

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

MEMOIRE

de fin d'étude

en vue de l'obtention du diplôme de

Master

Spécialité : Electrotechnique

Option : Entraînements Electriques

Thème

**Effet du vieillissement hydrothermique sur
la tenue diélectrique d'une isolation à base
du polyester-imide et du polyamide imide**

Proposé et dirigé par :

M^r. Mohammed NEDJAR

Etudié par :

M^r. Rabah ZIDOUNI

Soutenu le 04 juillet 2013

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

MEMOIRE

de fin d'étude

en vue de l'obtention du diplôme de

Master

Spécialité : Electrotechnique

Option : Entraînements Electriques

Thème

**Effet du vieillissement hydrothermique sur
la tenue diélectrique d'une isolation à base
du polyester-imide et du polyamide imide**

Proposé et dirigé par :

M^r. Mohammed NEDJAR

Etudié par :

M^r. Rabah ZIDOUNI

Soutenu le 04 juillet 2013



REMERCIEMENTS

Je tiens à présenter mes Remerciements les plus sincères à mon encadreur, Monsieur Nedjar Mohammed, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, j'aimerais lui présenter mes vifs sentiments de reconnaissance pour avoir dirigé ce travail, et aussi pour sa patience, ses précieux conseils, et la grande disponibilité qu'il m'a offerts à tout moment tout au long de ce travail.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à tout le nombre de jury, et également à Monsieur Chaïbi Rachid, professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de ce mémoire.



DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes très chers parents.
- Mes frères et sœurs.

Pendant le fonctionnement des machines électriques, l'isolation est soumise à l'action combinée (simultanée) de deux contraintes importantes qui sont la température et l'humidité.

Dans ce travail, nous avons consacré la partie recherche bibliographique à l'étude des émaux isolants utilisés comme isolation dans les machines électriques et les différents types de vieillissement hydrothermique des polymères ainsi qu'un aperçu sur le modèle statistique de Weibull. Dans la partie pratique, nous avons étudié la rupture diélectrique à court terme de deux matériaux largement utilisés dans l'isolation des machines électriques. Ces matériaux sont le polyester-imide et le polyamide imide. Nous avons effectué une analyse statistique des résultats expérimentaux obtenus concernant le polyester-imide et le polyamide imide en utilisant le modèle statistique de Weibull à deux paramètres, ce qui nous a conduit à des diagrammes dont la distribution des points expérimentaux diffère d'un niveau de tension à un autre. Pour les deux matériaux étudiés qui sont le polyester-imide et le polyamide imide, la caractéristique donnant la valeur nominale de la tension de claquage en fonction du temps de vieillissement est une courbe décroissante. Cette diminution est attribuée à la diffusion de molécules d'eau à l'intérieur du matériau qui conduit à une plastification de l'isolant. Ce phénomène de diffusion est accéléré par la température, il peut provoquer un gonflement du polymère.

Mots-clés :

Emaux isolants, vieillissement hydrothermique, polyester-imide, polyamide imide et modèle statistique de Weibull.

Sommaire

INTRODUCTION	01
CHAPITRE 1 : LES EMAUX ISOLANTS	
1. Structure de base de macromolécule	03
2. Les émaux isolants	03
3. Emaux de polyester-imide	05
3.1. Formule chimique de polyester-imide (PEI)	05
3.2. Propriétés de polyester-imide	06
3.2.1. Propriétés physiques	06
3.2.2. Propriétés électriques	06
3.2.3. Propriétés mécaniques et thermiques	06
3.2.4. Autres propriétés	06
4. Emaux de polyamide imide	07
4.1. Formule chimique de polyamide imide (PAI)	07
4.2. Propriétés de polyamide imide	07
4.2.1. Propriétés physiques	07
4.2.2. Propriétés électriques	07
4.2.3. Propriétés mécaniques et thermiques de polyamide imide.....	08
5. Utilisations	08
5.1. En fils ronds	08
5.2. En fils méplats	08
6. Domaines d'application	08
6.1. En électrotechnique	08
6.2. En électronique	08

CHAPITRE 2 : VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE DES ISOLANTS SOLIDES

1. Vieillissement physique des polymères	09
1.1. Vieillissement physique avec transfert de masse	09
1.1.1. Aspect généraux	09
1.1.2. Pénétration de solvant	11
1.1.2.1. Loi de Fick	12
1.1.2.2. Facteur d'influence sur l'absorption de solvant	13
a- La structure chimique du motif structural élémentaire	13
b- Morphologie	14
c- Taux de réticulation	14
1.1.2.3. Conséquences physique de l'absorption d'un solvant	14
a- Plastification	14
b- Gonflement	15
1.1.3. Perte d'adjuvants	15
1.2. Vieillissement physique sans transfert de masse	16
1.2.1. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif	16
1.2.2. Dilatation différentielle	16
1.2.3. Modification de la morphologie	16
2. Vieillissement hydrolytique des polymères	16
2.1. Humidité	17
a- Humidité relative	17
b- Rapport de mélange	17
2.2. Réaction d'hydrolyse	17
2.3. Mécanismes	18

a- Groupe ester	18
b- Groupe amide	18
c- Groupe imide	18
2.4. Caractéristiques	18
2.5. Conséquences et cinétique de l'hydrolyse	19
2.6. Méthodes de simulation d'un vieillissement hydrolytique	20
2.6.1. Essai en autoclave	20
2.6.2. Essai en immersion	21
2.6.3. Essai en étuve	21
3. Vieillissement physique par absorption d'eau	21
3.1. Hydrophile d'un polymère	21
3.1.1. Définition	21
3.1.2. Influence de la structure chimique sur la teneur en eau W_m	22
3.1.3. Influence des conditions d'exposition d'eau	23
3.2. Conséquences physiques de l'absorption d'eau	24
3.2.1. Plastification par l'eau	24
3.2.1.1. Principe de la plastification	24
3.2.1.2. Conséquences de la plastification	24
3.2.2. Gonflement différentiel	25
a- Au niