaires (A)

$d$  : distance inter-électrode (m)

$\alpha$  : premier coefficient de Townsend ( $m^{-1}$ )

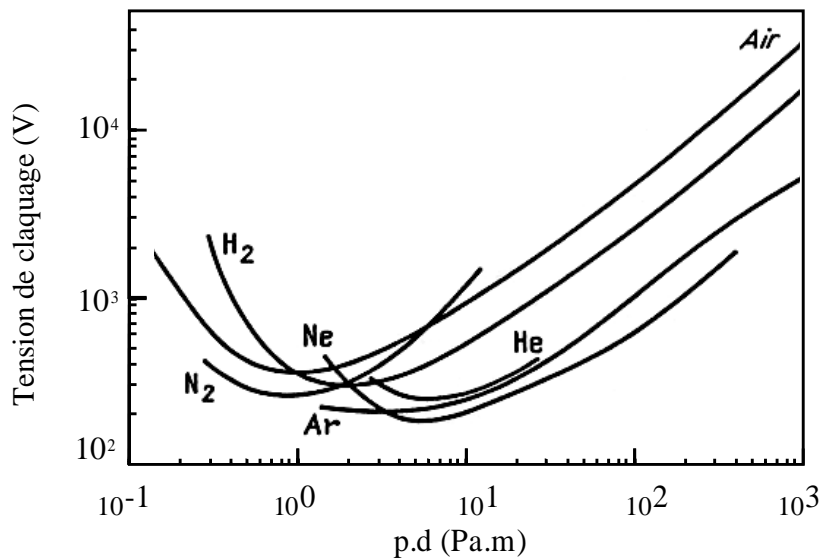
La probabilité de produire des électrons secondaires se traduit par l'introduction d'un second coefficient de Townsend  $\gamma$ . Le critère d'auto-entretien de la décharge (nombre adimensionnel) s'écrit alors :

$$\gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1) = 1$$

C'est le critère de Townsend

## II.5. Loi de Paschen

La tension d'alimentation minimale pour déclencher la décharge est appelée tension de claquage. Il existe une relation qui lie la valeur de cette tension de claquage à la pression du gaz et de la distance inter-électrode : la loi de Paschen. Cette loi est habituellement représentée par la courbe caractéristique  $U_c = f(p, d)$ , (figure II.1) où  $p$  est la pression et  $d$  la distance inter-électrode, et dépend de la nature du gaz introduit.



**Figure II.1 :** Tension de claquage pour différents gaz en fonction du produit p.d [8].

Nous pouvons constater que pour un gaz à pression atmosphérique les courbes passent par un minimum pour une distance inter-électrode d'environ 10  $\mu\text{m}$  ( $p.d = 0,5$  à 5 environ). Cela signifie que, pour la production de décharges à pression atmosphérique dans des conditions d'utilisation usuelles ( $d \geq 1$  mm), la tension de claquage est une fonction croissante de la distance inter-électrodes.

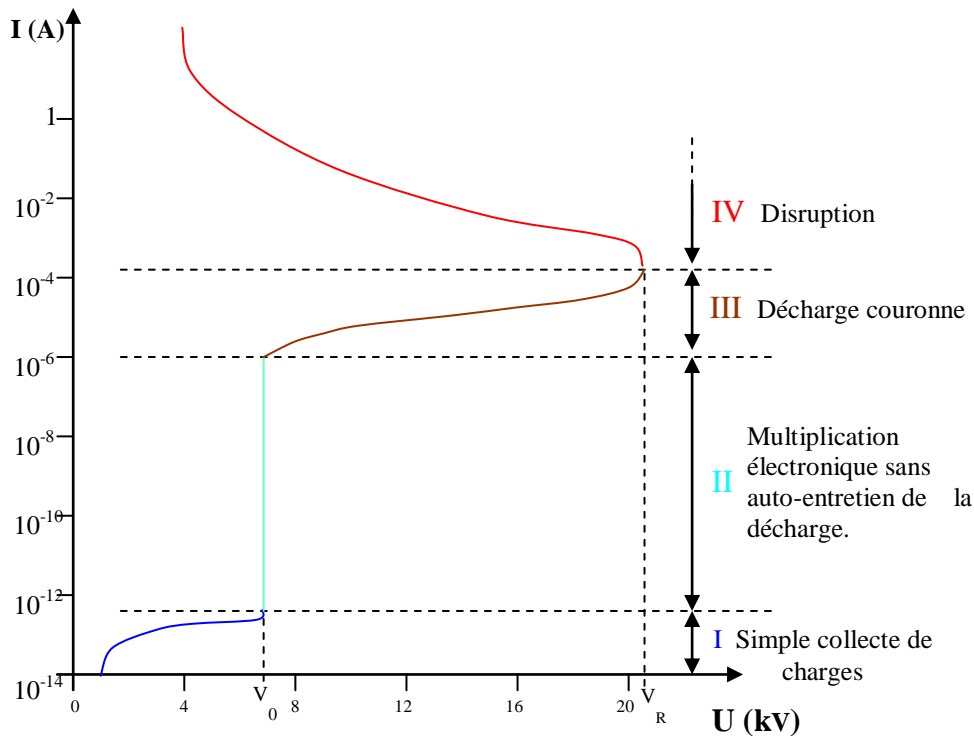
## II.6. Les plasmas

Les plasmas sont désignés comme étant le quatrième état de la matière faisant suite dans l'échelle des températures aux trois états classiques : solide, liquide et gaz. Le terme de «plasma» (du grec « matière informe ») a été introduit la première fois en 1923 par les physiciens américains I. Langmuir et L. Tonks pour désigner, dans les tubes à décharge, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre.

Ainsi, un plasma est défini comme étant analogue à un gaz mais constitué de particules chargées, d'ions et d'électrons tel que cet ensemble soit globalement électriquement neutre.

## II.7. Caractéristique courant-tension et régimes de décharge

La caractérisation courant-tension de la décharge couronne est obtenue en faisant croître la tension appliquée à l'intervalle gazeux. Différents régimes de décharge sont alors parcourus (Figure II.2).



**Figure.II.2:** Caractéristique courant-tension d'un décharge couronne dans l'air à pression atmosphérique (configuration pointe-plan, distance interélectrode : 13 mm) [9].

Le premier régime (I) : le courant est très faible ( $I \leq 10^{-12}$  A/cm<sup>-2</sup>), dû à la présence d'ions issus de la radioactivité naturelle ou rayonnement cosmique. Dans ce cas, le champ électrique est trop faible pour assurer l'avalanche électronique.

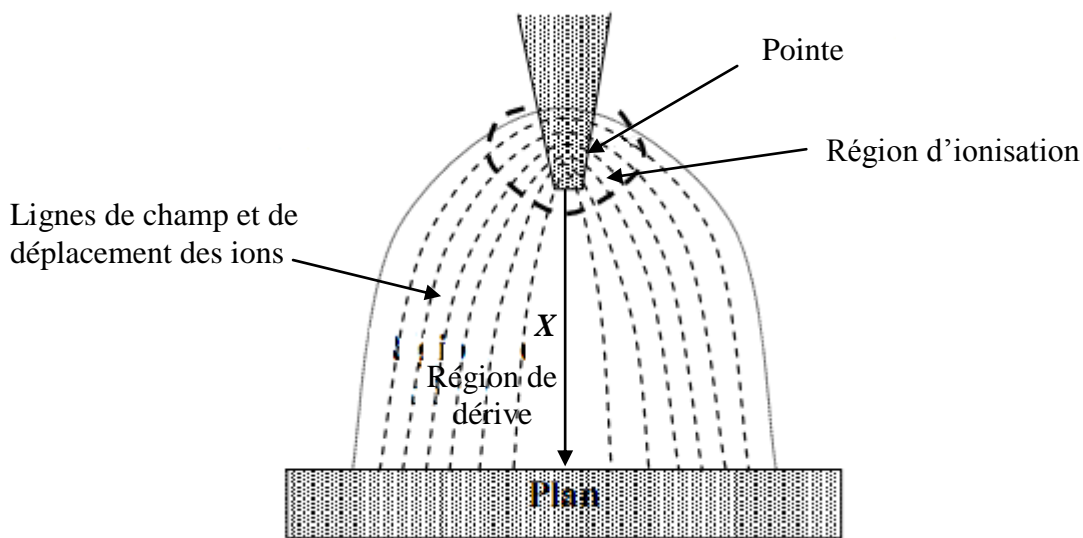
Le second régime (II), qui se produit à partir d'une tension seuil  $V_0$ , traduit le déclenchement de l'avalanche électronique de Townsend mais ne répond pas encore au critère d'auto-entretien de la décharge. La décharge est qualifiée de non-autonome car elle dépend de processus d'ionisation externes pour donner naissance aux électrons germes. Pour ce régime, le courant augmente très fortement pour une très faible variation de la tension appliquée.

Pour le troisième régime (III) : ici la décharge ne s'éteint plus car la condition d'auto-entretien est atteinte. La composante continue d'augmenter avec la tension. Le quatrième régime (IV) : les courants de décharges deviennent très importants car toute l'énergie passe par un même canal préférentiel dans l'espace inter-électrodes. C'est le régime des décharges disruptives tel que les arcs électriques.

## I.8. La décharge couronne

### I.8.1. Mécanisme de décharge couronne

La décharge couronne représente l'ensemble des phénomènes liés à l'apparition d'une conductivité dans un gaz au voisinage d'un conducteur de faible rayon de courbure, les électrodes étant soumises à une différence de potentiels élevée. La décharge est classiquement établie entre une électrode active et une électrode mise à la terre. L'électrode active est une pointe (ou un fil de petit diamètre) à laquelle on va appliquer un haut potentiel électrique tandis que l'électrode passive est une plaque ou une grille (Figure. II.3). On obtient alors une décharge couronne volumique. [10].



**Figure.II.3.** Configuration pointe-plan [10].

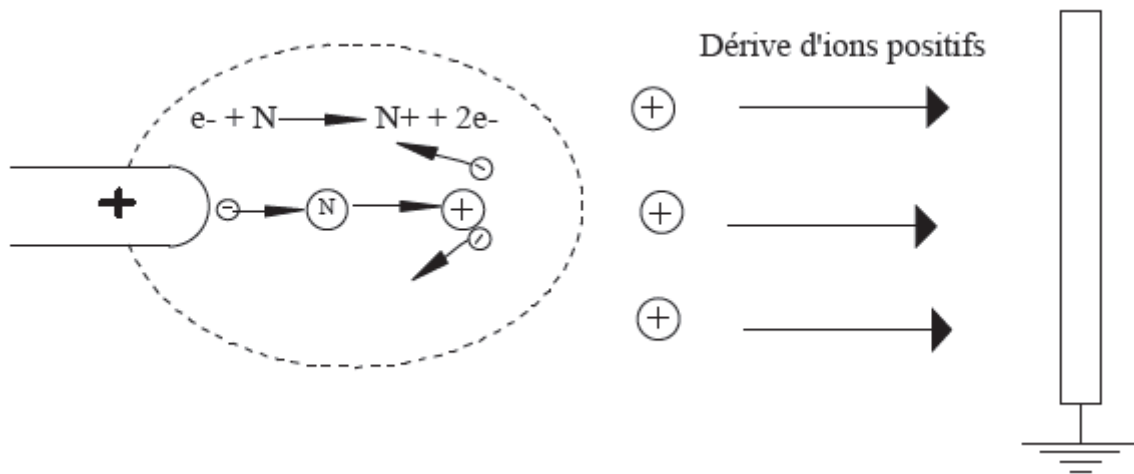
La dissymétrie des électrodes conduit à un champ électrique non uniforme (divergent) dans l'espace inter électrodes. En l'absence de charge d'espace, l'expression du champ électrique  $E(x)$  en fonction du potentiel appliqué à la pointe le long de l'axe de symétrie  $x$ :

$$E(x) = \frac{V}{(x + r/2) \ln \left[ \frac{2d + r}{r} \right]}$$

Avec  $V$  le potentiel,  $d$  la distance inter-électrodes,  $r$  le rayon de courbure de la pointe et  $x$  l'abscisse du point considéré par rapport à l'extrémité de la pointe prise comme origine.

### II.8.2. Cas d'une pointe positive

La décharge couronne positive est celle qui se produit quand la pointe est portée à un potentiel positif et la plaque à la terre. Dans ce cas, dans la zone de champ intense autour de la pointe, des électrons sont produits par photo-ionisation et sont accélérés vers l'anode (la pointe). Autour de celle-ci, se développe alors une région de forte ionisation : zone en pointillé sur la Figure II.4 [10].

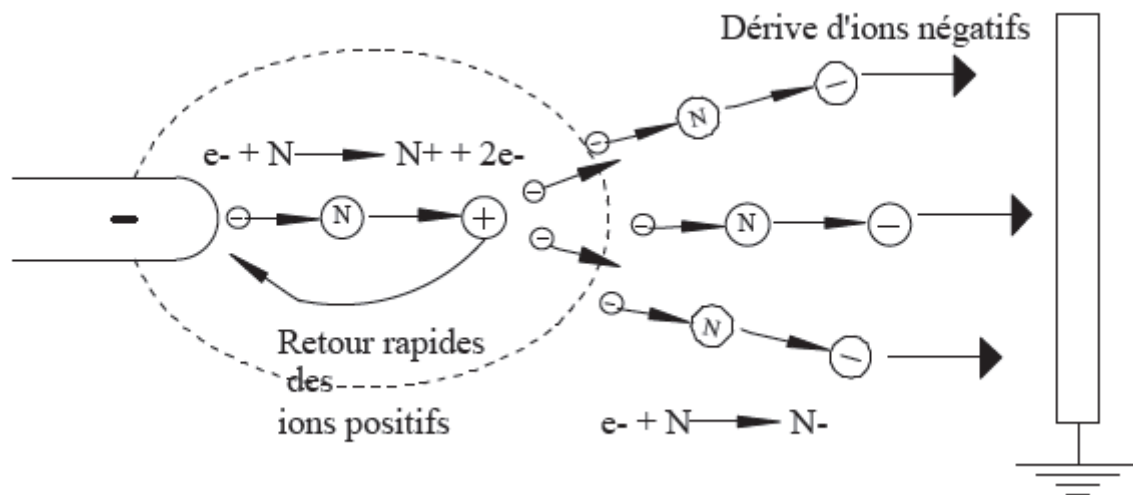


**Figure.II.4.** Descriptif de la décharge couronne positive [10].

### II.8.3. Cas d'une pointe négative

Dans le cas où la pointe est portée à un potentiel négatif, il y a toujours création d'électrons par photo-ionisation et apparition de la zone d'ionisation autour de la pointe. Goldman et Sigmond [11] expliquent que les ions positifs alors créés reviennent rapidement à la cathode (Figure II.5). Des électrons sont extraits de la cathode par choc, chaque électron ainsi libéré produit une nouvelle avalanche qui s'en dégage. Ces avalanches ont une extension limitée. D'une part, le champ décroît rapidement dès qu'on s'éloigne de la pointe vers le plan collecteur. D'autre part, les avalanches qui se développent laissent derrière elles les ions positifs moins mobiles qui font écran entre les électrons et la pointe. Cette deuxième cause d'affaiblissement du champ vient renforcer la première

Un nuage d'ions positifs est formé par les avalanches d'électrons. Quand le nuage positif est développé de manière suffisante, les avalanches arrêtent de se produire parce que le champ est très affaibli au-delà. Les ions positifs sont attirés par la pointe, donc ils sont neutralisés par la pointe si bien que la zone positive dont nous avons vu la formation disparaît [12].



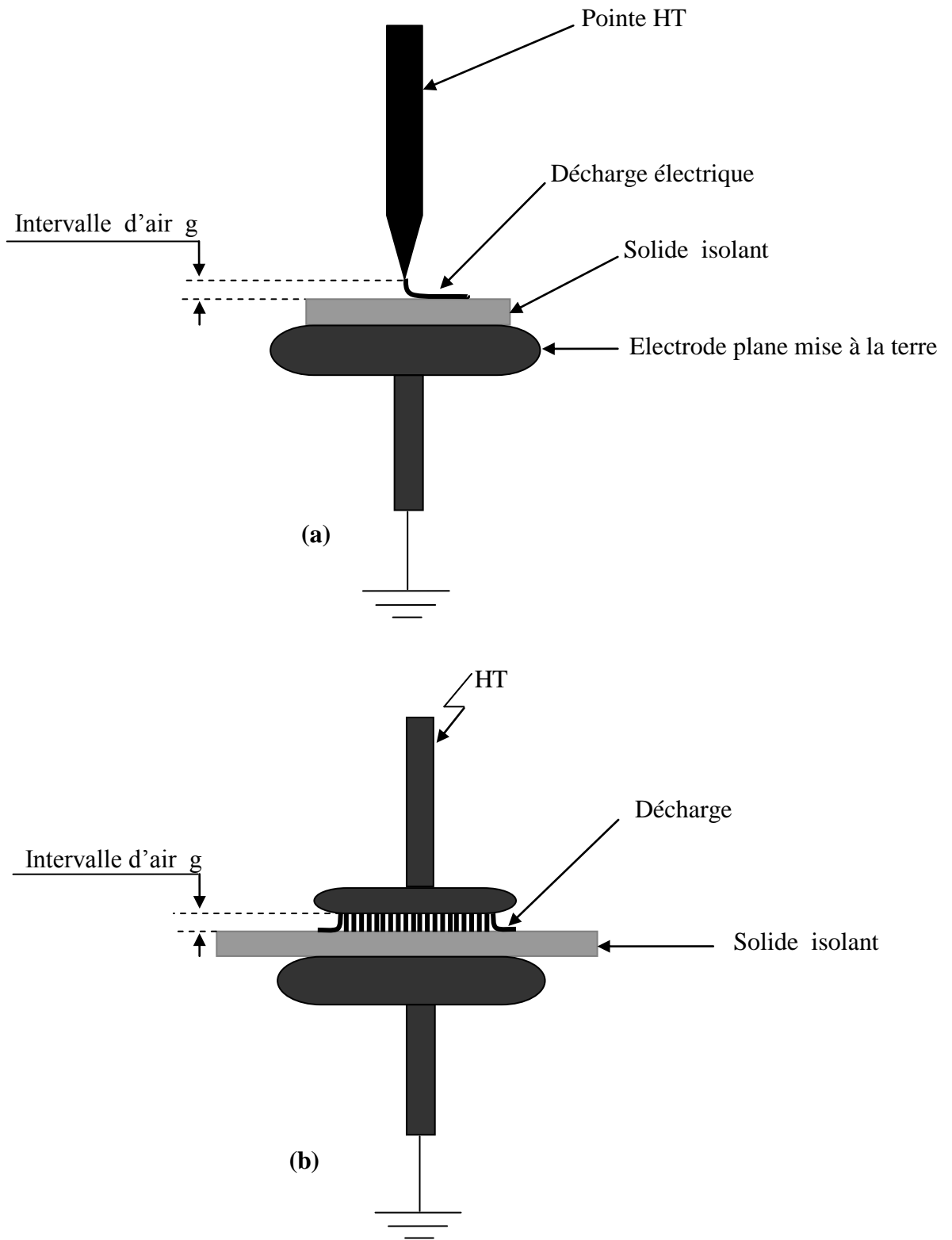
**Figure.II.5.** Descriptif de la décharge couronne négative [10]

L'effet d'écran disparaît quand tous les ions positifs ont été captés par la pointe ; on a, à nouveau le champ initial et le phénomène recommence. Il a donc une allure cyclique, la durée du cycle étant égale au temps mis par la couche positive pour être balayée par la pointe [10].

## II.9. Décharges électriques de surface

La décharge électrique de surface désigne une décharge qui se produit en contact avec la surface d'un diélectrique solide placé dans un fluide isolant. On peut distinguer deux catégories de décharges se produisant à la surface d'un solide isolant :

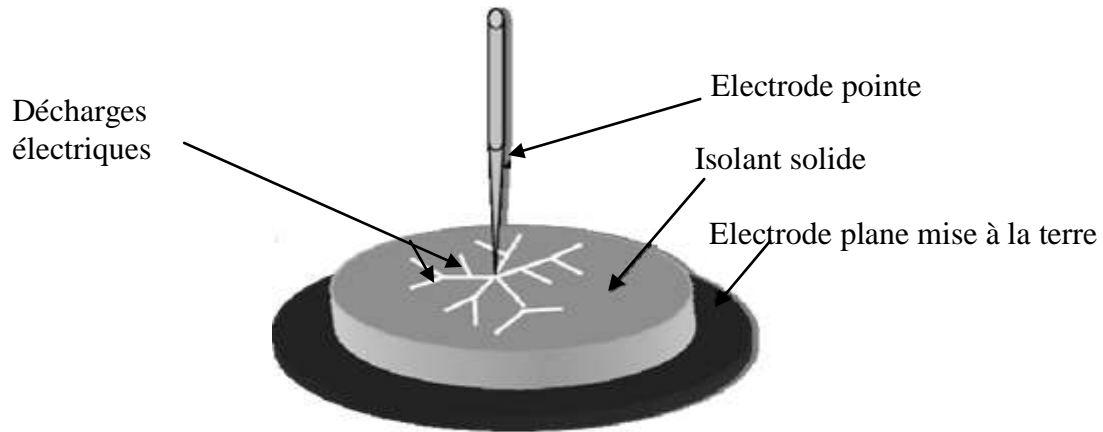
- Les décharges à barrière diélectrique (DBD) (figure II.6) où les isolants gazeux et solide sont généralement en série entre les deux électrodes, la décharge se développe d'abord dans le volume du gaz avant qu'elle ne se propage sur la surface du solide.



**Figure II.6 :** Décharge à barrière diélectrique [13]

- a) Système pointe-plan
- b) Système plan-plan

Les décharges glissantes où les deux électrodes sont en contact avec la surface du diélectrique solide. La décharge électrique prend naissance et se développe dans le gaz en restant en contact avec la surface du solide isolant sur laquelle elle se propage (figure II.7).



**Figure II.7.** Système à décharges glissantes [13]

### II.9.1. Décharges glissantes aux interfaces air/solide

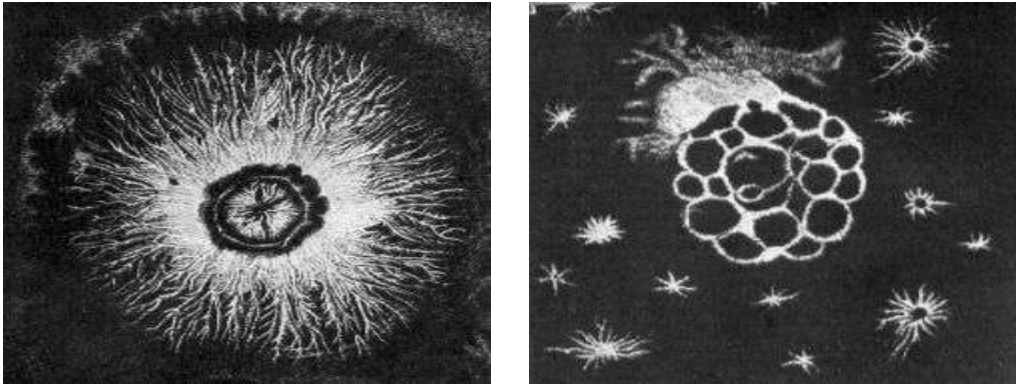
Lorsque l'épaisseur du solide est assez grande pour empêcher une perforation en volume ou lorsque ce dernier est utilisé comme barrière dans un intervalle d'air, des décharges peuvent se propager sur la surface du diélectrique solide et le contourner. En se propageant, ces décharges peuvent creuser la surface du solide et laisser des traces telles des canaux ramifiés de faible diamètre appelées dans la forme globale " figures de Lichtenberg ". Ces figures prennent toujours naissance du côté de l'électrode acérée [12].

### II.9.2. Caractérisation optique des décharges glissantes

Les décharges surfaciques ont été découvertes en 1977 [14], quand Lichtenberg découvre par le fait du hasard, la formation de petites figures de poudre sur une surface chargée d'électricité (figure II.8). Ces figures dites de Lichtenberg sont appelées aussi figures de poudre. Elles ont suscité un grand intérêt chez beaucoup de physiciens, non seulement parce que leurs formes diverses offrent l'un des plus beaux spectacles de la nature, mais aussi parce qu'elles ont initié la découverte des décharges électriques et qu'elles sont susceptibles de présenter une dimension fractale.

Pedersen [15] a été le premier à avoir étudié les figures dites de Lichtenberg où des photographies ont été utilisées pour l'étude des surtensions dans les lignes de transmission

isolées au gaz. Merrill et Von Hippel [16] ont proposé une interprétation physique de leur mécanisme de formation, basée sur les théories modernes des décharges dans les gaz. Puis, cette technique a été utilisée par de nombreux chercheurs pour caractériser les décharges surfaciques (ou glissantes). Plusieurs tentatives d'explication du phénomène de ces décharges ont également été proposées [17,18].

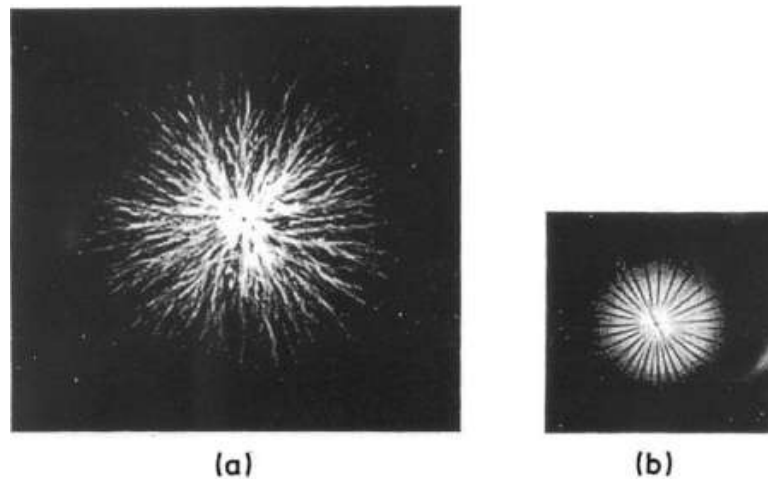


**Figure II.8.** Figures originales de Lichtenberg [18].

Plusieurs auteurs ont utilisé par la suite les techniques photographiques pour la caractérisation des décharges [19]. L'une des techniques consiste à placer du papier photographique sur un échantillon isolant immergé dans un liquide diélectrique, et de développer le contenu en utilisant des techniques photographiques ordinaires, après une exposition à une décharge électrique. La technique de figures de poudre et du papier photographique sont des méthodes d'observation statiques, puisqu'elles ne permettent pas d'observer l'évolution temporelle des décharges glissantes. Néanmoins, elles restent toujours d'actualité parce qu'elles procurent beaucoup d'informations utiles à la caractérisation des décharges et ont largement contribué à la compréhension du phénomène.

Avec le développement des techniques de mesure et notamment l'amélioration de la résolution spatiale et temporelle des mesures optiques, l'étude des décharges glissantes a beaucoup progressé durant les trois dernières décennies. La technique d'ombroscopie est la plus utilisée [20-23] (figure II.9).

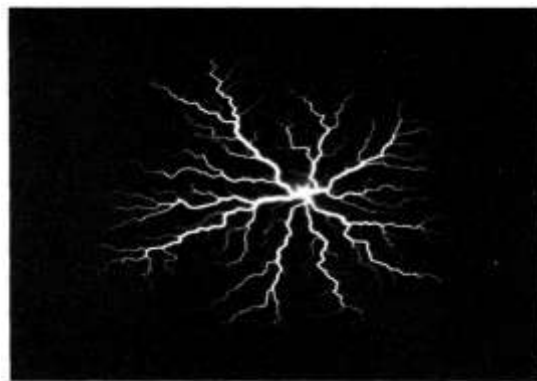
Elle consiste à éclairer la cellule d'essais par un faisceau lumineux puissant de courte durée (d'environ 1 $\mu$ s) pendant la propagation de la décharge. Les branches de celle-ci, qui ont un indice de réfraction différent de celui du liquide, vont alors dévier la lumière dans toutes les directions. En plaçant une caméra vidéo juste en dehors du faisceau lumineux on obtient une image par diffraction.



**Figure. II.9.** Figure de décharges surfaciques obtenues avec les techniques des plaques Photographique [18]

Hakim *et al* [24] ont été les premiers à expérimenter cette technique. Ils ont réalisé une source lumineuse par la décharge d'un condensateur préalablement chargé, dans un intervalle d'air. Le temps d'exposition correspond alors au temps effectif de la durée du flash (éclair) produit par le condensateur ( $\approx 1 \mu\text{s}$ ). Leur tentative d'utiliser le même intervalle d'air pour produire une succession de flashes lumineux a échoué lorsqu'ils ont constaté qu'il était impossible de réduire le temps entre deux flashes successifs à moins de  $50 \mu\text{s}$ . Par la suite, Farazmand [25] a amélioré le système optique et obtenu des images améliorées des décharges négatives dans l'hexane liquide.

D'autres techniques plus ou moins récentes permettent d'observer des décharges surfaciques sur un matériau solide en présence de gaz sous pression. La figure II.10 donne un exemple de décharge surfacique obtenue dans le  $\text{SF}_6$  à  $0,3 \text{ MPa}$  sur un échantillon en verre de  $2 \text{ mm}$  d'épaisseur. [18]

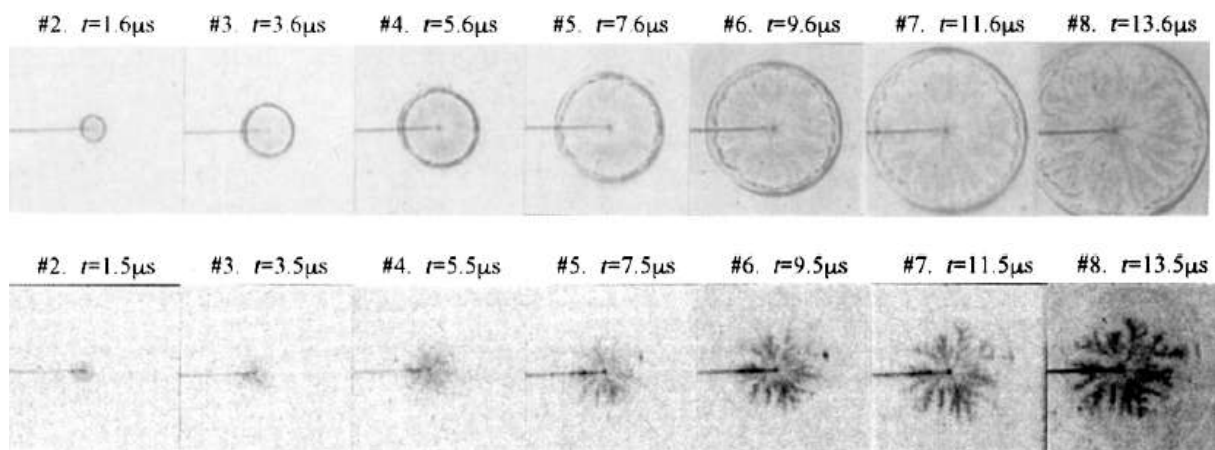


**Figure.II.10** Figure de Lichtenberg observée sur une interface verre/ $\text{SF}_6$  pour une impulsion de tension de  $30 \text{ kV} \times 1 \mu\text{s}$  sous une pression de  $0,3 \text{ MPa}$  [26]

Le développement de la décharge peut être également suivi si le phénomène lui-même émet de

la lumière, ce qui est le plus souvent le cas. La luminosité du phénomène étant généralement très faible et sa vitesse très grande ( $> 1 \text{ km/s}$ ), on emploie un tube amplificateur de brillance couplé par fibre optique à une caméra vidéo CCD qui délivre une image permanente ou instantanée (exposition : quelques nanosecondes) [27]. On utilise également des caméras à balayage de fente (streak cameras) qui permettent de suivre en permanence le phénomène avec une très grande vitesse de balayage ( $1 \text{ cm/ns}$ ).

L'utilisation de cette technique facilite l'observation de l'évolution temporelle des décharges glissantes et le comportement dynamique de ses branches (figure II.11). Cependant, dans le cas des décharges glissantes, son utilisation est limitée aux décharges se propageant sur des matériaux solides transparents. Ce qui réduit considérablement le champ des investigations. Par ailleurs, il existe toujours un compromis entre la résolution temporelle et spatiale des enregistrements optiques. Ainsi, les images obtenues par ombroscopie sont difficilement exploitables pour la caractérisation morphologique des décharges glissantes.



**Figure. II.11.** Evolution temporelle des décharges glissantes obtenue par ombroscopie en polarité positive et négative [28].

### II.9.3. Les lois de Toepler

Nous examinerons les lois empiriques qui régissent la propagation radiale des figures de décharges glissantes telles que les a formulées M. Toepler [28]. Lors de son étude, Toepler utilise deux électrodes (pointe-plane), séparées par une plaque de verre d'épaisseur ( $e$ ), de permittivité relative  $\epsilon_r$ . La pointe est alimentée par la décharge d'un condensateur à travers un éclateur. La durée du front de l'onde de tension est contrôlée par une résistance  $R$  disposée dans le circuit électrique.

En faisant varier très rapidement la tension appliquée à la pointe ( $\frac{dV}{dt} = 10^8 \text{ kV/s}$ ), il découvre l'existence de deux catégories d'étincelles distinctes :

- La première catégorie dite « gerbes polaires ». Les étincelles sont matérialisées par leur luminosité diffuse, à symétrie circulaire autour du pôle que constitue l'électrode pointue. En analysant ces gerbes polaires, il a remarqué que leur extension radiale est proportionnelle à la tension impulsionnelle  $V$  appliquée à l'électrode. D'où sa première loi :
  - En polarité positive :  $\frac{V}{r} = 5,5 \text{ kV/cm}$
  - En polarité négative :  $\frac{V}{r} = 11,5 \text{ kV/cm}$

L'extension radiale de ces gerbes polaires est indépendante de l'épaisseur du diélectrique.

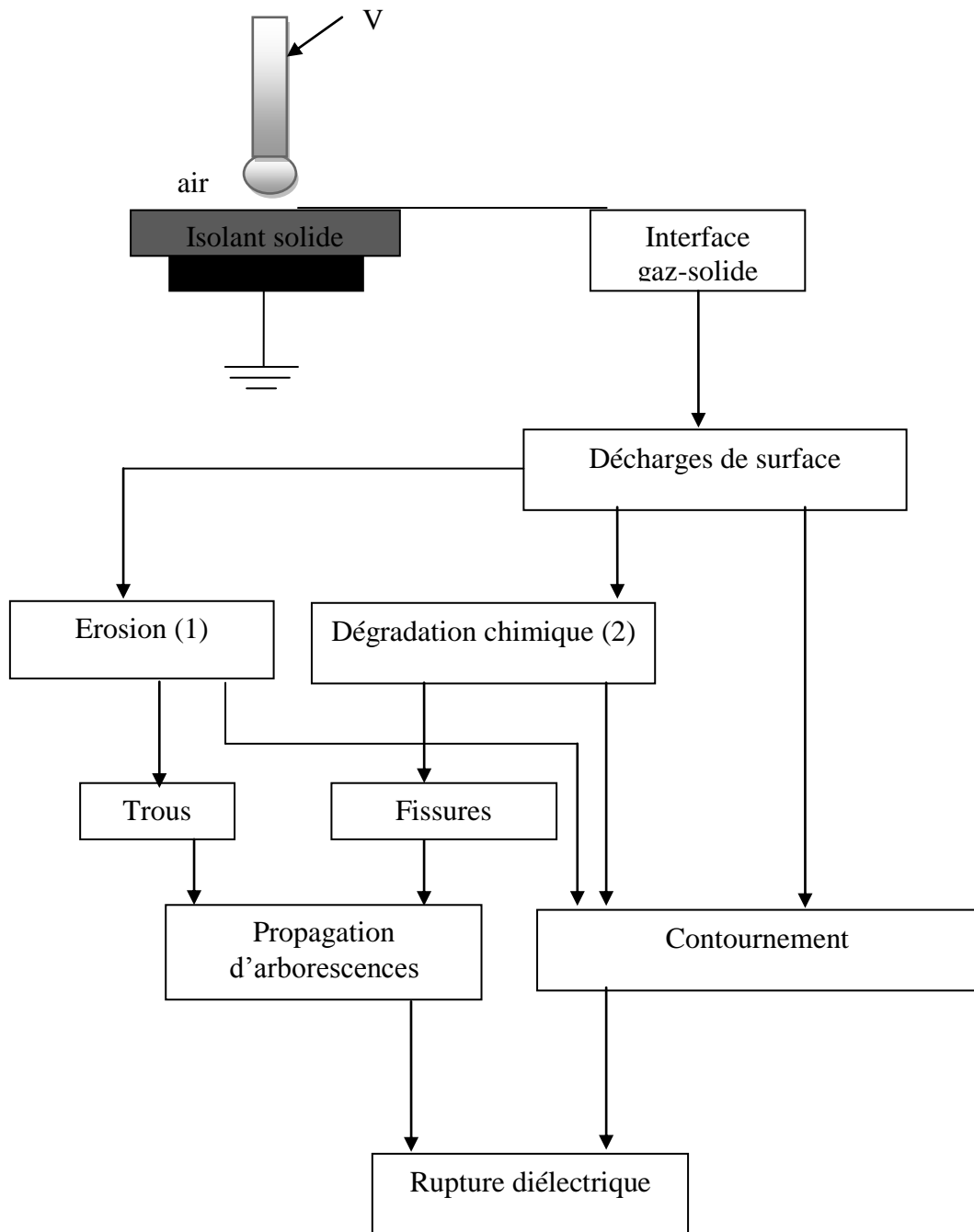
- Il appela les étincelles de la deuxième catégorie « gerbes glissantes ». Elles apparaissent lorsque la tension appliquée sur l'électrode pointe dépasse un seuil critique  $V_s$  qui est fonction de l'épaisseur et de la permittivité diélectrique de la plaque isolante. La valeur absolue de la tension  $V_s$  est une fonction de la capacité surfacique du matériau diélectrique et suit une loi de la forme :

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{V_s^2}{e} = \text{Cste}$$

Qui est la deuxième loi de Toepler.

#### II.9.4. Processus de rupture diélectrique de l'isolation par décharges de surface

A partir du diagramme donné par Mason [29], nous donnons le diagramme de la (Figure. II.12) pour expliquer la rupture diélectrique d'une isolation air-solide exposée à des décharges couronne. Le temps nécessaire à cette rupture dépend de la fréquence, et de l'amplitude de la tension appliquée, des conditions ambiantes et des éventuelles contraintes mécaniques auxquelles l'isolation est soumise.



**Figure. II.12.** Diagramme de rupture par décharges de surface [13]

- (1) Erosion de la surface par bombardement par les ions de la décharge. La surface devient rugueuse, elle peut se couvrir d'humidité par adsorption de molécules d'eau. Des courants superficiels peuvent alors se développer, accélérer l'érosion et réduire l'hydrophobicité de la surface. On rentre ainsi dans un cercle vicieux qui conduira à une rupture par contournement. Sous le bombardement des ions, des trous peuvent aussi se former et se développer en arborescence qui va provoquer une rupture diélectrique.

(2) Interaction des espèces (électrons énergétiques, ions, ozone) produites dans la décharge avec les molécules de la surface du solide isolant (C-H, C-H<sub>2</sub>, C-O-CH<sub>3</sub>,...). Cette interaction provoquera les processus suivants :

- Rupture des liaisons C-C, C-O-CH<sub>3</sub>. La rupture de la chaîne principale par cassure de la liaison C-C constitue une dégradation du matériau et la formation de produits de décomposition qui se déposeront à la surface du solide.
- Oxydation de la surface du polymère par attachement de l'oxygène activé dans la décharge avec les atomes de carbone pour former des groupements carbonyles C=O [13,30].

Tous ces processus transformeront les propriétés physico-chimiques de la surface du solide isolant qui se dégradera à long terme [13,31]. Généralement deux ou plusieurs phénomènes peuvent se produire simultanément ou successivement pour conduire à une rupture diélectrique.

## II.10. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté de manière bibliographique la décharge électrique dans les gaz, les phénomènes qui lui sont associés, la décharge couronne, ainsi que la décharge de surface. Malgré les grandes avancées faites sur la décharge électrique dans le gaz, le phénomène reste assez complexe. Ceci est dû à plusieurs facteurs (la nature et la pression du gaz, le type de tension appliquée, la forme des électrodes) dont dépendent l'initiation et le développement des décharges.

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II**

- [1] R.S. Nema and F. Zahra « Study of corona Pulses in Air-Solid Interface » IEEE Conference Record of International Symposium on Electrical Insulation, pp.407-410, Virginia, USA, 1998. DOI: [10.1109/ELINSL.1998.694820](https://doi.org/10.1109/ELINSL.1998.694820)
- [2] C.Y. Kim, J. Evans and D.A.I. Goring, « Corona-Induced Autohesion of Polyethylene », J. Appl. Polym. Sci. N°15, pp.1365-1375, 1971
- [3] S. Vacquié, "L'arc Électrique", CNRS Éditions et Eyrolles, France, 2000.
- [4] E. M. Van Veldhuizen and W. R. Rutgers, "Corona Discharges: Fundamentals and diagnostics", Faculty of Applied Physics, Private Communication, Eindhoven university, 2001..
- [5] S. Y. Li, K. D. Srivastava and G. D. Theophilus, "Nanosecond Streak Photography of Discharges on Spacer Surface in Gases", IEEE Transactions on Electrical Insulations Magazine, Vol. 2, N°1, pp. 114- 120, 1995. DOI: [10.1109/94.368686](https://doi.org/10.1109/94.368686)
- [6] L. B. Loeb, "Electrical Coronas, Their Basic Physical Mechanisms", University of California Press, United States, 1965
- [7] L. N. Allen and P. N. Mikropoulos, "Surface Profile Effect on Streamer Propagation and Breakdown in air", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulations, pp. 812-817. 2001. DOI: [10.1109/94.959708](https://doi.org/10.1109/94.959708)
- [8] G. Le Roy, C. Gary, B. Hutzler, J. Lalot and C. Dubanton, "Les propriétés diélectriques de l'air et les très hautes tensions", Editions Eyrolles, Paris, 1984.
- [9] J.S. Townsend "Electricity in gases", Oxford, Clarendon Press 1914.
- [10] Raizer, Yu.P. (1991) Gas Discharge Physics. Springer-Verlag, Berlin.
- [11] Y. Miyoski, T. Hosokawa and O. Sakai, « Point-to-plan discharge phenomena in air in negative polarity », Nagoya institute of Technology, Bulletin, 1964.
- [12] B. Khaddour, " Modélisation du champ électrique modifié par la charge d'espace injectée", Thèse de doctorat de l'INPG (Institut National Polytechnique de Grenoble), 2006.
- [13] E. Belhiteche « Etude de la dégradation d'un solide isolant soumis à une décharge électrique de surface » Mémoire de Magister, UMMTO, 2012.
- [14] Lichtenberg G.C.: Novi Comm. Soc. Reg. Sci. Gott. Vol. 8. p. 168, 1977.

- [15] P. O. Pedersen, "Danske Vidensk Selkab," vol. Part I (1919), Part II (1922), Part III (1929).
- [16] F. H. Merrill and A. v. Hippel, "The atomphysical interpretation of Lichtenberg figures and their application to the study of gasdischarge phenomena," J. of Phys. D: Appl. Phys., Vol. 10, p. 873, 1939. <https://doi.org/10.1063/1.1707274>.
- [17] Y. Kashiwagi and H. Itoh, "Synchronization of positive surface streamers triggered by vacuum ultraviolet in atmosphere," J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 39, pp. 113–118, 2006. DOI 10.1088/0022-3727/39/1/017.
- [18] M. L. Coulibaly «Caractéristiques des décharges électriques se propageant aux interfaces solide / gaz -relation entre matériaux et dimension fractale » Thèse de Doctorat, école centrale de Lyon, 2009.
- [19] G. M. Sommerman, C. J. Bute and E. L. C. Larson, "impulse ionization in liquid dielectrics," AIEE Trans., Vol. 73, pp. 147-159, 1954.
- [20] Y. Nakao, M. Naruse, Y. Suzuki, H. Itoh, Y. Sakai, and H. Tagashira, "Influence of insulating barrier on the creepage discharge in transformer oil," IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical insulation, vol. 4, pp. 775-779, 1997. DOI: [10.1109/94.654703](https://doi.org/10.1109/94.654703).
- [21] A. Beroual and R. Tobazeon, "Prebreakdown phenomena in liquid and solid cyclohexane with pointplane electrodes subjected to voltage steps," J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 22, pp. 1568-1569, 1989. DOI 10.1088/0022-3727/22/10/028.
- [22] R. Hanaoka, T. Kohrin, Y. Genba, R. Ishibashi, and T. Miyamoto, "Impulse Creeping Discharge along the Surface of Polyethylene Wire immersed in Transformer Oil," presented at IEEE Proc. of Electrical Electronics Insulation Conf.(EIC).and Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference, 1995. DOI: [10.1109/EEIC.1995.482349](https://doi.org/10.1109/EEIC.1995.482349).
- [23] Y. Nakao, N. Masashi, T. Sakai, H. Itoh, Y. S, Y. Sakai, and H. Tagashira, "Propagation Characteristics of Impulse Creepage Discharge in a Parallel-Plane Gap with a Protruding Point in Transformer Oil," Electrical Engineering in Japan, vol.124, 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6416\(19980730\)124:2<1::AID-EEJ1>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6416(19980730)124:2<1::AID-EEJ1>3.0.CO;2-9)
- [24] S. S. Hakim and J. B. Higham, "Phenomenon in n-hexane prior to its electric breakdown," Nature, vol. 189, pp. 966, 1961. doi.org/10.1038/189996a0
- [25] B. Farazmand, "Study of electric breakdown of liquid dielectrics using schlieren optical techniques," British Journal of Applied Physics, vol. 12, pp.1961.
- [26] L. Niemeyer, L. Pietronero, and H. J. Wiesmann, "Fractal dimension of dielectric breakdown", Phys. Rev. Lett., Vol. 33, pp. 1033-1036, 1984. doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1033

- [27] R. Hebner, E. F. Kelley, E. O. Forster, and G. J. Fitz Patrick, "Observation of prebreakdown and breakdown phenomena in liquid hydrocarbons," IEEE Transaction on Electrical Insulation, vol.20, pp.281-292, 1985. **DOI:** [10.1109/TEI.1985.348832](https://doi.org/10.1109/TEI.1985.348832)
- [28] Y. Nakao, K. Wakimoto, K. Miyagi, H. Itoh, Y. Sakai, and H. Tagashira, "Propagation Characteristics of Impulse Creepage Discharge in Perfluorocarbon Liquid," Electrical Engineering in Japan, vol. 131, 2000.
- [29] J.H. Mason, "Discharges", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol EI-3, N° 4, pp. 211-239, 1978. **DOI:** [10.1109/TEI.1978.298074](https://doi.org/10.1109/TEI.1978.298074)
- [30] C. Gjaerde, "The Combined Effect of Partial Discharges and Temperature on Void Surfaces", IEEE Annual Report-Conf. on Electr. Insul. and Dielectr. Phenomena, Vol.2, pp.550-553, October 19-22, 1997. **DOI:** [10.1109/CEIDP.1997.641133](https://doi.org/10.1109/CEIDP.1997.641133).
- [31] Y.L. Sam, P.L. Lewin, A.E. Davies, J.S. Wilkinson, S.J. Sutton and S.G. Swingler, "Dynamic AC Surface Discharge Characteristic of PMMA and LDPE", Proceedings of the 2001 IEEE 7th International Conf. Solid Dielectr., pp. 159-162, June 25-29, 2001 **DOI:** [10.1109/ICSD.2001.955574](https://doi.org/10.1109/ICSD.2001.955574)

## **Chapitre III :**

---

# **Techniques expérimentales**

---

### III.1. Introduction

Les travaux effectués dans cette thèse se rapportent au vieillissement thermique et électrique (corona) accéléré de la Silicone Rubber (SIR). Plusieurs techniques expérimentales sont nécessaires pour une caractérisation du SIR soumis à la contrainte thermique et électrique. Dans notre étude, nous utilisons des techniques destinées à la caractérisation diélectrique (permittivité relative, facteur de pertes diélectriques, résistivité surfacique) et physico-chimique (perte de masse, potentiel de surface, hydrophobicité,...).

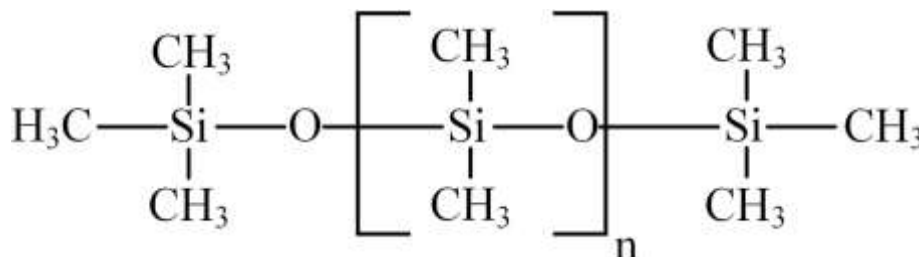
Après l'exposé du mode opératoire pour la préparation de nos échantillons, nous décrivons d'une manière détaillée les techniques expérimentales utilisées.

### III. 2. Préparation des échantillons

Le matériau élastomère SIR utilisé a été fabriqué et fourni par la société allemande Wacker Chemie. Il contient des polymères à haut poids moléculaire, des chaînes polymères relativement longues et 4 à 5% de trihydrate d'alumine (ATH). Ce matériau est appelé polymère HTV (vulcanisation à haute température). Dans cette étude, cinquante (50) échantillons de 25x25 mm<sup>2</sup> de surface et 6 mm d'épaisseur ont été utilisés.

- **Structure moléculaire de la silicone**

La structure des silicones, ou chimiquement parlant, des polyorganosiloxanes, est analogue à la structure organique du quartz modifié. Leur motif de base se compose d'une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène (Figure III.1). La haute énergie de liaison de la chaîne de base silicium oxygène (Si-O-Si-O) confère aux silicones une haute stabilité minérale, nettement supérieure à celle des polymères à motif carbone (C-C), comme par exemple l'EPDM. [1]



**Figure III.1 :** Structure chimique de la silicone [1]

### III.3. Vieillissement des échantillons

Deux types de vieillissement ont été réalisés, le vieillissement thermique seul et la combinaison du vieillissement thermique et du vieillissement électrique par décharge corona. Dans ce dernier cas, le vieillissement thermique a été effectué avant celui électrique.

#### III.3.1. Vieillissement thermique

Le vieillissement thermique des échantillons de SIR a été réalisé à 190 ° C, dans une étuve à circulation d'air forcé qui pouvait maintenir la température moyenne des échantillons avec une précision de  $\pm 1$  ° C (Figure III.2).

Les échantillons (en nombre de 50) ont été suspendus verticalement dans l'étuve pour être en contact avec l'air en circulation conduisant à un vieillissement homogène. Le temps de vieillissement thermique est de 0 jusqu'à 1200 h. Les échantillons sont analysés après chaque 100h.

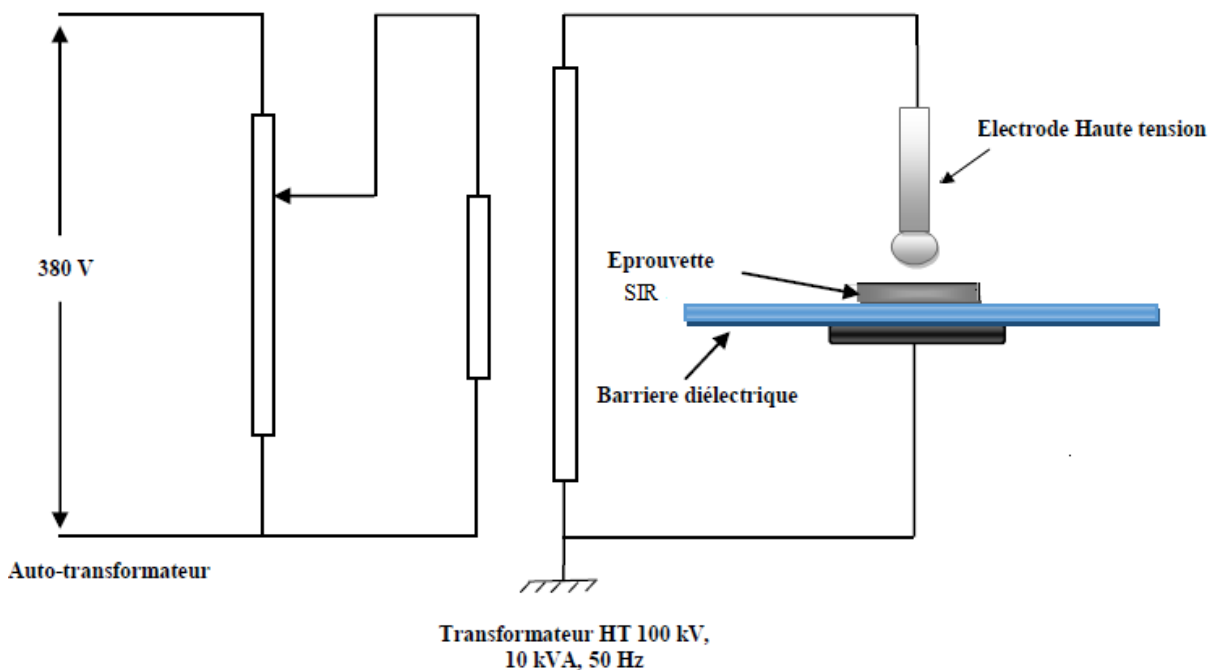


**Figure III.2.** Photographie de l'étuve de marque NUVE, type FN500 utilisée pour vieillissement thermique

#### III.3.2. Vieillissement sous décharge corona

La décharge corona [2] a été réalisée en utilisant le montage expérimental illustré à la figure III.3. Elle se compose d'un système d'électrodes géométriques sphère- plan. L'électrode plane

est en cuivre. L'électrode sphérique en acier, de rayon 6 mm. L'espace entre l'électrode sphérique et la surface de l'échantillon est de 3 mm. Un transformateur d'essai haute tension (100 kV, 10 kVA, 50 Hz) ainsi qu'un pupitre de commande ont été utilisés pour appliquer des contraintes électriques. La configuration géométrique des électrodes sphère-plan peut être utilisée pour une décharge corona. Pour plus de détails, une étude comparative de la décharge corona avec des électrodes de géométries différentes peut être consultée [3]. L'électrode plate reliée à la terre. Le vieillissement est réalisé en utilisant une décharge corona pendant 8h avec une tension appliquée de 12 kV entre les électrodes. Pour soumettre les divers échantillons à la décharge électrique, nous les avons placés sur un disque en verre de 3 mm d'épaisseur et de 10cm de diamètre bien nettoyé auparavant. Le disque en verre constitue une barrière diélectrique dont le rôle est d'éviter le passage de la décharge à l'arc entre les deux électrodes. Sur la face postérieure du disque, nous avons collé une feuille d'aluminium de même diamètre que le disque en verre pour assurer une meilleure adhésion entre le verre et l'électrode métallique. Les deux électrodes sont portées par un support en backélite.



**Figure III.3:** Montage expérimental utilisé pour la décharge corona

### III.4.. Mesure de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques

Les pertes diélectriques sont en relation directe avec les pertes d'énergie diélectrique. Il est donc très important de contrôler tous les matériaux d'isolation, qui sont employés sous haute tension, au point de vue pertes diélectriques. Pour la mesure du facteur de pertes diélectriques et de la permittivité relative, nous avons utilisé un Impédance mètre (LCR-mètre).

#### III.4.1. Permittivité relative

Pour les condensateurs, on choisit des matériaux à grande permittivité permettant d'obtenir des capacités élevées. Mais pour les isolations où l'on cherche plutôt à réduire la capacité, les matériaux à faible permittivité sont plus intéressants.

Dans les isolations composées, le champ électrique est inversement proportionnel à la permittivité. Il est plus élevé dans le matériau qui présente la plus faible permittivité, notamment dans les gaz associés aux solides isolants. L'air a une permittivité ( $\epsilon_r = 1,00053$ ) légèrement supérieure à celle du vide, alors que les diélectriques courants ont une permittivité comprise entre 2,2 et 8 à 50 Hz. [4]

La permittivité décroît avec la fréquence et l'indice de pertes  $\epsilon_r \cdot \text{tg} \delta$  qui caractérise l'énergie dissipée dans le diélectrique, présente souvent des maxima très marqués pour certaines fréquences [4]. Pour la mesure de la capacité, nous avons appliqué une tension de 2 V, et nous avons utilisé des électrodes circulaires de rayon 0,5 cm.

La permittivité relative est déduite de la mesure de la capacité à l'aide de la relation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{e \cdot C}{S \cdot \epsilon_0} \quad (\text{III.1})$$

avec

e : épaisseur de l'échantillon (m)

C : la capacité entre les deux électrodes (F)

S : la surface de l'échantillon (m<sup>2</sup>)  
F/m

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$

#### III.4.2. Pertes diélectriques

Les diélectriques réels présentent toujours des pertes diélectriques dues à la polarisation, même très faible dans la plupart des isolants, mais surtout à la relaxation qui peut être importante en tension alternative. En effet, le retard à la polarisation du diélectrique provoque des pertes diélectriques représentées par le facteur de dissipation  $\text{tg} \delta$  : [4]

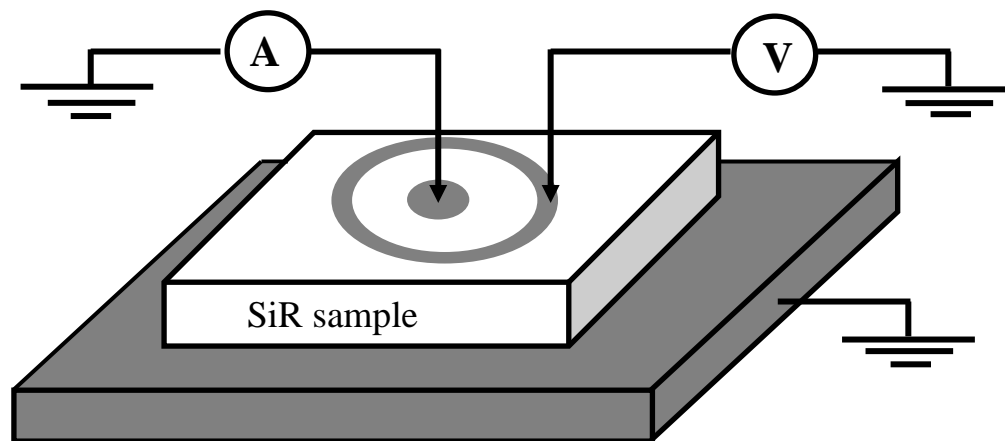
$$tg\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (III.2)$$

Avec

$\delta$  : angle de pertes, c'est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte.

### III.4.3. Résistivité surfacique

La détermination de la résistivité électrique de surface de l'échantillon a été réalisée en mesurant sa résistance électrique de surface lorsqu'il est placé dans une configuration composée de trois électrodes métalliques. Le système d'électrodes utilisé pour effectuer les mesures a été réalisé conformément aux recommandations des normes IEC 60993 et ASTM D-257 pour la résistance à courant continu [5,6]. La géométrie de ce système d'électrodes a permis de déterminer facilement la relation entre la résistance électrique et la résistivité. Un diagramme schématique de la configuration expérimentale est montré dans la figure III.4. Un picoamètre HP4140B / source de tension à courant continu a été utilisé pour appliquer une rampe de tension à courant continu entre les électrodes concentriques.



**Figure.III. 4:** Configuration expérimentale pour la mesure de résistivité de surface.

La résistance de surface  $R_s$ , déduite de la courbe courant-tension obtenue (loi d'Ohm), a ensuite été utilisée pour déterminer la résistivité  $\rho_s$  suivant [7]:

$$\rho_s = \frac{2\pi R_s}{\ln(D2/D1)} \quad (III.3)$$

où  $D2$  et  $D1$  sont, respectivement, le diamètre intérieur de l'électrode externe et le diamètre de l'électrode centrale.

### III.5. Potentiel de surface de la spectrométrie EDS en SEM

Les spectres de spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS) ont été obtenus en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) Jeol 6460 LA LVSEM. Les conditions expérimentales telles que le mode à vide poussé  $10^{-5}$  torr, l'énergie du faisceau d'électrons 15 keV, la distance de travail 10 mm, la taille de balayage et la vitesse de balayage ont été maintenues constantes pendant l'acquisition des données de rayons X EDS. Pour obtenir des rapports signal / bruit aux rayons X satisfaisants (c'est-à-dire taux de comptage  $> 3000$  cps.), Le courant du faisceau d'électrons (2nA) et le temps d'acquisition du spectre des rayons X (300 secondes en direct par spectre) ont été choisis et maintenus constants. L'agencement expérimental utilisé pour cette partie est donné sur figure (III.5).

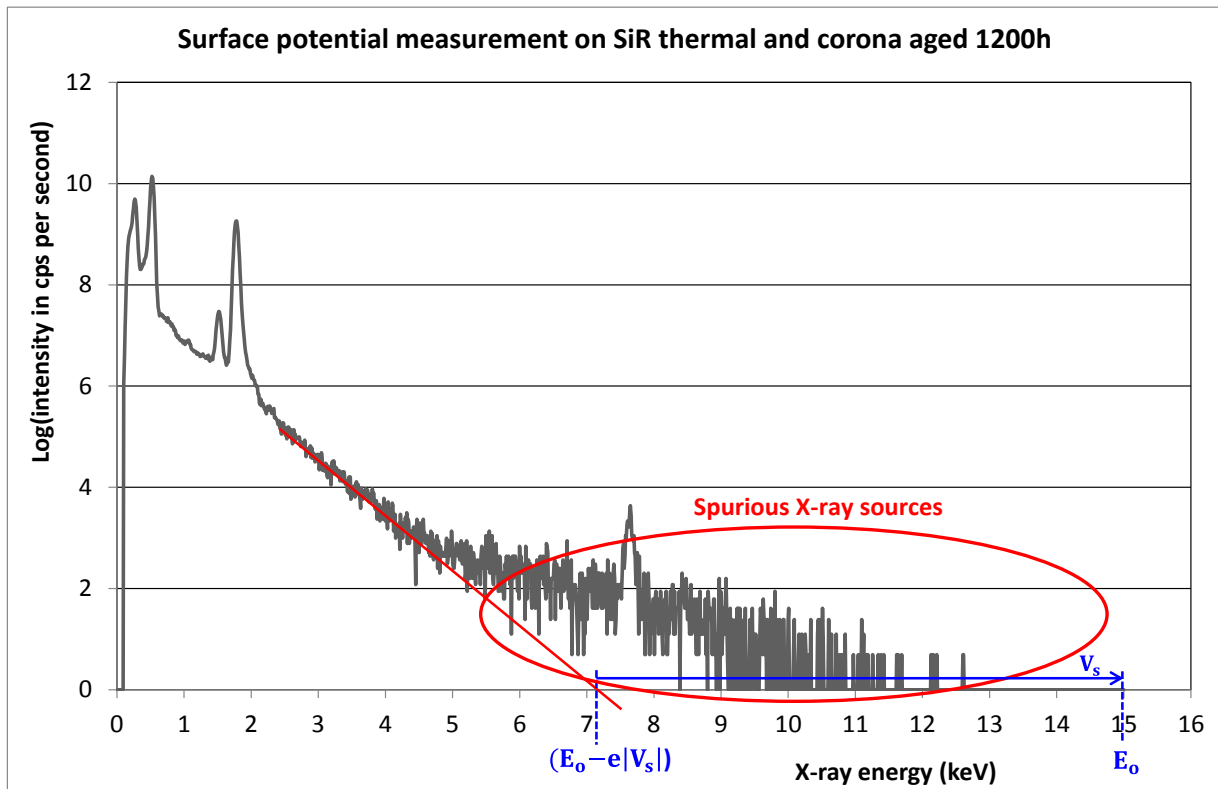
Dans cette étude, le potentiel de surface est dû à une charge négative induite sous l'irradiation électronique de l'échantillon en (SEM) comme illustré par la figure III .5. Lorsqu'un échantillon est soumis à une irradiation électronique, la charge négative provoque souvent de forts effets de charge indésirable lors de l'imagerie au MEB ou en spectroscopie électronique Auger. Cependant, ces effets peuvent être utilisés pour surveiller commodément le potentiel de surface.



**Figure. III.5:** Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de potentiel de surface dans les isolants.

Il existe plusieurs techniques pour déterminer le potentiel de surface sous irradiation électronique, telles que la méthode du miroir [8] et des méthodes basées sur les déplacements d'énergie dans la coupure à haute énergie du bremsstrahlung aux rayons X, ce que l'on appelle la limite de Duane-Hunt (DHL) [9]. Cette dernière méthode sans contact a été utilisée pour déterminer le potentiel de surface. Le DHL représente le rayon X du continuum d'énergie le plus élevé pouvant être généré par un électron incident, il est donc égal à l'énergie de l'électron primaire lui-même. Lorsque l'échantillon acquiert une charge négative, le champ résultant agit pour ralentir les électrons du faisceau entrant, abaissant leur énergie cinétique d'impact par rapport à celle avec laquelle ils ont quitté le canon à électrons. Cet effet peut être exprimé plus facilement en termes de potentiel de surface  $V_s$  qui se développe. En effet, les électrons primaires d'énergie cinétique  $E_0$  commencent à ralentir avant de rencontrer la surface de sorte qu'ils impactent avec une énergie d'atterrissage de  $E_0 - e|V_s|$ . Ainsi, le potentiel de surface à l'état stationnaire peut être mesuré à partir du décalage de la limite de Duane-Hunt. Le spectre EDS aux rayons X typique du caoutchouc de silicone acquis à l'état d'équilibre pendant un temps de vieillissement de 1200 h est illustré à la figure 6. Comme expliqué ci-dessus, le potentiel de surface à l'état d'équilibre, déduit du décalage de la limite de Duane-Hunt sur la figure (III.6) est  $V_s = 7900$  V.

Par rapport au voltmètre électrostatique sans contact [10], qui est habituellement utilisé, la méthode DHL a une bonne résolution et la mesure de  $V_s$  est effectuée à l'état stationnaire pendant l'irradiation. Dans la première méthode,  $V_s$  est mesuré après l'irradiation de l'échantillon qui peut avoir perdu une partie de sa charge.



**Figure III.6:** Spectre de rayons X de Si-R obtenu à l'énergie du faisceau primaire  $E_0 = 15$  keV et au courant du faisceau primaire  $I_0 = 1$  nA.

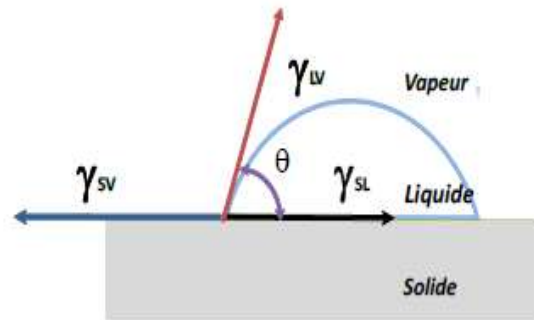
La partie du spectre délimitée par le cercle correspond aux rayons X générés par les électrons parasites provenant de la chambre du microscope.

### III.6. Etude de l'hydrophobicité - Mesure de l'angle de contact

#### III.6.1. Introduction

L'hydrophobicité en présence de pollution et d'humidité est l'une des propriétés les plus importantes des isolations. Une surface hydrophobique est définie comme étant une surface sur laquelle l'eau forme des gouttes au lieu d'un film recouvrant la surface. Par conséquent, une surface présentant une hydrophobicité importante aura, en présence d'humidité, des courants de fuite faibles et des arcs superficiels très réduits, ses performances électriques seront meilleures et la durée de vie de l'isolation sera plus longue [11,12].

L'hydrophobicité de la surface d'un isolant solide est évaluée à l'aide de la mesure de l'angle de contact. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact  $\theta$  (Figure.III.7). Il rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide.



**Figure. III.7:**Angle de contact et tensions inter faciales.

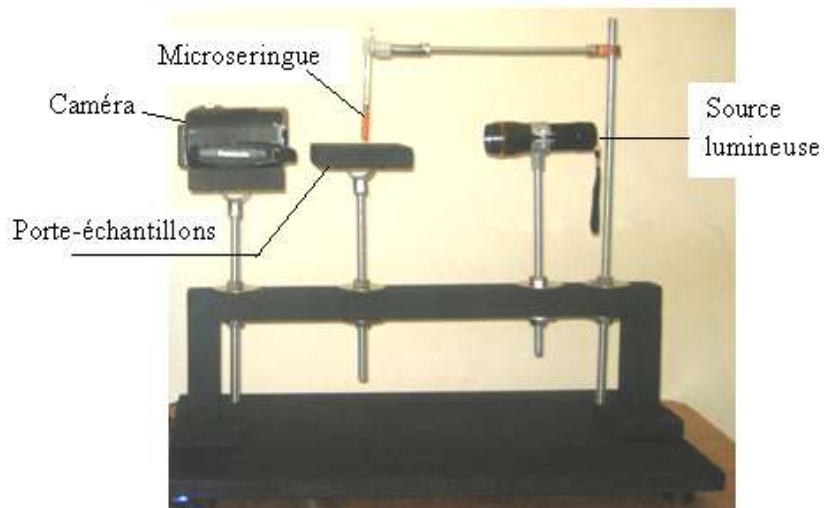
A l'équilibre, la forme de la goutte est donnée par les tensions interfaciales : solide-vapeur  $\gamma_{SV}$ , solide-liquide  $\gamma_{SL}$  et liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$ . Des considérations géométriques simples, indiquées sur la figure III.7, mènent à l'équation de Young [13]:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cdot \cos\theta = 0 \quad (\text{III.4})$$

La mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface de l'isolant donne de bonnes indications sur l'état d'hydrophobicité du matériau [14-16].

L'angle de contact s'interprète de la façon suivante : plus l'angle est grand plus l'hydrophobicité du matériau est importante. Cela signifie qu'un isolant plus hydrophobe aura un angle de contact avec une goutte d'eau plus important que celui d'un matériau hydrophile.

Une goutte d'eau distillée de volume compris entre 4 et 5  $\mu\text{L}$ , est déposée à l'aide d'une micro-seringue sur la surface préalablement nettoyée de ce polymère. Pour déterminer l'angle de contact caractérisant l'hydrophobicité, une photo de la goutte est prise par un appareil photo numérique et traitée à l'aide du logiciel AutoCAD [17]. Cette procédure équivaut à l'utilisation d'un goniomètre [18]. La photo de la figure III.8 montre le montage expérimental implémenté. Les données de l'angle de contact sont obtenues à partir de la moyenne de six à neuf mesures effectuées sur différentes gouttes placées sur la surface.



**Figure III.8:** Système de mesure de l'hydrophobicité.

### III.7. Essai de perte de masse

Les essais sont effectués sur un échantillon de cinq éprouvettes vieilles à la température de 190°C. Nous avons pesé chaque éprouvette avant vieillissement, soit  $m_0$  la masse trouvée. Ensuite nous avons effectué des pesées après chaque prélèvement, soit  $m$  la nouvelle masse trouvée.

La perte de masse de l'isolant est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{m} \% = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

Les mesures de la perte de masse ont été effectuées à l'aide d'une balance électronique (figure III.9) de marque KERN ABT 100-5M d'une précision de  $10^{-5}$ g.



**Figure III.9 :** Balance électronique

### III.8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

#### III.8.1. Domaines Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est une technique d'analyse utilisant un rayonnement de longueur d'onde variant entre  $0,7 \mu\text{m}$  et  $50 \mu\text{m}$  (ou  $14000 \text{ cm}^{-1}$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$  en nombre d'onde) (voir figure III.10). Le domaine IR est divisé en trois sous-domaines [19-21] :

- IR proche (nIR) ;  $0,7 - 2,5 \mu\text{m}$  ( $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) ;
- IR moyen (mIR) ;  $2,5 - 25 \mu\text{m}$  ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) ;
- IR lointain (fIR) ;  $25 - 50 \mu\text{m}$  ( $400 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le sous domaine le plus utilisé est le mIR.

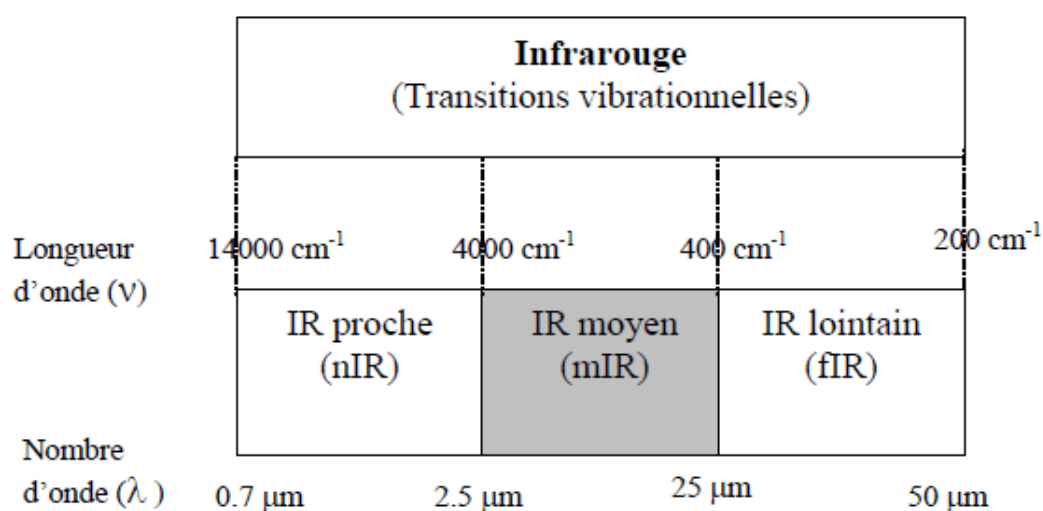


Figure III.10. Domaines de l'infrarouge [21]

#### III.8.2. Principe de la méthode d'analyse par Infrarouge

Si la fréquence du champ magnétique associé au rayonnement est voisine de celle d'un des modes de vibration d'une molécule du matériau, il y a absorption de l'énergie. La molécule ayant absorbé de l'énergie entre en vibration et passe d'un niveau d'énergie stable à un autre. La fréquence de vibration de la molécule dépend de la géométrie, de la masse molaire des atomes et de la nature de leurs liaisons [22].

La différence entre l'intensité du spectre du rayonnement IR de référence et celle du spectre du rayonnement traversant l'échantillon à une certaine longueur d'onde se révélera sous la forme d'un « pic ». Chaque pic est caractérisé par sa position (longueur d'onde  $\lambda$ ) et son coefficient d'absorption  $\epsilon$ . Le coefficient d'absorption  $\epsilon$  suit l'échelle suivante [23]:

- Très faible (vw, very weak) ;
- Faible (w, weak) ;
- Moyen (m, medium) ;
- Intenses(s, strong) ;
- Très intense (vs, very strong).

C'est la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques qui permet l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

### III.8.3. Analyse ATR-FTIR

Les mesures IR ont été effectuées en mode ATR (Attenuated Total Reflection) car l'échantillon était trop épais pour être utilisé en mode de transmission conventionnel. Le mode ATR est couramment utilisé pour sonder les propriétés de surface des matériaux plutôt que leurs propriétés en vrac. Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre de type FTIR SHIMADZU-8400S, avec un dispositif ATR (PIKE Technologies MIRacle ZnSe / diamant) dans le domaine spectral  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $650\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.11). Cette configuration a permis de collecter des spectres avec une résolution spectrale de  $4\text{ cm}^{-1}$  et d'analyser les données à l'aide d'un progiciel IR Solution. Chaque spectre résulte d'une moyenne de 40 balayages.



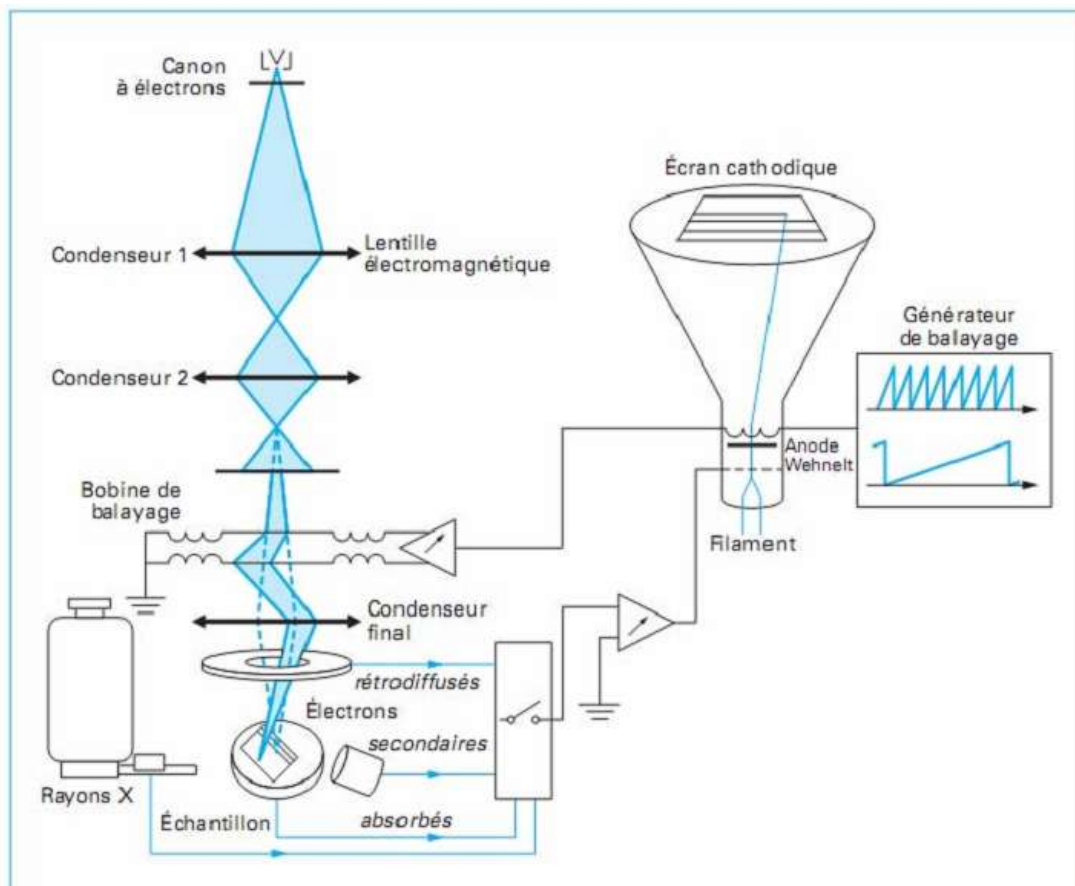
**Figure.III.11:** FTIR- ATR SHIMADZU-8400S

### III.9. Analyse microscopique

#### III.9.1. Constitution d'un microscope électronique à balayage (MEB)

La figure III.12 montre les différentes parties constitutives du MEB et qui sont :

- Une colonne maintenue sous vide ;
- Une source d'électrons ;
- Un dispositif haute tension pour l'accélération des électrons ;
- Un ensemble de lentilles électroniques pour former le pinceau fin et intense ;
- Un condenseur final (objectif) et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser le pinceau fin sur la surface à examiner ;
- Un dispositif de réflexion piloté par un générateur de balayage ;
- Un platine porte objet mobile ;
- Un détecteur d'électrons et un dispositif d'amplification du signal rapide et à faible bruit ;
- Un système de visualisation d'image ;
- Un détecteur d'électrons rétro diffusés et d'un détecteur de rayons X.

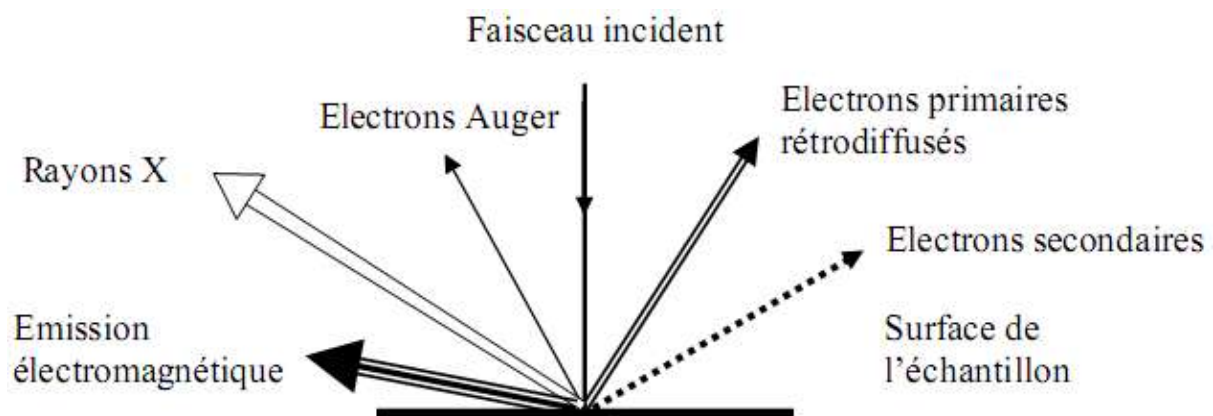


**Figure.III.12.** Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [24]

### III.9.2. Principe de fonctionnement du MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique pour l'observation de la surface. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. Les électrons qui irradient l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires comme le montre la figure III.13 :

- Réémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courants induits ;
- Potentiels électriques ;
- Élévation de température locale ;
- Vibration du réseau.



**Figure.III.13.** Signaux produits par l'interaction d'un électron primaire avec l'échantillon [23]

Les électrons accélérés, rétro diffusés et secondaires sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé

avec le balayage de l'objet (un pic de faible énergie ( $< 50$  eV) : c'est le pic des électrons secondaires et un pic de forte énergie ( $> 50$  eV) : c'est le pic des rétro diffusés).

### **III.9.3. Principales émissions électroniques et électromagnétique intervenant dans le MEB**

La figure III.13 illustre les principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

#### **III.9.3.1. Emission d'électrons secondaires**

L'émission d'électrons secondaires est provoquée par un choc inélastique des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon (voir figure III.14a). Les électrons secondaires possèdent une énergie faible (entre 5 et 10 eV). Les électrons secondaires sont donc émis très près de la surface et sont très sensibles aux irrégularités de la surface. Ils permettent ainsi d'obtenir des renseignements sur la topographie de la surface.

#### **III.9.3.2. Electrons rétro diffusés**

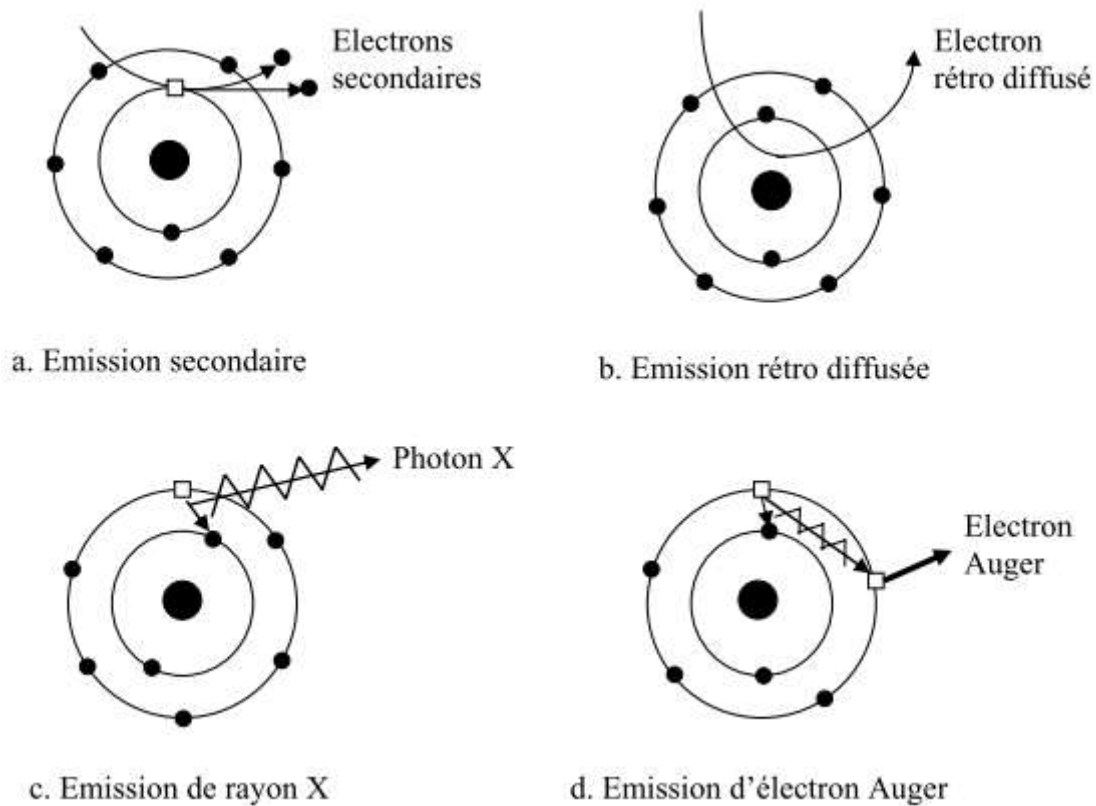
Les électrons rétro diffusés sont ceux n'ayant subis qu'un nombre limité de chocs élastiques avec les atomes de l'échantillon et réémis dans une direction proche de leur direction initiale avec une faible perte d'énergie (voir figure III.14b). Les électrons rétrodiffusés sont très sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon et à son relief. Ces électrons peuvent, par conséquent, donner des renseignements sur l'homogénéité chimique de l'échantillon (contraste atomique) et le contraste topographique [24].

#### **III.9.3.3. Emission de rayons X et d'électrons Auger**

Une interaction inélastique d'un électron du faisceau primaire avec un électron d'une couche interne entraîne un transfert d'énergie susceptible d'ioniser l'atome avec émission d'électron secondaire. La lacune laissée par l'électron libéré sera réoccupée par un électron de la couche de niveau le plus externe avec une libération d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie. La désexcitation se traduit soit par émission d'un photon X, (voir figure III.14c), soit par émission d'électron Auger (voir figure III.14d).

L'analyse des rayons X permet d'obtenir des renseignements sur la nature chimique de l'atome (microanalyse élémentaire).

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'électron qui les a émis. Leur analyse permet d'avoir des informations sur la composition chimique et sur la nature des liaisons chimiques si l'appareil est équipé d'un détecteur d'électron en fonction de leurs énergies et fonctionnant dans des conditions d'ultra vide.



**Figure III.14.** Principales émissions électroniques

Le MEB que nous avons utilisé est un appareil dit environnemental dans lequel l'échantillon reste à la pression atmosphérique. L'avantage que présente le microscope environnemental par rapport au microscope électronique ordinaire est de permettre l'analyse des surfaces isolantes sans qu'elles soient métallisées.

### III.9.4. Microscopie à force atomique (AFM)

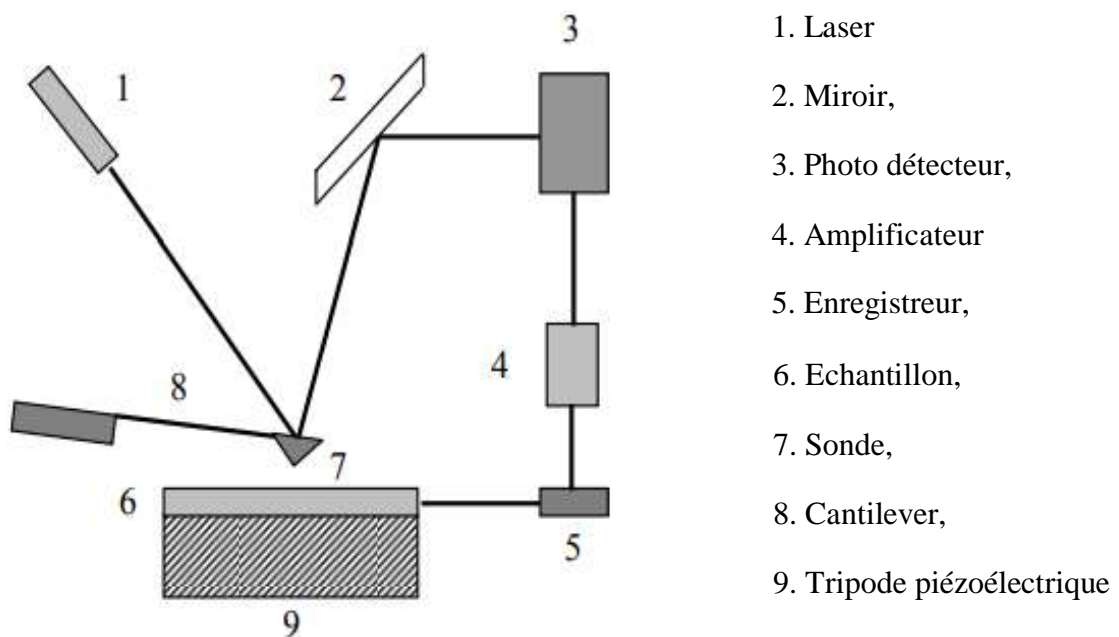
La microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) donne accès à des informations sur la topographie de la surface. Elle permet de visualiser la surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Le matériau est scanné par une pointe de dimension atomique (en général en silicium, ou en diamant) et l'analyseur mesure les forces d'interaction entre la pointe et les atomes de la surface d'un matériau en regard. La pointe est fixée sur un micro-cantilever, immobile lors du fonctionnement du microscope. L'échantillon est placé à une faible distance ( $< 1 \text{ nm}$ ) de la pointe puis déplacé sous la pointe au moyen d'un tripode piézoélectrique. La déflexion d'un signal laser focalisé sur la partie supérieure du cantilever, associée à un système électronique d'asservissement, permet de garder la distance entre la pointe et la surface constante, et de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon (figure III.15). L'opération de balayage de surface est caractérisée par la mesure de l'indice de rugosité quadratique moyenne  $R_{rms}$  (root mean square roughness). Il est calculé sur toute la surface étudiée par l'intermédiaire de l'équation mathématique suivante :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (\text{III.6})$$

$Z_{ave}$  : valeur moyenne en z

$Z_i$  : valeur considérée

N : nombre total de points



**Figure.III.15** : Schéma de principe d'un microscope à force atomique. [25].

Dans notre étude, la caractérisation AFM des échantillons de SIR avant et après vieillissement est réalisée avec un microscope Digital Instruments modèle Nano scope III. Toutes les images ont été acquises en mode contact intermittent (tapping) à température ambiante avec une vitesse de  $2\mu\text{m/s}$ .

### III.10. Courant de décharge de surface

#### III.10.1. Introduction

Une explication du processus de décharge peut être obtenue à partir de l'étude de la forme de l'impulsion de courant de décharge. Avec le développement des techniques de mesure, il est possible d'obtenir les caractéristiques des impulsions de courant. Ce qui nous permettra une meilleure compréhension du comportement de l'isolation, en particulier le processus de dégradation sous l'action des décharges électriques.

#### III.10.2 Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif expérimental que nous avons utilisé est montré dans la figure.III 16. L'alimentation haute tension est assurée par un transformateur d'essai monophasé 100 kV, 10kVA, 50Hz. Les décharges sont obtenues à l'aide de deux électrodes, l'une sphérique et l'autre plane. Pour éviter le risque de contournement, nous avons placé l'échantillon ( $2,5 \times 25\text{cm}$ ) sur une barrière diélectrique en verre de rayon 5cm sur laquelle est posé le solide isolant. L'électrode sphérique est reliée à la borne haute tension du transformateur, l'électrode plane est mise à la terre et l'ensemble est placé dans l'air à pression atmosphérique.

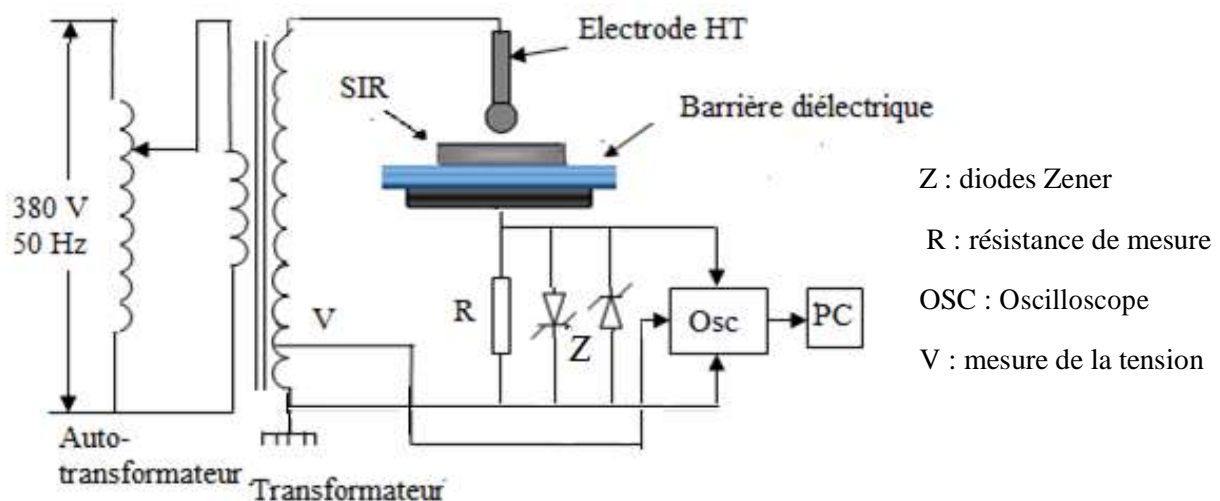


Figure.III.16. Schéma du dispositif expérimental.

Le courant de décharge est enregistré à l'aide d'un oscilloscope à mémoire que nous avons branché aux bornes d'une résistance R de 940  $\Omega$ . L'oscilloscope de marque HAMEG type HM1705-2 à une bande passante de 150 MHz et un taux d'échantillonnage de 200 MS/s. Les

informations obtenues et enregistrées par l'oscilloscope sont transmises à un ordinateur via une interface RS 232 pour y être traitées.

Pour assurer la protection de l'oscilloscope contre d'éventuelles surtensions, nous avons placé des diodes Zener en tête bêche en parallèle avec la résistance de mesure R.

La protection de la station de mesure contre les perturbations dues au champ électromagnétique émis par les décharges électriques, est assurée en couvrant les appareils de mesure avec du papier aluminium relié à la terre. Nous avons utilisé des câbles coaxiaux pour les différentes connexions afin d'éviter les phénomènes induits par les champs perturbateurs.

### **III.11. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Les analyses thermogravimétriques des échantillons utilisés ont été réalisées sur un appareil NETZSCH TG 209 F3. Le principe de l'ATG consiste à enregistrer l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un cycle de température défini (10 K/min de la température ambiante à 650°C dans notre cas). La masse d'échantillon, environ 10 mg est pesée précisément et disposée dans un creuset ouvert en aluminium). Les analyses sont réalisées sous atmosphère inerte (azote).

La perte en masse du polymère en fonction de la température ou du temps permet entre autres de connaître ses températures de début et de fin de dégradation et de déterminer son taux de dégradation.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude des contraintes électrique et thermique sur les propriétés diélectriques de la silicone. Les moyens utilisés pour les vieillissements thermique et électrique (décharge corona) sont aussi présentés. Par la suite, quelques méthodes d'analyse physico-chimique et le principe de fonctionnement des appareils sont exposés.

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III**

- [1] S. Kumara, Y. Serdyuk, S.M. Gubanski “Surface charge relaxation in silicone rubber and EPDM”, *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2009. CEIDP '09. DOI: 10.1109/CEIDP.2009.5377877.
- [2] G. F. Leal Ferreira, O. N. Oliveira Jr., J. A. Giacometti, “Point-to-plane corona: Current-voltage characteristics for positive and negative polarity with evidence of an electronic component” *Journal of Applied Physics* 59, 3045 (1986); <https://doi.org/10.1063/1.336926>
- [3] S. I. Wais, D. D. Giliyana,” Sphere-to-Plane Electrodes Configuration of Positive and Negative Plasma Corona Discharge”, *American Journal of Modern Physics* Volume 2, Issue 2, March 2013, Pages: 46-52. doi=10.11648/j.ajmp.20130202.12
- [4] M.A. Handala « Etude de la décharge de surface sous tension alternative 50 Hz – Effets sur une interface isolante air/solide » Thèse de Doctorat soutenue en 2007 à l’université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [5] F. Vila, P. Dhima, and F. Mandija, « The influence of temperature on the electrical resistivity of the cellular polypropylene and the effect of activation energy “Springerplus. 2013; 2: 472. doi: [10.1186/2193-1801-2-472](https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-472)
- [6] Nansson I, Jonassen N. Electrostatic properties of xerographic papers. *J Electrostat.* 1978;4:335–348. doi: [10.1016/0304-3886\(78\)90045-1](https://doi.org/10.1016/0304-3886(78)90045-1).
- [7] F. Vila, G. M. Sessler, « Influence of electron-beam irradiation on electric parameters of dielectric materials *J. Electrostat.* 2001, 51–52, 146. [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(01\)00092-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(01)00092-4)
- [8] N. Ghorbel, A. Kallel, G. Damamme, R. Renoud and Z. Fakhfakh” Analytical description of mirror plot in insulating target” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* Volume 36, Number 3, 2006 <https://doi.org/10.1051/epjap:2006130>

- [9] M. Belhaj, O. Jbara, M. N. Filippov, E. I. Rau, M. V. Andrianov, *Appl. Surf. Sci.* 2001, 177, 58.
- [10] A. Fatihou, N. Zouzou, G. Iuga, L. Dascalescu, *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015, 646(1), DOI 10.1088/1742-6596/646/1/012035
- [11] L. Guo, J. Tan, J. Gong, Chemical aging of the silicone rubber in a simulated and three accelerated proton exchange membrane fuel cell environments, *J. Power. Sources.* 7 (2012) 175–183. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.105
- [12] Y. Zhang, Q. Yang, S. Xie and C. Zhang, “Mechanism and Application of Arrester Block Voltage Division to Lightning Transient Voltage Monitoring in Substation Transformers” *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility* ( Volume: 61, Issue: 3, June 2019) DOI: [10.1109/TEMPC.2019.2906070](https://doi.org/10.1109/TEMPC.2019.2906070)
- [13] Y. Zhu, S. Yamashita, N. Anami, M. Otsubo, C. Honda and Y. Hashimoto, “Corona Discharge Phenomenon and Behavior of Water Droplets on the Surface of Polymer in the AC Electric Field”, *Proc. of the 7<sup>th</sup> International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, Vol. 2, pp.638-641, Nagoya, June 1-5, 2003. DOI: 10.1109/ICPADM.2003.1218498.
- [14] B. Allen, M. Bleszynski, M. Kumosa, E. Willis, Investigation into the effects of environmental stresses on RTV-1 silicone-based caulk materials, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 22 (5) (2015) 2978–2986. DOI: 10.1109/TDEI.2015.004795.
- [15] Basharat M, Mohammad A, Rahmat U. Accelerated aging effect on high temperature vulcanized silicone rubber composites under DC voltage with controlled environmental conditions. *Engineering Failure Analysis.* 2020; 118: 104870. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104870>.
- [16] Akbar M, Ullah R, Alam S. Aging of silicone rubber-based composite insulators under multi-stressed conditions: an overview. *Materials Research Express*, 2019, 6(10):102003. DOI 10.1088/2053-1591/ab3f0d.

- [17] R. Saldivar-Guerreroa, R. Hernández-Corona, F. A. Lopez-Gonzalez, L. Rejon-Garcia, "Application of unusual techniques for characterizing ageing on polymeric electrical insulation" *Electr. Power Syst. Res.* 2014, 117: 202,209. DOI:10.1016/j.epsr.2014.08.019
- [18] Bencherif, Y., Mekhaldi, A., Lobry, J., Olivier, M.-G., Poorteman, M., & Bonnaud, L. (01 February 2020). Multiscale Analysis of the Polymeric Insulators Degradation in Simulated Arid Environment Conditions: Cross-Correlation Assessment. "Journal of Electrical Engineering and Technology, 15 (2020)", 135-146. <https://doi.org/10.1007/s42835-019-00217-7>
- [19] S.Zelmat "Etude des propriétés électriques d'un matériau polyimide à haute température : Application à la passivation des composants de puissance en carbone de silicium. " Thèse de doctorat UPS Toulouse 2006.
- [20] S. Degallaix et B. Ilschner "Caractérisation expérimentale des matériaux I : Propriétés physiques, thermiques et mécaniques". Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes 2007.
- [21] S. Eibl, Observing inhomogeneity of plastic components in carbon fiber reinforced polymer materials by ATR-FTIR spectroscopy in the micrometer scale, *J. Compos. Mater.* 42 (12) (2008) 1231–1246.
- [22] D. Gennet, C. Ley « Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R) » Sciences Chimie, 2004.
- [23] M. Moudoud « Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants » Thèse de Doctorat soutenue en 2010 à l'université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- [24] J.Ruste « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement » Technique d'ingénieur, P865, V3, 2013.

- [25] D. Jauffrès « Polymères à hautes performances mécaniques élaborés par Compaction Grande Vitesse : mécanismes de frittage et relations procédé/microstructure/propriétés mécaniques » Thèse de doctorat, Soutenue le 10 Décembre 2007 à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. France

## **Chapitre IV :**

---

---

# **Résultats et discussions**

---

---

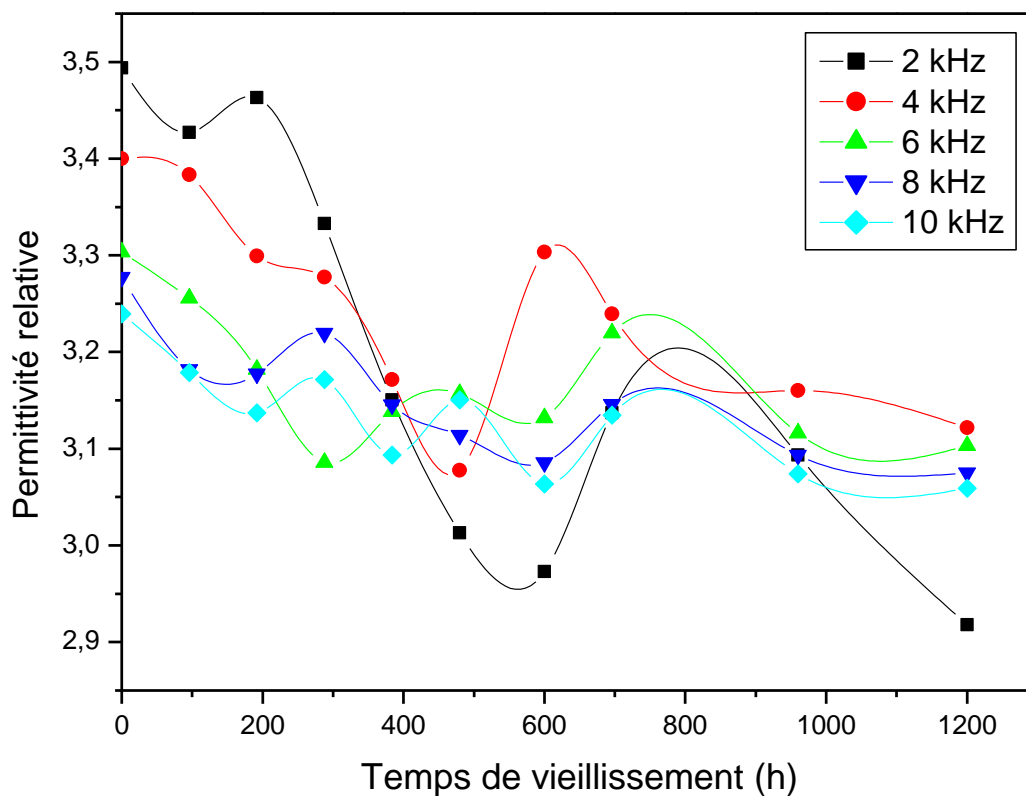
## IV.1.Introduction

Les mesures réalisées à partir des techniques expérimentales décrites précédemment sont présentées dans cette partie. Les résultats obtenus lors de la caractérisation des échantillons placés en vieillissement électrique et thermique sont donnés. Cette caractérisation est réalisée à partir des trois techniques décrites au chapitre précédent.

## IV.2. Propriétés diélectriques

### IV.2.1. Permittivité relative

La variation de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement thermique pour différentes fréquences est représentée sur la figure IV.1.



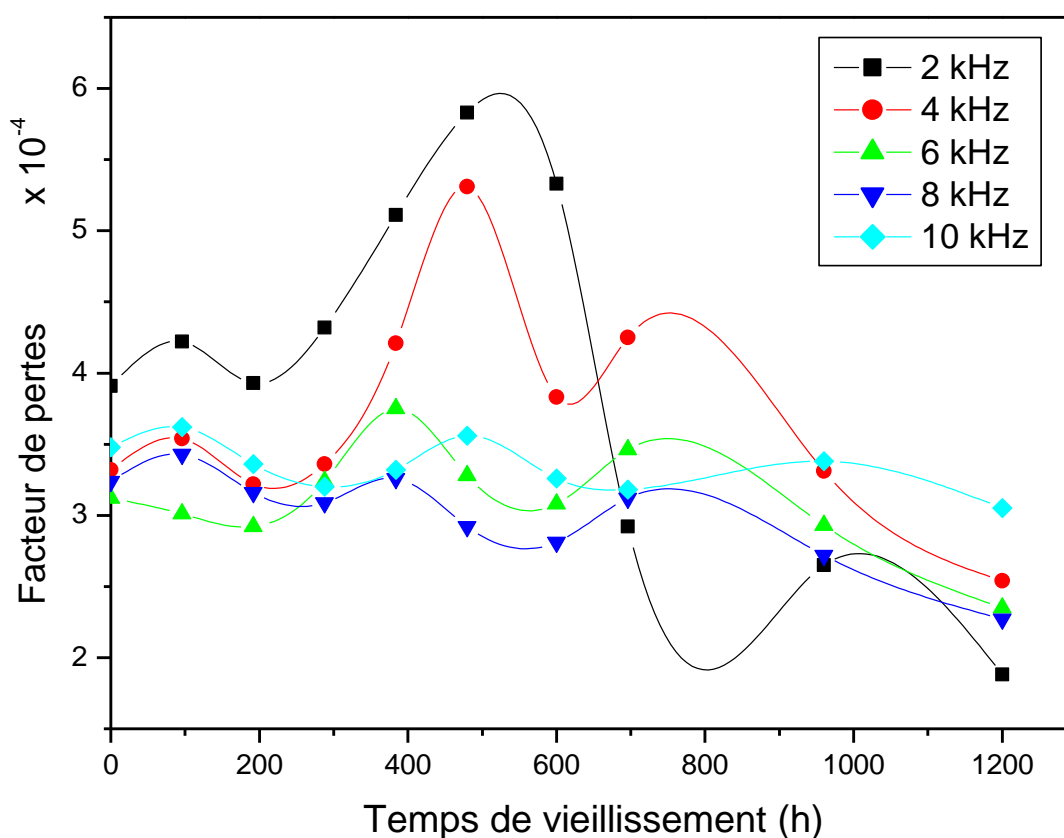
**Figure. IV.1.** Variation de la permittivité en fonction du temps de vieillissement pour différentes fréquences.

Nous constatons que la permittivité relative tend à diminuer avec l'augmentation du temps de vieillissement et de la fréquence. La constante diélectrique dépend du degré de polarisabilité. Le phénomène de polarisation est quant à lui déterminé par différents facteurs, tels que le degré de réticulation et le type des liaisons chimiques. Il est connu que le vieillissement thermique entraîne le changement des degrés de réticulation et de la structure

chimique dans les polymères [1], ce qui entraînera l'augmentation ou la diminution du degré de polarisation du matériau, conduisant au changement de la constante diélectrique. Du point de vue global, la diminution du degré de réticulation sous la contrainte électrique est due à la rupture des liaisons moléculaires [2], ce qui conduira aux changements de la taille des chaînes du polymère.

#### IV.2.2 Facteur de pertes diélectriques

La variation du facteur de perte en fonction du temps de vieillissement thermique pour différentes fréquences est représentée sur la figure IV.2.



**Figure. IV.2.** Variation du facteur de perte en fonction du temps de vieillissement pour différentes fréquences.

Le facteur de pertes diélectriques présente des variations non monotones en fonction du temps de vieillissement, avec parfois des pics dus à des mouvements (rotations, translations et vibrations) des segments plus ou moins longs de chaînes principales ou latérales [3,4]. Pour les différentes fréquences, le facteur de pertes diélectriques après des fluctuations observées au début du vieillissement (0 à 200h), il augmente rapidement après 500h du temps de

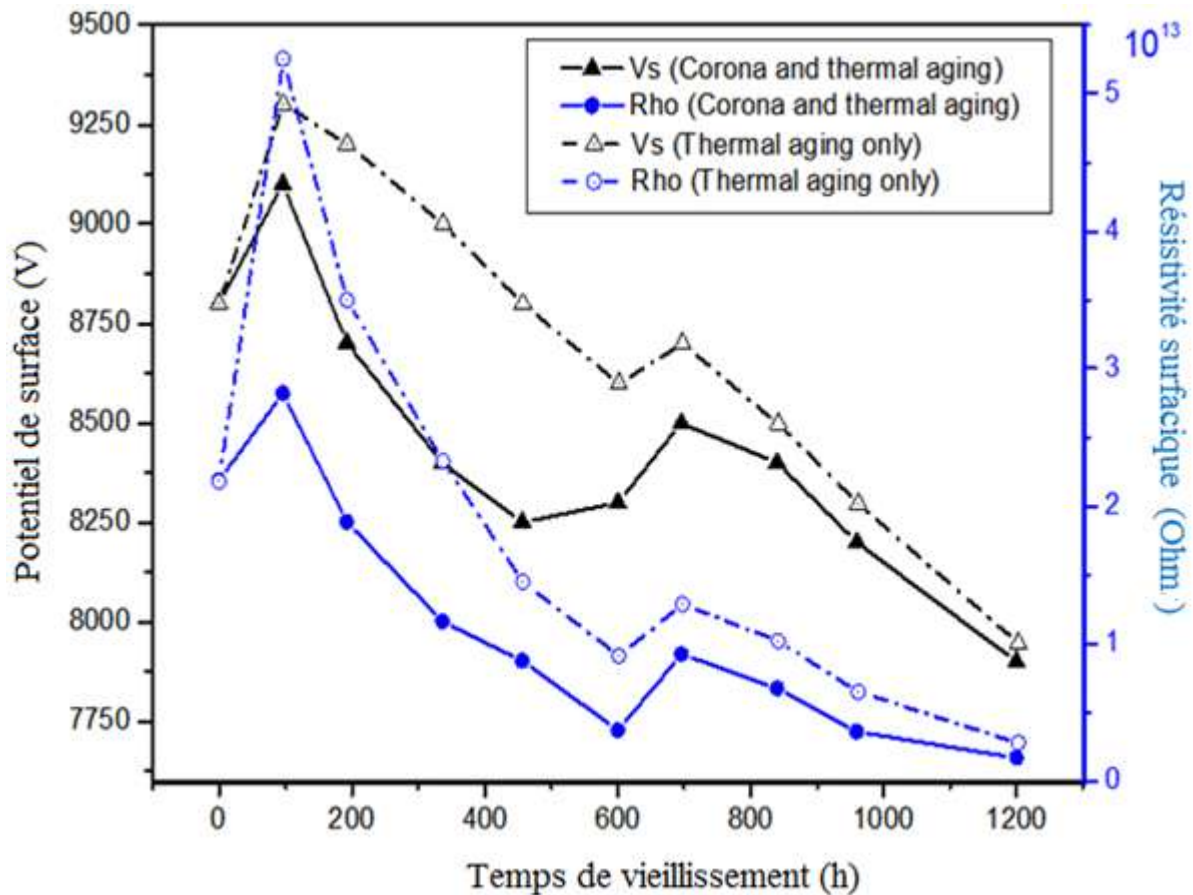
vieillessement. Nous pouvons interpréter cette croissance par l'effet de l'oxydation. Cette dernière conduit à la formation des composés carbonylés électriquement dissymétriques qui souvent jouent un rôle très important dans la perturbation des propriétés diélectriques (augmentation des pertes) [5-7].

### IV.3. Potentiel et résistivité de surface

L'effet du vieillissement a été approché en corrélant le potentiel de surface  $V_s$  obtenu sous irradiation électronique sous vide du SEM et la résistivité de surface  $\rho_s$ . La figure IV.3 illustre la dépendance du temps de vieillissement à la fois pour le potentiel de surface et la résistivité de surface du SIR vieilli. L'évolution de  $V_s$  en fonction du temps de vieillissement a montré que  $V_s$  partait de 8,8 kV correspondant à des échantillons non vieillis. Sur cette figure et quel que soit le mode de vieillissement, le potentiel  $V_s$  (et  $\rho_s$ ) a diminué sauf pendant deux petites périodes de vieillissement (entre 0 et 96h et entre 600 et 696h) où il a augmenté.

Il est également à noter que les valeurs du potentiel de surface correspondant au vieillissement thermique seul étaient supérieures à celles des modes de vieillissement combinés. La courbe de résistivité de surface a le même comportement que le potentiel. De plus, nous constatons que le potentiel de surface et la résistivité ont eu des évolutions similaires à celle de l'angle de contact (Figure IV.4) sauf au début du vieillissement où celui-ci a diminué. L'évolution de  $V_s$  et  $\rho_s$  peut être corrélée soit à la rugosité, soit à la modification de la composition chimique.

Comme le confirme l'analyse ATR-FTIR (voir section IV.8), au début du vieillissement, le matériau a perdu son humidité, entraînant une augmentation du potentiel de surface (et de la résistivité de surface). Alors que lorsque le temps de vieillissement a atteint environ 96 h, cette tendance s'est inversée. La diminution jusqu'à 600 h de ces quantités indiquait que le matériau était soumis à un phénomène de scission de chaîne latérale et à la génération de produits de thermo-oxydation. Pendant cette période, le phénomène de polycondensation a eu lieu dès que suffisamment de groupes Si-OH se sont formés.



**Figure IV.3:** Potentiel de surface et résistivité de surface en fonction du temps de vieillissement.

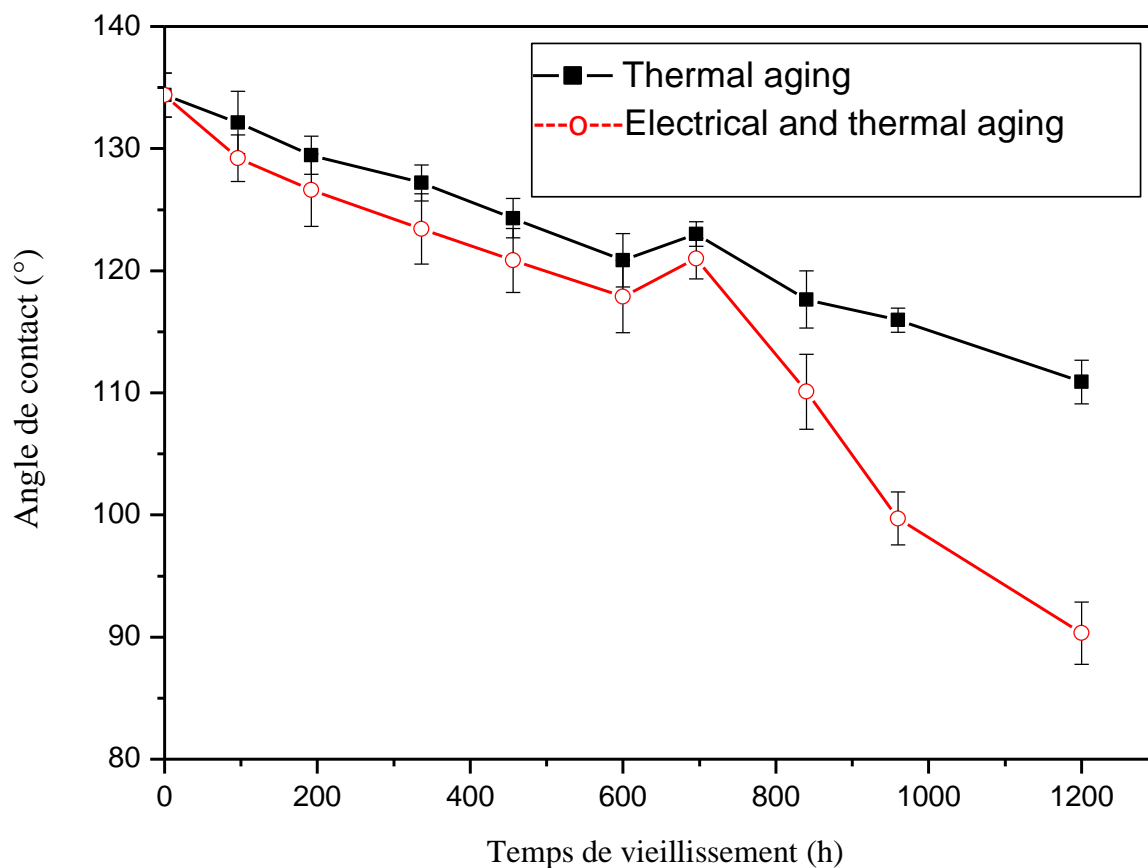
Ces processus augmentent la densité et la mobilité des porteurs de charge conduisant à une augmentation de la conductivité et donc à une diminution de  $V_s$  et  $\rho_s$ . La diminution est suivie d'une augmentation jusqu'à 696h liée à la désorption de l'eau formée lors de la polycondensation (qui a rendu la surface du polymère moins conductrice). Une fois l'eau désorbée, les groupes Si-OH redondants contribuent à la rupture des molécules de SIR pour donner des chaînes moléculaires plus petites [8] qui favorisent la mobilité des porteurs de charge et augmentent à nouveau la conductivité du polymère.

Dans le cas de la combinaison du vieillissement thermique et électrique, les valeurs obtenues pour les grandeurs mesurées ( $V_s$  et  $\rho_s$ ) sont inférieures à celles obtenues dans le cas du vieillissement thermique seul. Ceci est dû à la dégradation plus forte du SIR qui produit plus de défauts. De plus, la décharge corona positive modifie la surface du polymère par érosion ionique augmentant sa rugosité. L'augmentation de la rugosité provoque l'augmentation de l'émission d'électrons secondaires [9] qui diminue le potentiel de surface. De plus, la charge corona positive contribue à cette diminution.

D'un point de vue physique, la diminution de  $V_s$  ou  $\rho_s$  peut être expliquée en considérant la modification de la structure de la bande polymère. En effet, une augmentation de la mobilité et de la densité des porteurs de charge ainsi qu'une augmentation de la densité des défauts générés pourraient accentuer les désordres dans le matériau (c'est-à-dire une densité plus élevée de défauts). Cela conduit à une augmentation du nombre de niveaux d'énergie localisés dans la bande normalement interdite de l'isolant [10,11]. Il est alors très difficile de faire la distinction entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence avec la bande polymère. Par conséquent, à mesure que le temps de vieillissement thermique augmente, la largeur de queue des états localisés dans la bande interdite augmente, conduisant à une diminution de la bande interdite du SIR vieilli [12]. Sur la base de ces considérations, le comportement du potentiel de surface ainsi que celui de la résistivité au cours du vieillissement peuvent être interprétés. Au début du vieillissement thermique, l'augmentation des deux quantités est due à l'élimination de l'humidité, par conséquent, des niveaux d'énergie des défauts correspondants dans la bande interdite. Cela entraîne une augmentation de cette bande interdite puis une diminution de la constante diélectrique de SIR. Après cette période, la création de nouveaux défauts diminue la bande interdite et augmente la constante diélectrique de SIR. Ce processus permet aux électrons d'être promus vers la bande de conduction avec des énergies d'excitation plus faibles conduisant à une augmentation du courant de fuite et donc à une diminution de sa résistivité et de son potentiel de surface.

#### **IV.4. Mesure de l'hydrophobicité**

Les tests d'hydrophobicité sont réalisés selon la méthodologie décrite dans le chapitre précédant et le guide de classification standard STRI [13]. Les résultats obtenus pour les deux types de vieillissement sont rassemblés sur la figure IV.4. L'angle de contact de l'éprouvette d'origine était d'environ 135 °.



**Figure.IV. 4:** Changement de l'angle de contact en fonction du temps de vieillissement pour les deux modes de vieillissement utilisés.

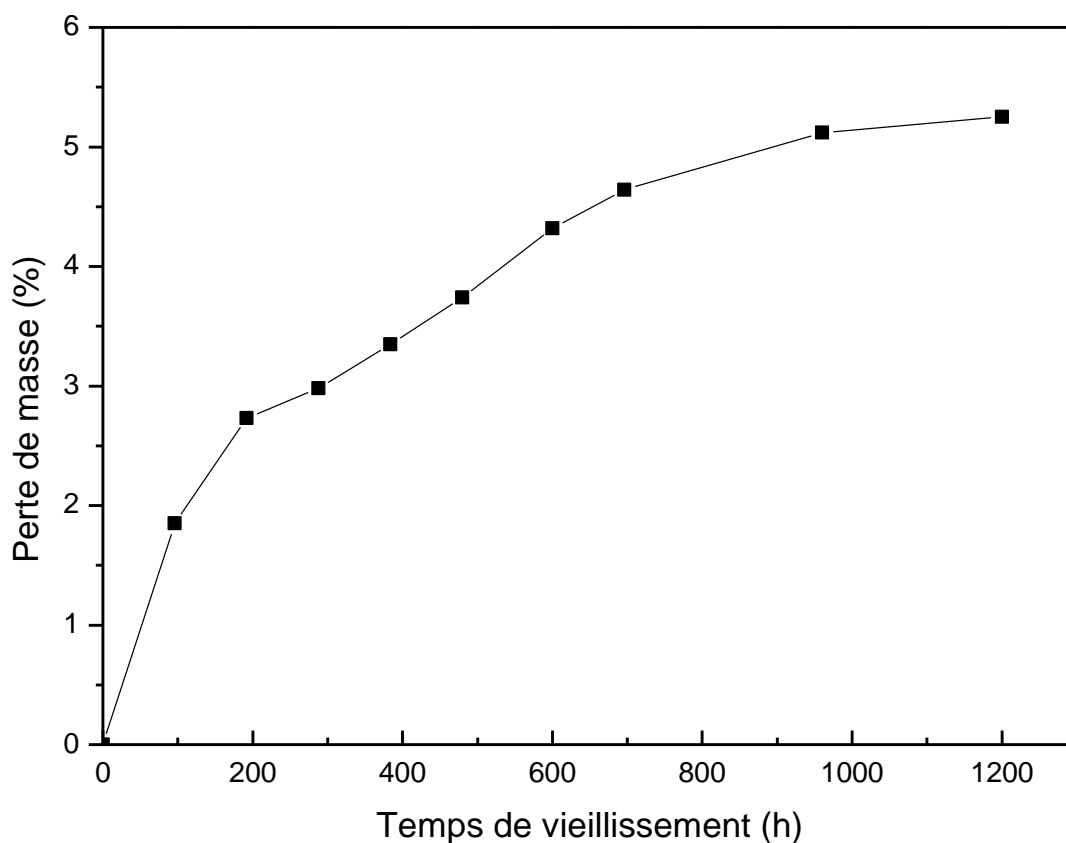
Indépendamment du mode de vieillissement, l'angle de contact (c'est-à-dire l'hydrophobicité) diminue au cours du vieillissement avec un saut survenant à 600 heures. Cependant, les valeurs de cet angle dans le cas de la combinaison du vieillissement thermique et électrique sont plus faibles et la différence est plus grande au-delà de 700 heures. La diminution est due à l'oxydation du polymère dans lequel certaines liaisons hydrophobes Si-CH<sub>3</sub> sont remplacées par des liaisons Si-OH plus hydrophiles. Le saut est dû à la disparition des groupes OH hydrophiles du fait de la polycondensation. En effet, le taux des groupes Si-CH<sub>3</sub> hydrophobes est devenu plus important que celui des groupes Si-OH hydrophiles [14].

L'angle de contact décroît après 700 h serait lié à l'augmentation de la rugosité de la surface du polymère et à la diminution de la cristallinité [8]. La différence entre les deux modes de vieillissement serait liée à la rugosité causée par la décharge corona.

En fin de compte, il y a généralement une diminution de l'hydrophobicité au cours du vieillissement accéléré. La même tendance est également observée pour vieillissement naturel sur le PDMS (élastomère de silicium) [15]. La diminution de l'hydrophobicité a favorisé la formation de gouttelettes d'eau et de canaux d'eau entraînant une décharge électrique à la surface de l'isolant utilisé. Des décharges électriques successives et répétées à la surface de l'isolant ont provoqué une perte des propriétés électriques de l'isolant.

#### IV.5. Perte de masse

La figure IV.5 représente la variation de la perte de masse en fonction de vieillissement thermique.

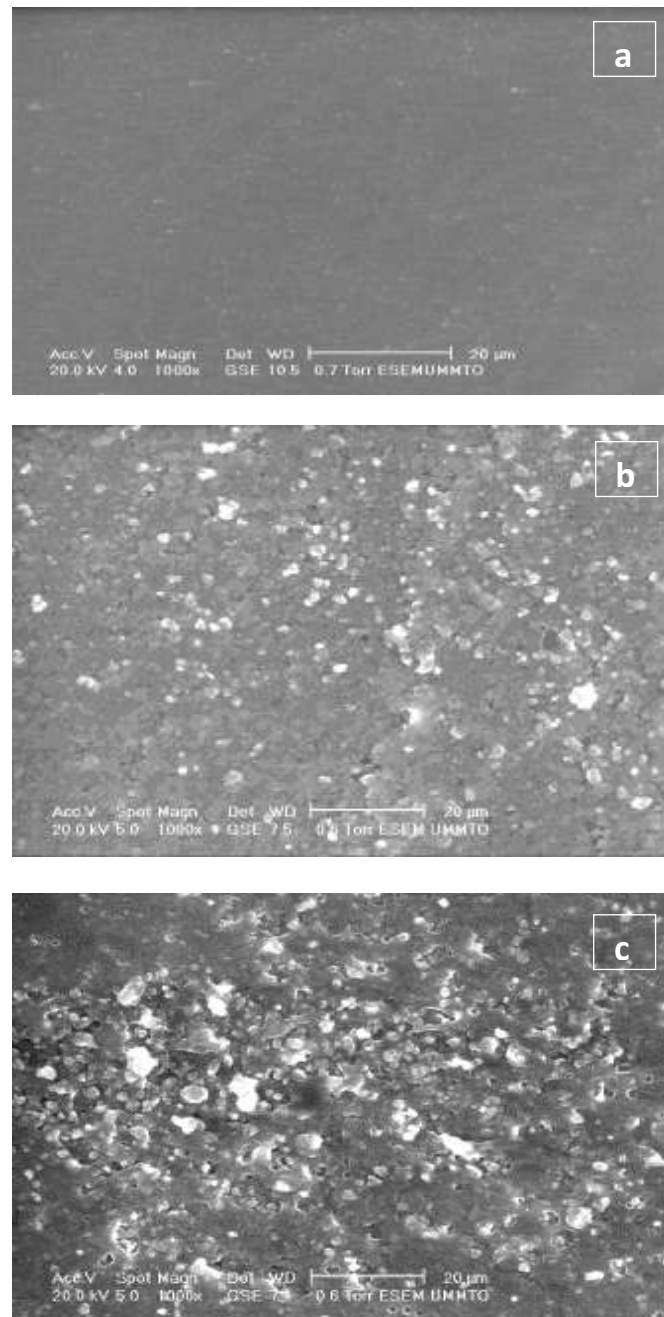


**Figure.IV.5.** Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement thermique.

Nous constatons que la perte de masse augmente avec l'augmentation du temps de vieillissement. Cette augmentation serait due à la perte d'adjuvants : les plastifiants (évaporation des produits volatiles et produits de décomposition) [16,17].

### IV.6. Morphologie des échantillons

Les images micrographiques des échantillons vierge et vieillis acquises à l'aide d'une technique ESEM sont présentées sur la figure IV.6.

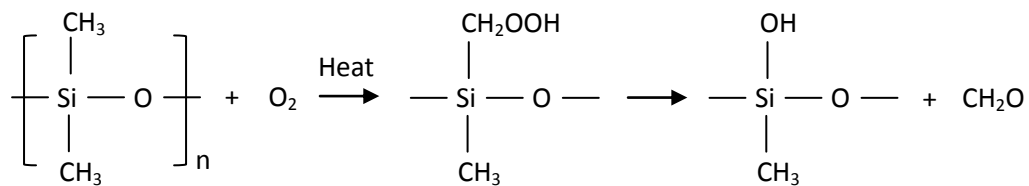
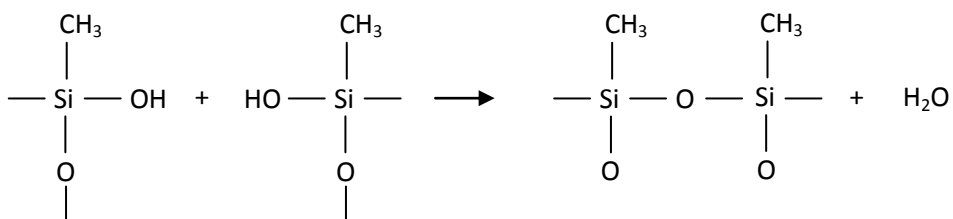
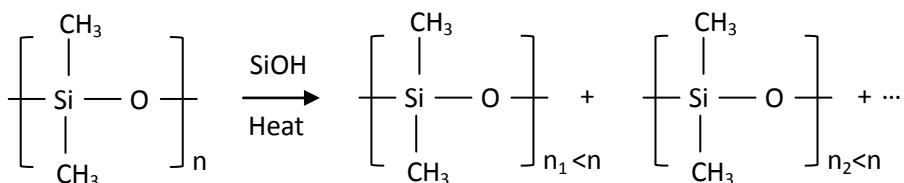
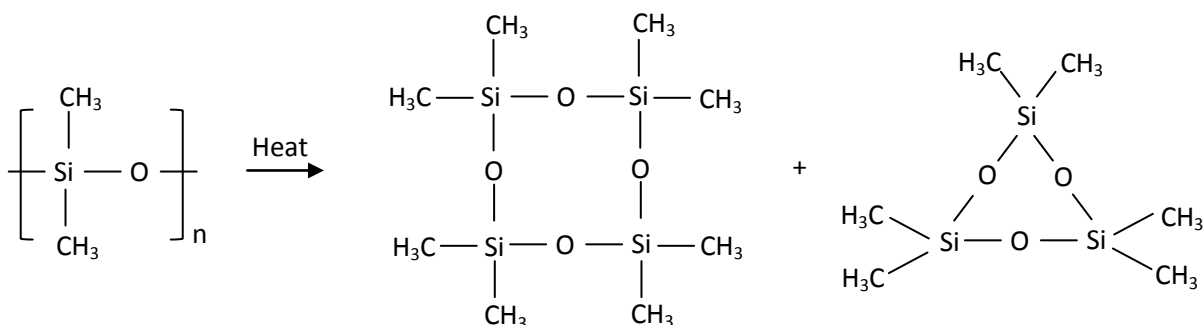


**Figure. IV.6:** Micrographies ESEM d'échantillons SIR. (a) non vieilli, (b) après vieillissement thermique, (c) après vieillissement thermique et des décharges corona. Le temps de vieillissement est de 1200 h.

Le vieillissement a un effet sur la topographie de la surface du polymère. Les échantillons non vieillis ont une surface relativement lisse, tandis que les échantillons vieillis ont leur couche superficielle dégradée. Cette couche, constituée principalement de polymère, est progressivement remplacée au cours du vieillissement par un mélange de polymère et de charges [18]. Ce processus a pour effet d'augmenter la rugosité de la surface de l'échantillon comme le montrent les images présentées ci-dessus. Il est observé que la rugosité est plus importante dans le cas du mode de vieillissement thermique et corona combiné.

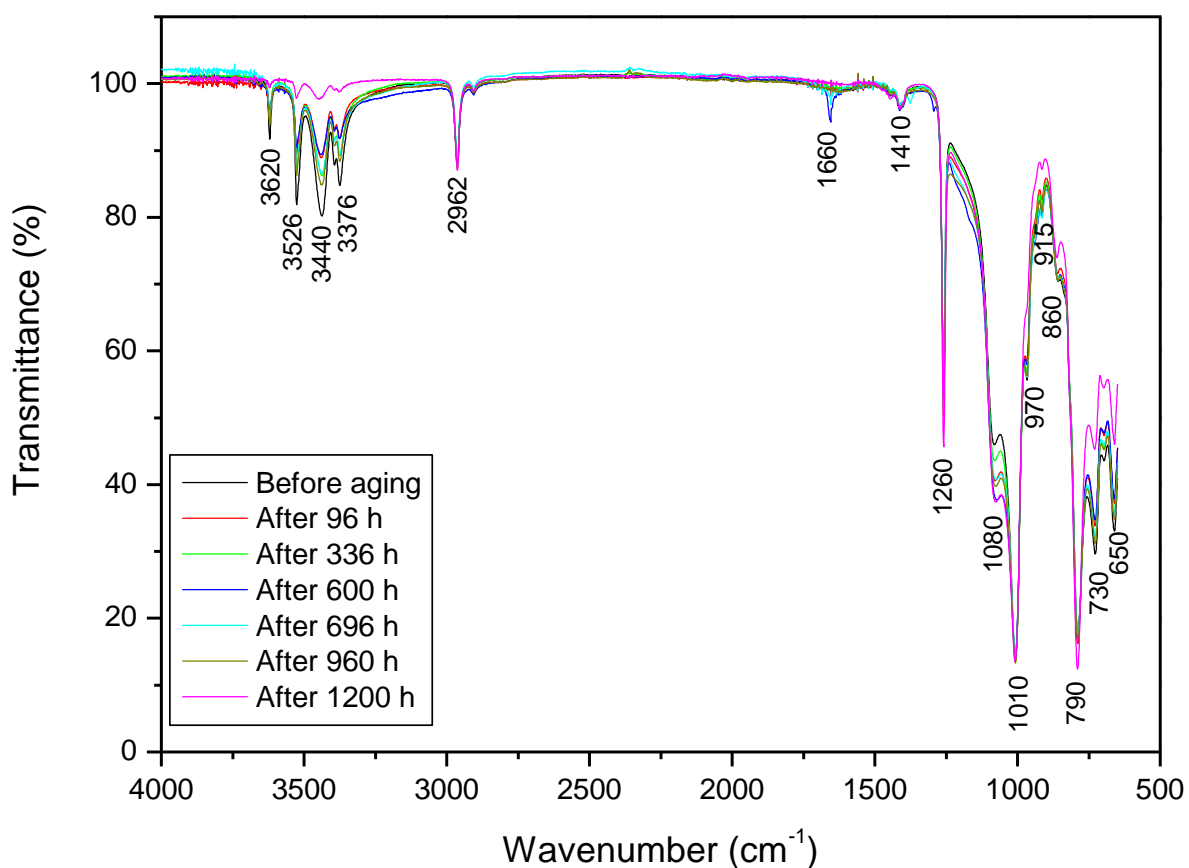
#### **IV.7. Mécanisme de changement chimique du SIR**

Le vieillissement thermique du polymère dans une étuve sous atmosphère d'air à 190 ° C conduit à la modification dans le temps de la composition et de la morphologie de la surface du polymère. Ceci s'explique par le mécanisme couramment invoqué. Il s'agit essentiellement de trois processus physico-chimiques consécutifs [8,19] à savoir l'oxydation thermique (1), la polycondensation (2), la dégradation thermique (3) et le craquage (4) (figure IV.7). Dans l'air, les groupes latéraux du SIR sont oxydés avec de l'oxygène (réaction 1). Étant donné que la liaison Si-O a des caractéristiques à la fois covalentes et ioniques, la dissolution de la structure Si-O entraîne une dégradation du SIR dans des conditions de température élevée (réaction 2). La réaction de la fissure thermique conduit à la rupture de la chaîne moléculaire en petites molécules cycliques (réaction 3). La réaction de fissuration thermique se produit à des temps de vieillissement plus longs que les réactions d'oxydation thermique et de dégradation thermique.

**OXYDATION THERMIQUE (1)****POLYCONDENSATION (2)****DEGRADATION THERMIQUE (3)****CRAQUAGE THERMIQUE (4)****Figure. IV. 7:** Processus chimique de dégradation du SIR sous vieillissement thermique

### IV.8. Analyse ATR-FTIR

La technique ATR-FTIR est utilisée pour identifier l'évolution des principales liaisons chimiques au cours du vieillissement du SIR comme le montre la figure.IV.8. Dans ce but, les nombres d'ondes et leurs groupes fonctionnels correspondants liés au matériau étudié sont déduits de la référence [20] et montrés dans le tableau IV.1. Les intensités relatives de chaque pic de la figure IV.8, normalisées au pic le plus intense (liaison  $790\text{ cm}^{-1}$  Si  $(\text{CH}_3)_2$ ) à 1200 h sont également données dans ce tableau IV.1.



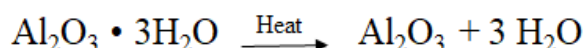
**Figure.IV.8:** Spectres ATR-FTIR de SIR vierge et vieilli thermiquement pour différents temps de vieillissement.

Tableau IV.1: Nombres d'ondes des principaux pics ou bandes, leurs groupes fonctionnels et leurs intensités relatives (normalisées au pic le plus intense à 790 cm<sup>-1</sup>) dans le cas du SiR vierge et vieilli.

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Groupes Fonctionnels	Intensité d'absorption de pics (%)						
		P	96h	336h	600h	696h	960h	1200h
3800-3200	OH	24	14	17	13.4	16.8	19.1	4
1260	Si-CH <sub>3</sub>	49.9	62.3	53.9	67.7	62.3	74.6	57.4
790	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	95	94	92	92	90	90	100 (ref)
730	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	64.6	60	62.4	59.6	61.8	62.9	52.3
1080-1010	Si-O-Si	61.4	63	64.5	71.3	68	69	71.6
1615-1590	OH of water of crystallisation (i.e. hydratation)	0	0	0	7.8	5	0	0

L'évolution des intensités normalisées des différents pics au cours du vieillissement thermique s'explique par leur mécanisme d'action vu précédemment (figure IV.7). La bande 3800-3200 cm<sup>-1</sup> correspond aux groupements OH liés par une liaison hydrogène dans le Trihydrate d'Alumine (ATH: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 3H<sub>2</sub>O) introduit dans le polymère comme charge (ignifuge) d'une part et eau absorbée par le polymère d'autre part. On constate que son intensité diminue régulièrement jusqu'à 600h à l'exception d'une légère augmentation observée à 336h. Cette intensité augmente également jusqu'à 960 h, puis a fortement diminué par la suite.

La diminution initiale (jusqu'à 96h) est liée à la décomposition de l'ATH qui perd son eau par déshydratation selon le mécanisme suivant [21]:



Cette bande de liaison Si-OH dont l'intensité devrait augmenter du fait des groupements Si-OH formés suite à l'oxydation (réaction 1). Cette tendance n'est pas observée expérimentalement au début (avant 96 h) car elle est probablement masquée par le mode

de vibration associé à la liaison OH de l'eau dans l'ATH vu précédemment (les liaisons OH de l'ATH sont prépondérantes par rapport à celles de Si-OH au début du vieillissement thermique). Cependant, à partir de 96h après l'évaporation de l'eau ATH, des liaisons Si-OH sont mises en évidence par l'augmentation du pic de  $3440\text{ cm}^{-1}$  à 336h (réaction 1). De 336h à 600h il y a une diminution de ce pic liée à la réticulation des chaînes (réaction 1). Ceci conduit à la formation d'eau soutenue par l'augmentation du pic à  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement OH de l'eau de cristallisation. Après 600h, l'eau formée commence à disparaître et les liaisons Si-OH sont à nouveau prédominantes par rapport aux groupes OH conduisant à une augmentation du pic de  $3440\text{ cm}^{-1}$ . En effet, l'augmentation de 600 h à 960 h était due à la formation d'ions OH<sup>-</sup> résultant de la rupture des liaisons Si-OH sous l'effet de la chaleur et après un long temps de vieillissement. C'est le début de la réaction 2 où ces ions OH<sup>-</sup> ont provoqué la rupture des liaisons Si-O-Si et l'apparition d'ions siloxy Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> qui ont exercé une influence majeure sur la formation d'oligomères et accéléré le processus de dégradation [22,23]. A 1200h, la forte diminution du pic de  $3440\text{ cm}^{-1}$  est associée à la disparition totale des ions OH<sup>-</sup> du fait du craquage du polymère, conduisant à des molécules cycliques (réaction 3).

Le pic à  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison OH de l'eau de cristallisation (c'est-à-dire hydratation). Sa faible intensité pour les temps de vieillissement faibles augmente soudainement à 600 h et diminue au-delà de ce temps pour s'annuler à 1200 h. En effet, au début du processus de dégradation (à partir de 600 h), l'eau formée en volume lors des processus d'oxydation-polycondensation remonte vers la surface (c'est-à-dire en intensité augmentée) pour se désorber par la suite.

L'intensité du pic correspondant à l'étirement de la liaison Si-C à  $790\text{ cm}^{-1}$  dans le groupe Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a d'abord diminué légèrement, est restée constante puis a augmenté jusqu'à environ 1200 heures. La diminution est due à la disparition partielle de ces liaisons lors de l'oxydation et de la polycondensation (c'est-à-dire de la réticulation), tandis que l'augmentation est associée au craquage, donnant des molécules cycliques avec un plus grand degré de liberté pour les liaisons Si-CH<sub>3</sub>. L'intensité du pic Si-O-Si semble augmenter très légèrement jusqu'à 600h, présente un petit plateau puis augmente après 960h de vieillissement. En effet, la polycondensation est responsable de la création de ponts Si-O-Si et à partir de 600h le polymère commence à se dégrader en donnant des chaînes plus petites (rupture des liaisons Si-O-Si dans la chaîne). L'augmentation finale est liée à la formation de molécules cycliques.

### IV.9. Analyse au microscope à force atomique

Afin de bien suivre l'évolution de l'état de surface des échantillons de SIR avant et après vieillissement, une analyse par microscope à force atomique a été accomplie. Les figures IV.9, IV.10 et IV.11 illustrent les images de topographie AFM bidimensionnelle (2D) et tridimensionnelle (3D) de 20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ .

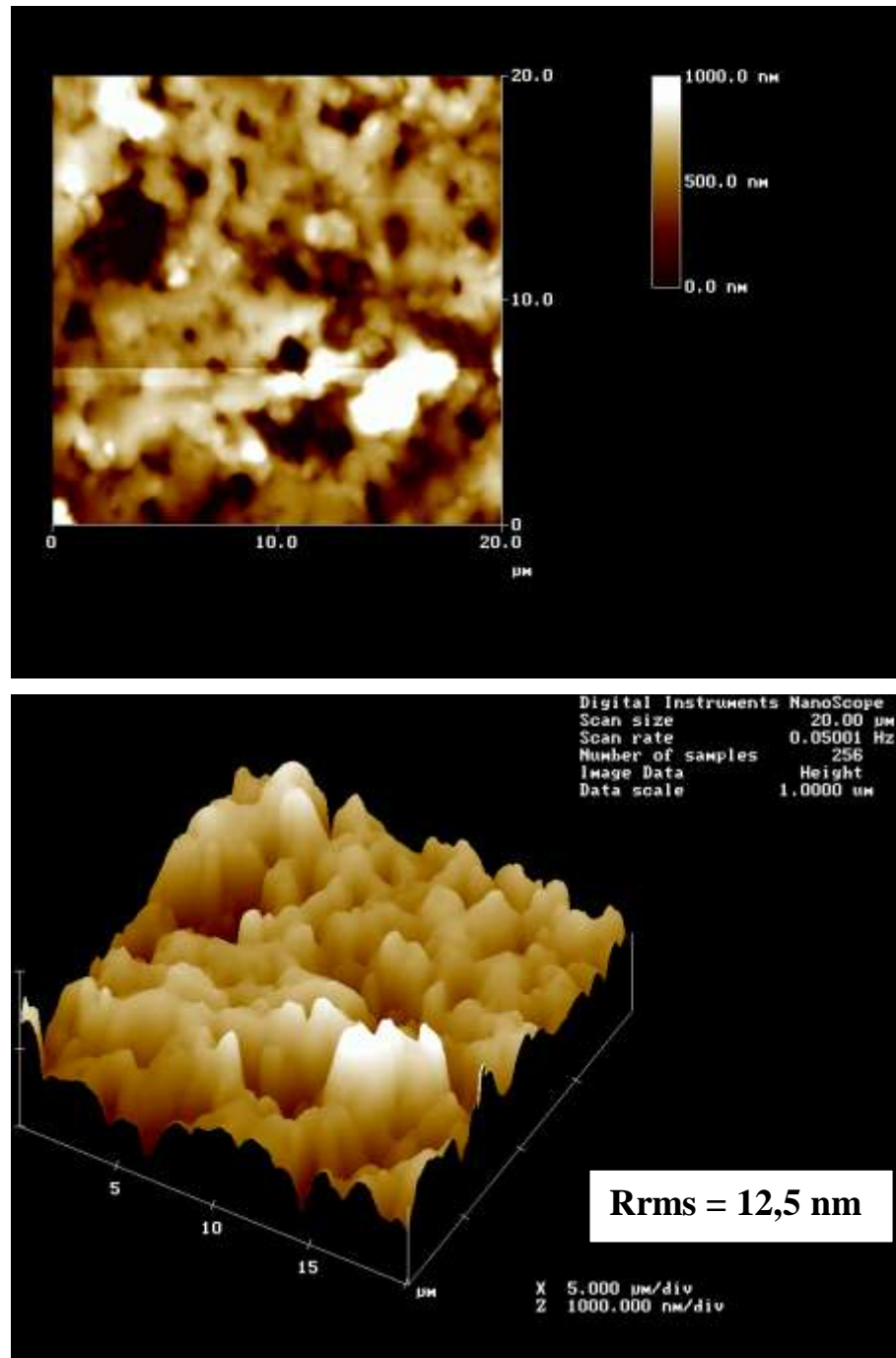
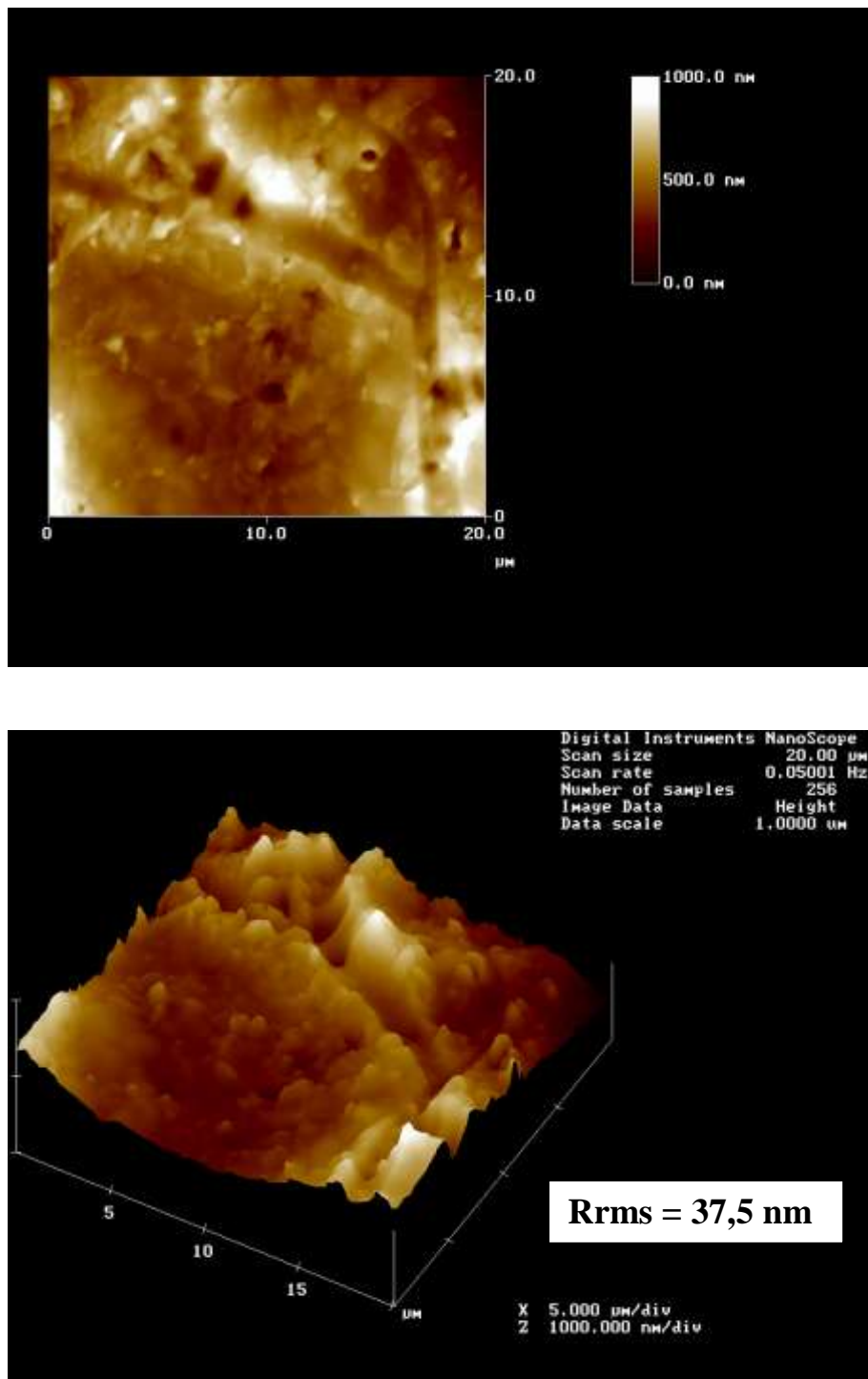
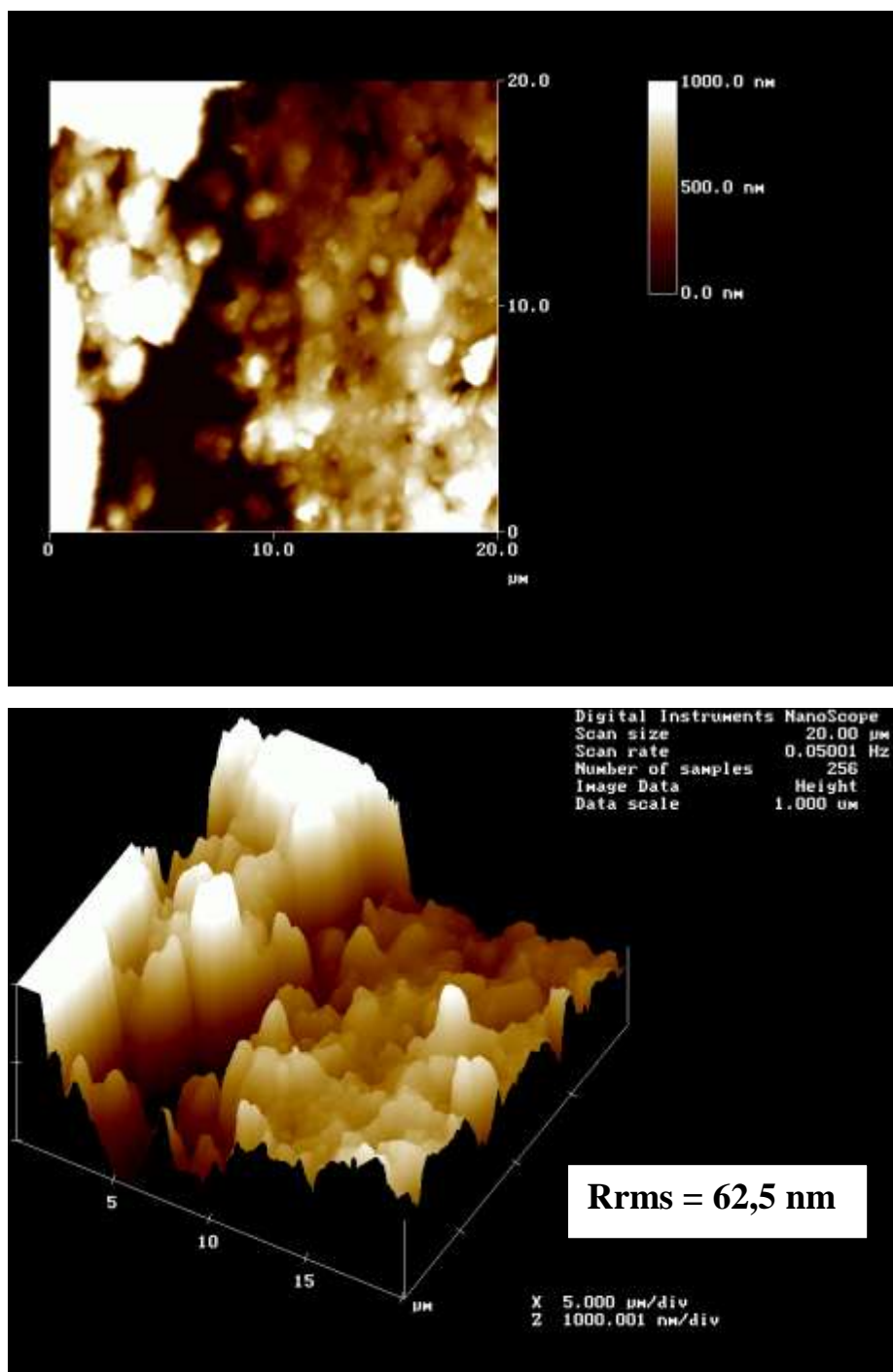


Figure IV.9 : Les Images AFM mesurées en 2D et 3D : échantillon vierge.



**Figure IV.10 :** Les Images AFM mesurées en 2D et 3D : échantillon vieilli thermiquement pendant 1200 h.



**Figure IV.11** : Les Images AFM mesurées en 2D et 3D : échantillon vieilli thermiquement pendant 1200 h et 8h sous décharges couronnes.

L'effet de l'exposition à la chaleur et aux décharges couronnes sur la morphologie de la surface des échantillons est nettement visible. Les régions sombres ont une rugosité plus élevée. Ces images illustrent clairement que les profils de rugosité du SIR présentent une augmentation significative. D'après le tableau IV.2, on peut voir que les valeurs de la rugosité quadratique moyenne (Rrms) ou Mean square roughness en anglais, mesurées pour les échantillons des échantillons vierge et vieillis sous température 190°C pendant 1200 h et ceux combinés aux décharges 8 h sous décharges couronnes, sont respectivement 12,5 ; 37,6 et 62.5 nm, ce qui indique clairement que la topologie de surface des échantillons est fortement affectée par le vieillissement thermique et beaucoup plus avec les contraintes combinées. Les mêmes résultats ont été trouvés par d'autres chercheurs sur un autre matériau. [24]

Echantillons	Rugosité quadratique moyenne (Rrms) [nm]
Non vieilli	12,5
Vieilli sous température 1200h	37,6
Vieilli 1200h et 8h sous Corona	62,5

**Tableau IV.2 :** L'évolution de la rugosité quadratique moyenne ( $R_{rms}$ ).

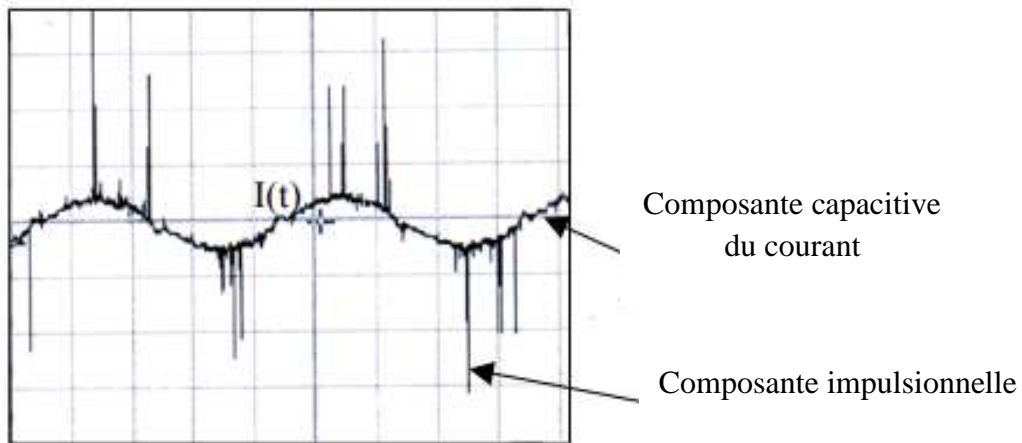
## IV.10. Etude des courants de décharges

### IV.10.1. Mesure du courant maximum de décharge

Le courant associé aux décharges de surface est enregistré à l'aide de l'oscilloscope à mémoire. La tension instantanée d'essai est visualisée à travers la voie 1 et le courant de décharge instantané est envoyé dans la voie 2 de l'oscilloscope. La figure IV.12 montre le courant de décharge avec deux composantes distinctes: - le courant capacitif dû principalement à la présence de l'isolant solide entre les deux électrodes qui se comporte comme un condensateur ou capacité (d'où le nom donné à ce courant). Ce courant est proportionnel à la tension appliquée avec laquelle il est déphasé de  $\pi / 2$  :

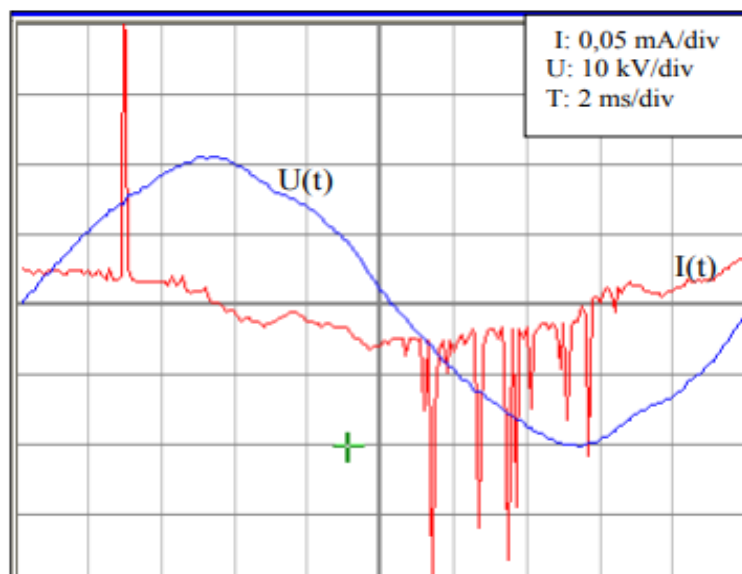
$$I_c = -C \frac{dV}{dt} \quad (\text{IV.1})$$

Où C désigne la capacité du solide isolant.



**Figure. IV.12.** Courant de décharge  $I(t)$

- Le courant impulsionnel qui est un courant dû aux décharges à la surface de l'isolant solide. Les impulsions de courant sont moins nombreuses mais elles ont une amplitude plus grande en alternance positive qu'en alternance négative. Pour des tensions supérieures à la tension d'apparition des premières impulsions, on remarque que les impulsions se décalent du pic de tension tel que relevé aussi par [25,26]. Les impulsions de courant apparaissent (Fig.IV.13) durant le premier cadran de chaque alternance positive et négative de la tension [27].

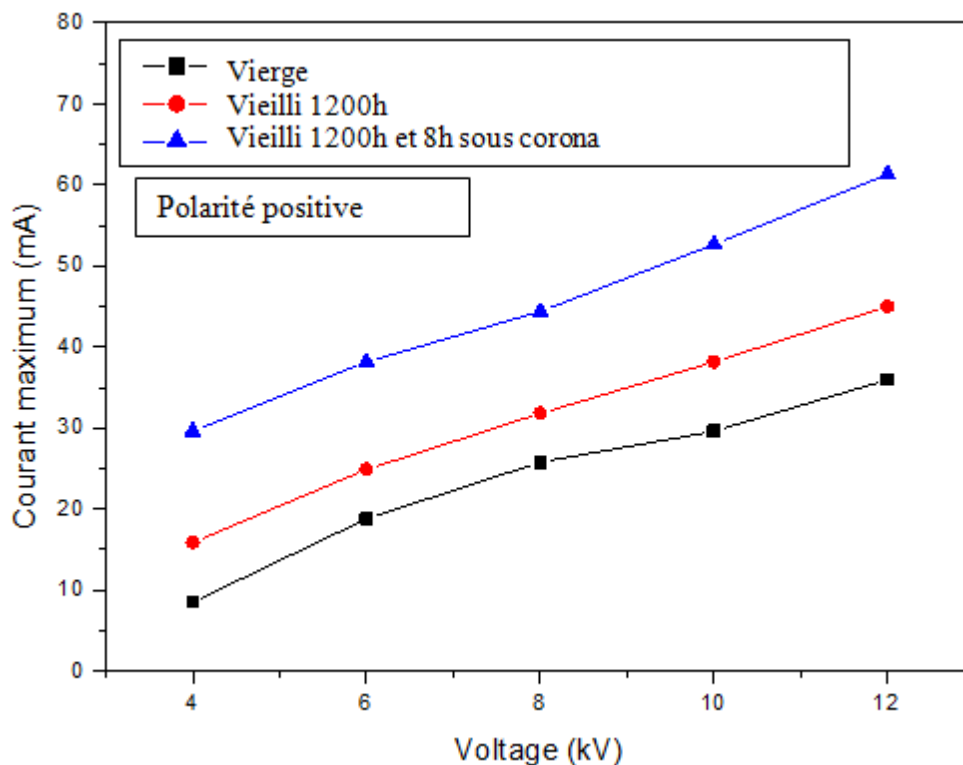


**Figure.IV.13.** Courbes de tension et de courant de décharge

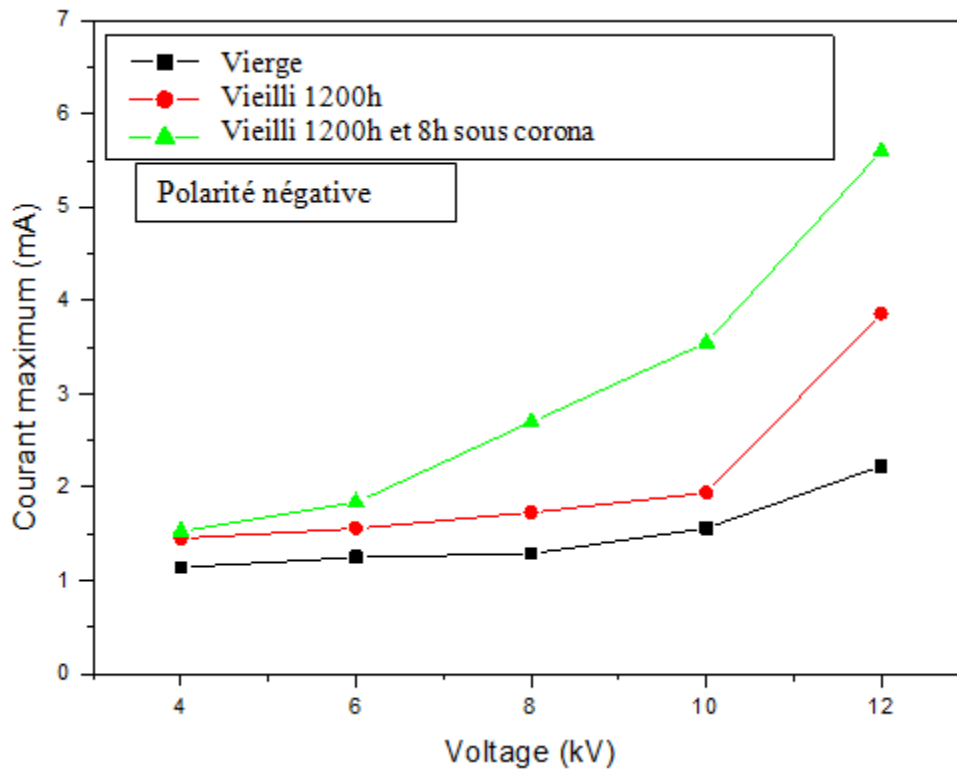
Nous enregistrons d'abord l'impulsion de courant maximale en utilisant le mode numérique d'acquisition de signaux de l'oscilloscope. En jouant sur la position du curseur du seuil de déclenchement on détermine l'impulsion maximale pour chaque valeur de tension appliquée à l'échantillon. Pour choisir la polarité de l'impulsion à mesurer, il suffit de placer ce curseur au-dessus de la ligne de référence 0 volt pour la polarité positive et au-dessous pour la polarité négative en adoptant le mode de déclenchement front montant pour la première et front descendant pour la deuxième. Une fois l'impulsion maximale enregistrée et toutes les données la caractérisant (tableau des valeurs) transmises à l'ordinateur via l'interface RS 232, nous procédons au calcul de la charge par intégration en utilisant le logiciel de calcul Matlab.

#### IV.10.2. Mesure du courant maximum de décharge

Les figures IV.14 et IV.15 montrent les variations du courant de décharge en fonction de la tension appliquée pour les alternances positive et négative respectivement.



**Figure IV.14** : Variations du courant de décharge en fonction de la tension appliquée en alternance positive



**Figure IV.15** : Variations du courant de décharge en fonction de la tension appliquée en alternance négative

L'amplitude du courant augmente avec la tension pour les deux polarités, mais celle des impulsions positives a augmenté à un rythme plus rapide. Les streamers positifs se sont développés sur des distances plus longues que celles des streamers négatifs [28].

Le courant maximal de décharge est plus important dans le cas du vieillissement thermique combiné aux décharges couronnes que dans les deux autres cas (échantillons vierges et vieillis sous température) en polarités positive et négative. Cela serait dû à l'accumulation de charge sur la surface isolante après 8 heures d'exposition à la décharge corona.

#### IV.11. Charge associée à la décharge électrique

Le courant volumique a toujours une influence sur le phénomène de claquage de l'isolant soumis à un champ électrique élevé [29]. Les modifications chimiques induites par les décharges électriques à la surface du solide isolant dépendent de la charge produite [30].

#### IV.11.1. Evaluation de la charge associée à une impulsion maximum de courant

A défaut de mesurer directement la charge superficielle, nous avons utilisé une méthode indirecte pour l'évaluer en recourant à l'enregistrement de la courbe de courant impulsionnel puis au calcul de la charge par intégration. Une fois l'impulsion maximale enregistrée et les données la caractérisant (tableau des valeurs) transmises à l'ordinateur via l'interface RS 232, nous procédons au calcul de la charge par intégration de  $I(t)$ . La charge représente le nombre d'électrons qui, lors du développement des avalanches électroniques, sont recueillis ou émis (suivant la polarité) au niveau de l'électrode haute tension. Le courant de décharge à la surface de l'isolant solide sera transmis à la terre à travers la résistance de mesure après avoir traversé l'isolant solide sous forme d'un courant de déplacement. L'intensité étant définie comme le nombre de charges électriques traversant un circuit par unité de temps, la charge impulsionnelle est calculée comme suit :

$$Q = \int_{\Delta t} I(t).dt \quad (IV.2)$$

Avec  $\Delta t$  = durée de l'impulsion

La charge impulsionnelle est donc donnée par le calcul de l'aire des impulsions de courant. Les figures IV.16, IV.17 montrent la variation de la charge maximale de l'impulsion de courant en polarités positive et négative respectivement en fonction de la tension avant et après vieillissement des échantillons de SIR. La charge varie globalement en  $U^2$

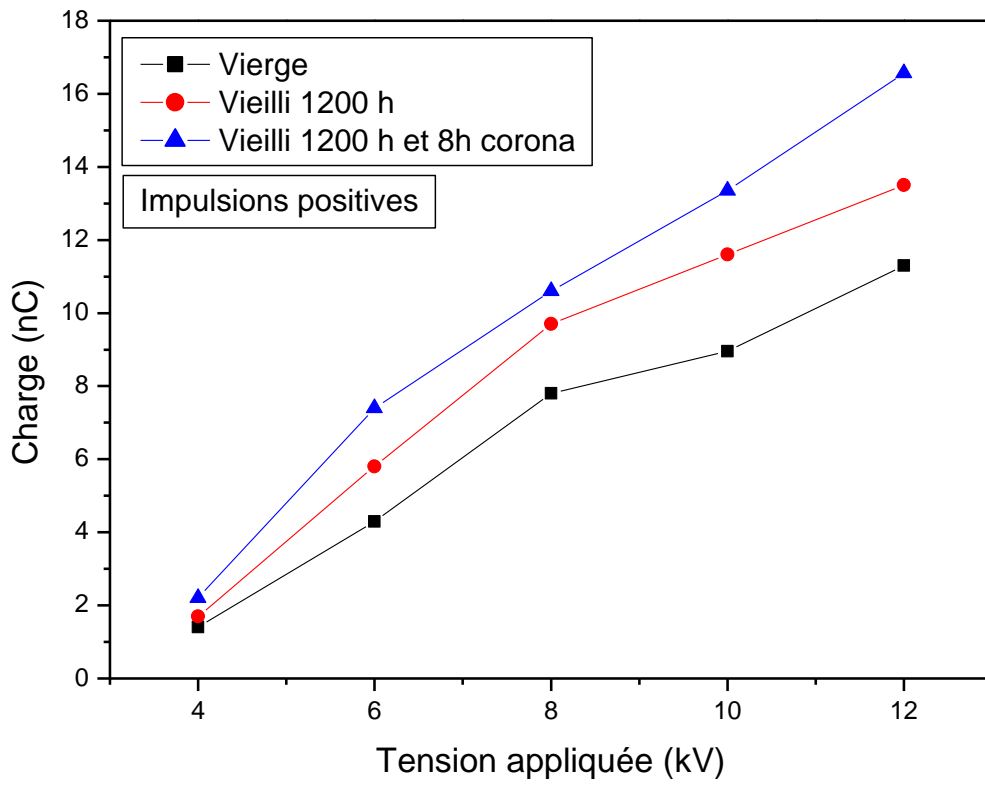


Figure IV.16. Charge négative maximale en fonction de la tension appliquée

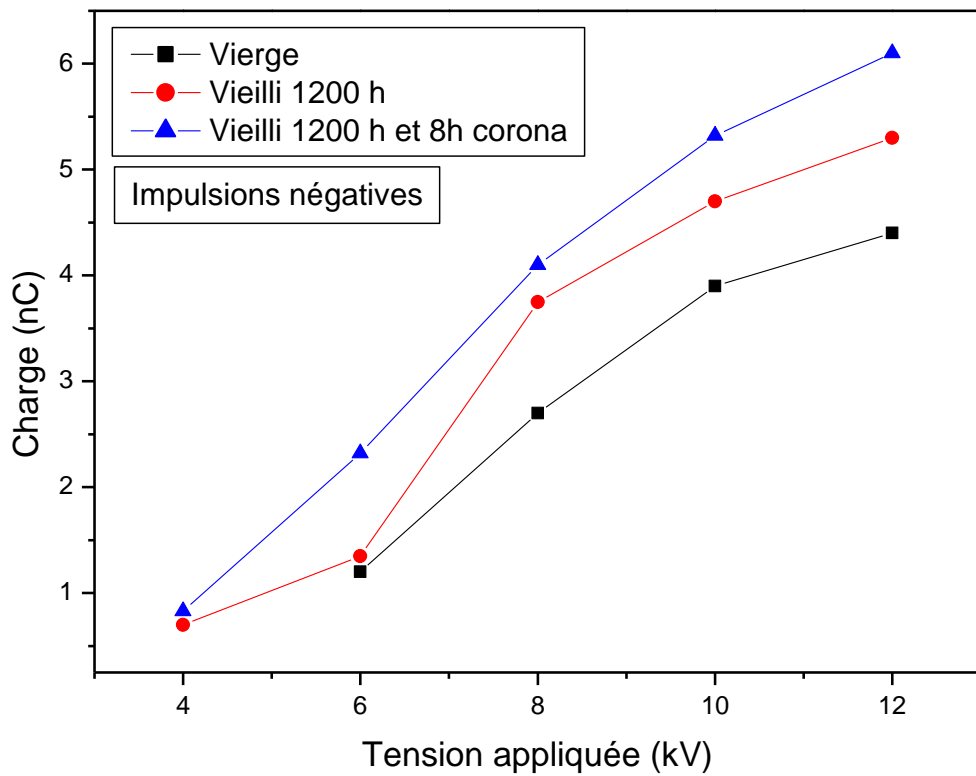


Figure IV.17. Charge négative maximale en fonction de la tension appliquée

Nous pouvons interpréter l'allure de la courbe  $Q=f(U)$  de la façon suivante :

Lorsqu'une impulsion de courant est enregistrée, la décharge correspondante s'étend sur une longueur  $L$  à la surface d'un isolant d'épaisseur  $d$ . La capacité du diélectrique à l'endroit où se produit la décharge est proportionnelle à la longueur de cette dernière :

$$C = K_1.L/d \quad (IV.3)$$

Comme la longueur de la décharge est proportionnelle à la tension appliquée [31], nous pouvons écrire :

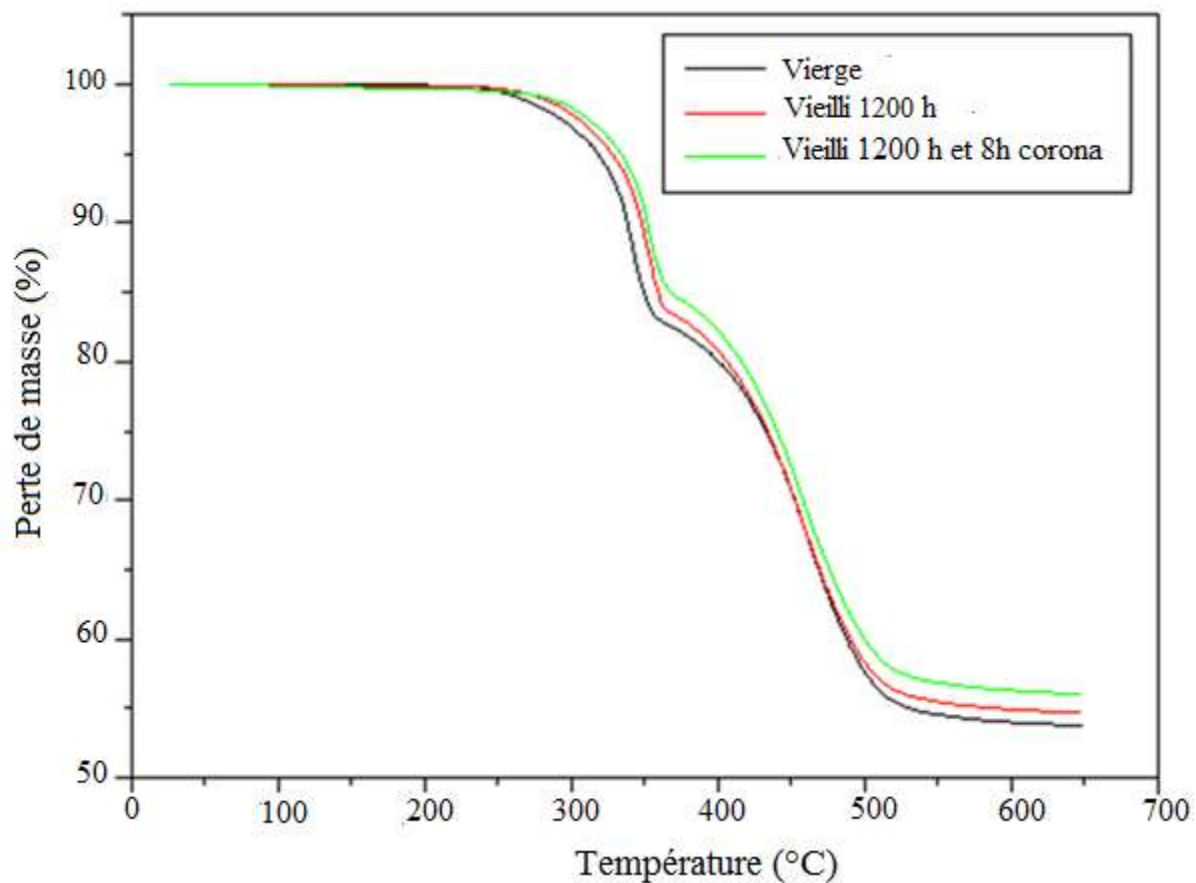
$$C = K_1(K_2.U)/d \quad (IV.4)$$

$$Q = K.U^2/d \quad (IV.5)$$

La charge est proportionnelle au carré de la tension.

#### IV.12. Analyses ATG-DTG

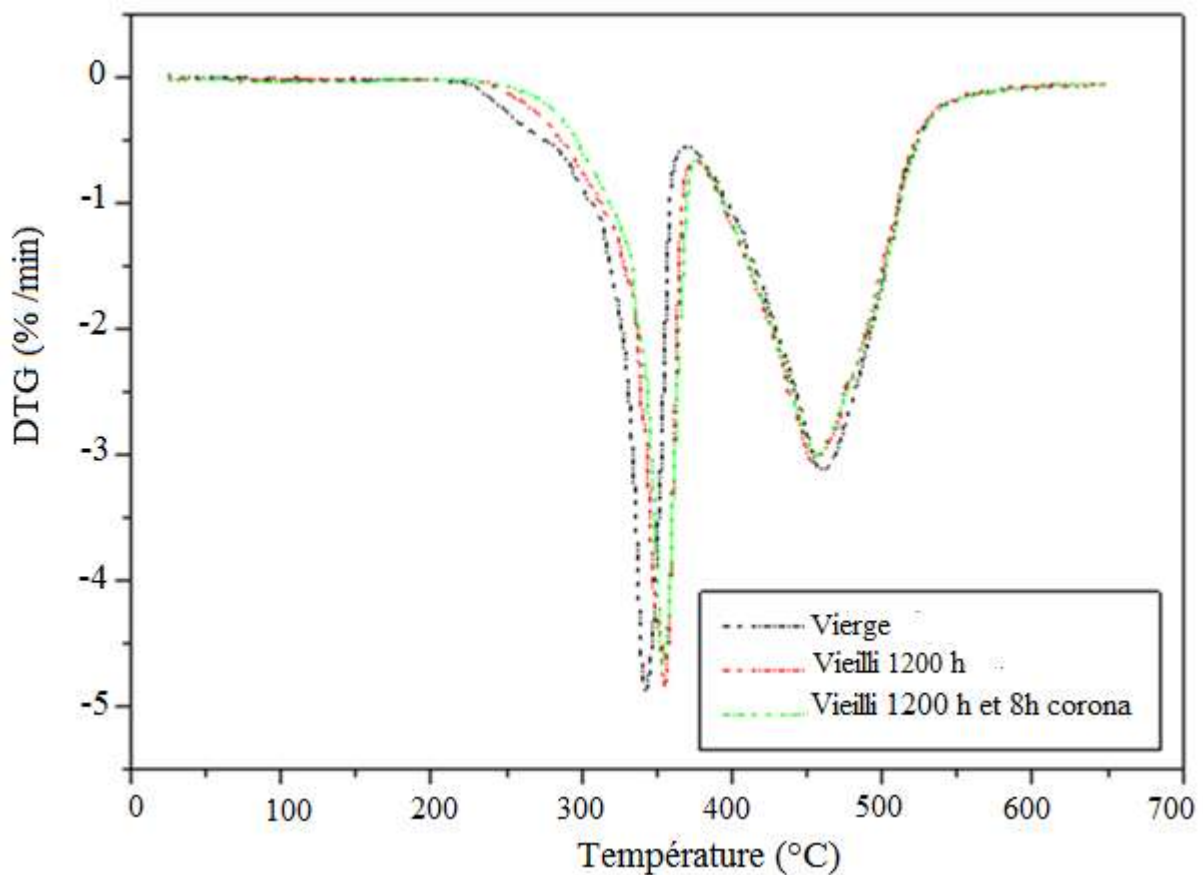
Les figures IV.18 et IV.19 montrent les résultats des analyses ATG-DTG pour l'étude de la stabilité thermique.



**Figure IV.18.** Variation de la perte de masse en fonction de la température

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons du SIR non vieilli (vierge) (noir) et vieillis thermiquement pendant 1200 heures (rouge) et vieillis thermiquement pendant 1200 heures associé aux décharges couronnes pendant 8 heures (vert) montrent deux pertes de masse. La première perte de masse a lieu entre 250°C et 360°C qui pourrait être attribuée à la déshydratation de Trihydrate d'Alumine (ATH) pour les échantillons [32]. Cette dernière représente environ 15% à 17% de la perte totale du poids. La deuxième perte de masse a lieu à des températures comprises entre 360°C et 510°C. Cette diminution significative de poids se produit à la suite de la décomposition thermique dans la chaîne chimique principale de SIR à des températures supérieures à 360 ° C [33] avec une perte de poids totale de 45%.

Dans l'analyse thermique différentielle (DTG) (figure IV.16), la dépolymérisation thermique de la chaîne siloxane principale [34] correspond à des pics endothermiques à 340°C et 460°C.



**Figure IV.19.** Variation la vitesse de la perte de masse en fonction de la température

### IV.13. Conclusion

Dans ce chapitre nous, avons étudié les effets de la contrainte thermique et de la décharge corona sur les propriétés d'un polymère, la silicone rubber (SIR). La dégradation de la surface est mise en évidence par les différentes techniques utilisées. La permittivité et le facteur de perte ont diminués après le vieillissement thermique.

La résistance superficielle, le potentiel de surface des échantillons de SIR ont chuté de plusieurs ordres de grandeur pour les deux modes de vieillissement. Néanmoins, nous avons constaté que les 2 paramètres, diminuent plus rapidement pour le vieillissement thermique et décharge corona combiné, que dans le vieillissement thermique seul.

L'angle de contact de la surface vieillie a également diminué dans les deux modes de vieillissement. Les spectres infrarouges confirment la formation d'oxygène à la surface de l'échantillon. En effet, des groupements Si-OH se sont formés suite à l'oxydation de la surface. De façon générale, l'attachement d'atomes d'oxygènes à la surface du solide isolant réduit l'hydrophobicité de ce dernier. Les images obtenues au microscope électronique à balayage confirment que ces échantillons ont subi une dégradation.

L'analyse AFM à montré que la surface des échantillons vieillis sous température combiné aux décharges couronnes devient beaucoup plus rugueuse que celles des échantillons vierge et vieillis sous température.

Le courant de décharge et la charge associée augmentent en fonction de la tension appliquée pour les deux polarités, leur amplitude est plus grande en polarité positive.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons du SIR à montré qu'il y à eu deux phases de pertes de masse, la première entre 250°C et 360°C et la deuxième entre 360°C et 510°C.

Nous avons donné un processus chimique pour expliquer la dégradation de la silicone rubber soumis à un vieillissement thermique.

Bien que la surface de l'isolant soit propre au départ, la température et les décharges peuvent transformer ses propriétés physico-chimiques et la rendre encore plus vulnérable à l'action de ces décharges à cause de la diminution de son hydrophobicité et de la formation de produits de décomposition.

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV**

- [1] A.Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug, “Comportement diélectrique et mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique continu”, *Annales de Chimie, Science des matériaux*, Vol. 25, pp. 457-470, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(00\)80021-5](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(00)80021-5)
- [2] C. Kim, Z. Jin, P. Jiang, Z. Zhu, G. Wang, Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range, *Polymer Testing*, Vol. 25, No. 4, pp. 553-561, June 2006. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.03.009>
- [3] B. Gustafsson, J.-O. Boström, R.C. Dammert, “Stabilization of peroxide Crosslinked polyethylene”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* Vol. 261/262, pp. 93-99, 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-9505\(19981201\)261-262:1<93::AIDAPMC93>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-9505(19981201)261:262:1<93::AIDAPMC93>3.0.CO;2-Y)
- [4] I.Ghasemi, J. Morshedian, “The effect of co-agent on the peroxide crosslinking of LDPE”, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 12, pp. 119-125, 2003.
- [5] Novites et al., “Scorch extending curing/cross-linking composition”, U.S. Patent 6,197,213, 2001.
- [6] L.Boukezzi « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du Polyéthylène Réticulé Chimiquement utilisé dans l’isolation des câbles de haute tension », Thèse de Doctorat, ENP, 2007.
- [7] A.Motori, G.C. Montanari, S. Gubanski, “Low-Frequency dielectric properties for diagnosis of aging in polymeric cables”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pp. 1715-1724, 1996. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960314\)59:11<1715::AID-APP7>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960314)59:11<1715::AID-APP7>3.0.CO;2-R)
- [8] J. Grasaesom, S. Thong-om, W. Payakcho, B. Marungsri, *World Academy of Science, Eng. Technol. Int. J. Electr. Comput. Eng.* 2011, 5, 1896. [doi.org/10.5281/zenodo.1079080](https://doi.org/10.5281/zenodo.1079080)
- [9] S. Rondot, O. Jbara, S. Fakhfakh, R. Belkorissat, J. M. Patat, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2011, 269, 2117. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.07.001>.

- [10] B. G. Streetman, Solid State Electronic Devices, 3rd ed., PrenticeHall, Englewood Cliffs, New Jersey 1995.
- [11] R. Jayakrishnan, C. SudhaKantha, K. P. Vijayakumar, S. A.Khan, D. K. Avasthi, J. Appl. Phys. 2008, 103, 023709.<https://doi.org/10.1063/1.2829812>
- [12] D. Bouguedad, O. Jbara, S. Rondot, A. Mekhaldi, A. Hadjadj,IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2012, 19(3), 981.**DOI:** [10.1109/TDEI.2012.6215103](https://doi.org/10.1109/TDEI.2012.6215103).
- [13] Y. A. Bencherif, A. Mekhaldi, J. Lobry, P. Bonnaud, J. Electr.Eng. Technol. 2019, 15.
- [14] Y. Zhu, Polym. Test. 2019, 74, 14.
- [15] N. I. N. Ismail, A. Ansarifar, M. Song, J. Appl. Polym. Sci. 2014, 131(22), 41061. <https://doi.org/10.1002/app.41061>.
- [16] D. Bouguedad, A. Mekhaldi, A. Boubakeur, O. Jbara, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques et physiques de l’Ethylène-Propylène-Diène Monomère (EPDM)”, 6<sup>ème</sup> Conférence Nationale sur la Haute Tension, Taghit, Proceedings, Algerian Journal of Technology, pp. 265-269, 2007.
- [17] Y. Zhou, Y. Zhang, L. Zhang, D. Guo, X. Zhang, M. Wang, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2016, 23(2),748.**DOI:** [10.1109/TDEI.2015.005514](https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.005514)
- [18] Stanislaw M. Gubanski Outdoor Polymeric Insulators: Role of Corona in Performance of Silicone Rubber Housings, 2015 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena.**DOI:** [10.1109/CEIDP.2015.7352066](https://doi.org/10.1109/CEIDP.2015.7352066).
- [19] B. Marungsri, H. Shinokubo, R. Matsuoka, IEEE Trans. Electr. Insul. 2006, 13, 129.**DOI:** [10.1109/TDEI.2006.1593411](https://doi.org/10.1109/TDEI.2006.1593411).
- [20] R. Saldivar-Guerreroa, R. Hernández-Corona, F. A. Lopez- Gonzalez, L. Rejon-Garcia, Electr. Power Syst. Res. 2014, 117, 202.**DOI**[10.1016/j.epsr.2014.12.001](https://doi.org/10.1016/j.epsr.2014.12.001)
- [21] D. Ghosh, D. Khastgir, ACS Omega 2018, 3, 11317..
- [22] N. S. Kasalkova, P. Slepicka, Z. Kolska, V. Svorcik, Wettability and Other Surface Properties of Modified Polymers, Edit IntechOpen, Tarbiat Modares University, Iran 2015.<http://dx.doi.org/10.5772/60824>.

- [23] Hui Zhang, Youping Tu, Yi Lu, Zhuo Xu, Conghui Chen, Lifang Xie "Study on aging characteristics of silicone rubber insulator sheds using FTIR", IEEE International Symposium on Electrical Insulation (ISEI), 10-13 June 2012, San Juan, Puerto Rico, USA, 2012. DOI: [10.1109/ELINSL.2012.6251431](https://doi.org/10.1109/ELINSL.2012.6251431)
- [24] M. Moudoud, A. Hedir, O. Lamrous, S. Diaham, T. Touam "Physical ageing of insulating polystyrene from dielectric properties measurements and structural analysis". Mater. Res. Express 6 (2019). doi.org/10.1088/2053-1591/ab316f
- [25] J. Lewis, T.S. Sudarshan, J.E. Thompson, D. Lee and R.A. Dougal, "Pre-breakdown and Breakdown Phenomena of Dielectric Surface in Vacuum and Nitrogen Gas Stressed by 60 Hz Voltage" IEEE Conf. Record 6 Interfacial Phenomena in Practical Systems- Gaithburg, MD, USA, 19-20 september 1988.
- [26] Y. Yamano, Y. Takahashi and S. Kobayashi, "Improving Insulator Reliability with Insulating Barriers", IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 25, N° 6, pp. 1174-1179, 1990.
- [27] M. A. Handala and M. Moudoud, "Prebreakdown current in an air gap with dielectric barrier stressed by 50 Hz voltage", Record of the Fifth International Middle East Power Conference MEPCON'97, Alexandria, Egypt, Jan 4-6, pp. 675-678, 1997.
- [28] R.S. Nema and F. Zahra "Study of Corona Pulses in Air-Solid Interface" I.E.E.E. Conference Record of International Symposium on Electrical Insulation, pp 407-410, Virginia, USA, 1998.
- [29] E. Nasser, "Development of Spark in Air from a Negative Point", J. Appl. Phys., Vol. 42, pp. 2839-2847, 1971.
- [30] M. Gamez-Garcia, R. Bartnikas and M.R. Wertheimer, "Correlation of Surface Degradation and Charge Trapping in XLPE Subjected to Partial Discharges", IEEE Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 287-291, Boston, 1988.

- [31] A.B. Saveliev and G.J. Pietsh, “On the structure of dielectric barrier surface discharges”, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, “Hackone VIII”, Vol. 2, pp. 229-233, 2002.
- .
- [32] Yoshimura, N.; Kumagai, S.; Nishimura, S. Electrical and environmental aging of silicone rubber used in outdoor insulation. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 1999, 6, 632–650. Doi :10.1109/94.765912
- [33] Kumagai, S.; Yoshimura, N. Hydrophobic transfer of RTV silicone rubber aged in single and multiple environmental stresses and the behavior of LMW silicone fluid. *IEEE Trans. Power Deliv.* 2003, 18, 506–516.
- [34] Chen X, Song W, Liu J, Chuanmei J and Yi Q 2015 *J. Therm. Anal. Calorim.* 120 1819.

---

---

# **Conclusion générale**

---

---

## Conclusion générale

Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé au sein du laboratoire des technologies avancées du génie électrique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou en collaboration avec le laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux (LISM) de l'université de Reims-Champagne Ardennes (France). Il a été complètement dédié à l'étude expérimentale du vieillissement thermique et électrique de la silicone rubber (SIR).

Les échantillons de la SIR ont été vieillis à une température de 190 °C pendant 1200h. Ensuite une décharge corona a été appliquée sur les éprouvettes pendant 8 heures avec une tension alternative de 12 kV.

Dans ce but, nous nous sommes d'abord intéressés à la mesure des paramètres électriques (résistivité surfacique et potentiel de surface, constante diélectrique et facteur de pertes) qui sont de bons indicateurs de l'état de vieillissement d'un isolant. Ensuite, nous avons étudié l'évolution dans le temps, des paramètres physiques (l'hydrophobicité et la perte de masse). En fin nous avons analysé les dégradations subies par le solide isolant sous l'action de la chaleur (température) et de décharges électriques.

Les résultats ont montré que les propriétés électriques de l'isolation détériorent, en particulier, le potentiel de surface et la résistivité de surface. Les évolutions de ces deux grandeurs au cours du vieillissement sont parfaitement corrélées et des valeurs plus faibles de  $V_s$  et  $p_s$  ont été obtenues en fin de vieillissement. Cette réduction a été expliquée sur la base d'un mécanisme en trois étapes, première oxydation, puis réticulation du polymère (polycondensation), la dégradation du polymère est la troisième et la plus longue étape.

Cette dégradation a été observée à l'aide des images MEB, qui montrent la présence des points blancs et des cratères à la surface des échantillons vieillis, ce qui conduit à l'augmentation de la rugosité de surface avec le vieillissement.

Ces explications sont appuyées par les résultats de l'analyse FTIR. Cette analyse a montré principalement la modification des liaisons Si-CH<sub>3</sub>, Si-O-Si et OH en adéquation avec le mécanisme proposé et permet par conséquent d'expliquer l'évolution de  $V_s$  et  $p_s$ . La combinaison des effets thermiques et électriques a conduit à une détérioration plus importante du polymère.

Les spectres infrarouges confirment la formation d'oxygène à la surface de l'échantillon. En effet, des groupements Si-OH se sont formés suite à l'oxydation de la surface. De façon générale, l'attachement d'atomes d'oxygènes à la surface du solide isolant réduit l'hydrophobicité de ce dernier. Cela a été confirmé par la mesure de l'angle de contact. En effet, l'angle de contact de la surface vieillie a diminué dans les deux modes de vieillissement. Le vieillissement combiné (thermique et corona) accélère la diminution de l'angle de contact.

Les mesures des propriétés diélectriques (constante diélectrique et facteur de pertes) et celle de la perte de masse ont encore confirmé la dégradation du matériau.

L'analyse AFM a confirmé la dégradation du polymère après vieillissement. En effet, la surface des échantillons vieillies sous température combinée aux décharges couronnes devient beaucoup plus rugueuse que celles des échantillons vierges et vieillies sous température.

Le courant de décharge et la charge associée augmentent en fonction de la tension appliquée pour les deux polarités, leur amplitude est plus grande en polarité positive.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons du SIR a montré qu'il y a eu deux phases de pertes de masse, la première entre 250°C et 360°C et la deuxième entre 360°C et 510°C.

Comme perspectives, nous souhaitons encore pousser la durée de vieillissement thermique et avec d'autres températures. Réaliser de nouvelles méthodes de caractérisation à savoir la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et des essais mécaniques.

---

---

# **Publications du doctorant**

---

---

# Publications du doctorant

## Articles de revues internationaux

1. **E. Belhiteche**, S. Rondot, M. Moudoud, P. Dony, O. Jbara “**Electrical insulation properties of silicone rubber under accelerated corona and thermal aging**” Polymere Engineering and Science, Volume 61, Issue 3, PP 706-7015, Mars 2021.

## Articles de conférences internationales

1. **E. Belhiteche**, S. Rondot, M. Moudoud, O. Jbara « **Electrical and chemical behavior of silicone rubber under electrical aging** » ICAMME19 April 15-19, 2019. Meknes, Morocco
2. **E. Belhiteche**, S. Rondot, M. Moudoud, O. Jbara « **Effect of AC Corona Discharge on Surface Potential and Hydrophobic Properties of Silicone Rubber** » the 35th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-35) May 26 - 30, 2019 , Izmir-Çeşme, Turkey.
3. **E. Belhiteche**, F. Zebboudj, M.A.Handala “**Evaluation of surface degradation of PVC under electrical aging using Dielectric Spectroscopy, SEM and FTIR analysis**” 9th International Conference on Insulated Power Cables Jicable'15 - Versailles 21-25 June, 2015.
4. **E. Belhiteche**, F. Zebboudj, N.Kireche M.A.Handala « **Effets des décharges partielles sur la résine époxy utilisée dans l’isolation des machines électriques** », *9ème conférence de la Société Française d’Electrostatique, 27-29 aout 2014, Toulouse, France.*
5. **E. Belhiteche**, F. Zebboudj, N.Kireche M.A.Handala « **Influence des Caractéristiques de l’Interface Air-Solide sur les Impulsions de Courant et la Charge Associée** » , *8ème conférence de la Société Française d’Electrostatique, 3-5 juillet 2012, Cherbourg-Octeville, France.*

## Articles de conférences nationales

1. **E. Belhiteche**, F. Zebboudj, N.Kireche M.A.Handala « **Effet du temps de vieillissement sur l’hydrophobicité de polymères soumis à une décharge couronne** », *9ème Conférence Nationale sur la Haute Tension 09-11 Avril 2013, Laghouat, Algérie.*
2. F. Zebboudj **E. Belhiteche**, , N.Kireche M.A.Handala « **Caractérisation Electrique d’une Résine Epoxy** », *9ème Conférence Nationale sur la Haute Tension 09-11 Avril 2013, Laghouat, Algérie.*
3. N.Kireche **E. Belhiteche** F. Zebboudj, , M.A.Handala « **Caractérisation physico-chimique du copolymère SAN/PMMA** », *9ème Conférence Nationale sur la Haute Tension 09-11 Avril 2013, Laghouat, Algérie.*

## **RESUME**

Dans cette thèse, nous présentons le comportement diélectrique et physico chimique de la silicone rubber (SIR) utilisé dans l'isolation électrique, vieilli thermiquement et sous décharge corona. Des essais diélectriques et physico chimique ont été effectués sous vieillissement thermique sur des échantillons de SIR. Nous mesurons la résistivité transversale  $\rho_s$ , la constante diélectrique, le facteur de pertes diélectriques, l'hydrophobicité et le potentiel de surface  $V_s$  avant et après vieillissement. Cette caractérisation a été complétée par l'analyse FTIR-ATR et observations au MEB et AFM. Les résultats sont hautement reproductibles et mettent en évidence une bonne corrélation entre  $V_s$  et  $\rho_s$ . Il a été observé que le vieillissement thermique combiné au vieillissement électrique détériore davantage les propriétés électriques du polymère que le vieillissement thermique seul.

### **Mots clés**

Décharge corona, Propriétés électriques, FTIR-ATR, silicone rubber, surface dégradation, vieillissement thermique.

## **ABSTRACT**

In this thesis, we present the dielectric and physicochemical behavior of silicone rubber (SIR) used in electrical insulation, thermally aged and under corona discharge. Dielectric and physico-chemical tests were carried out under thermal aging on SIR samples. We measure the transverse resistivity  $\rho_s$ , the dielectric constant, the dielectric loss factor, the hydrophobicity and the surface potential  $V_s$  before and after ageing. This characterization was completed by FTIR-ATR analysis and SEM and AFM observation. The results are highly reproducible and show a good correlation between  $V_s$  and  $\rho_s$ . It has been observed that thermal aging combined with electrical aging deteriorates the electrical properties of the polymer more than thermal aging alone.

### **Keywords**

Corona discharge, electrical properties, FTIR-ATR, silicone rubber, surface degradation, thermal aging.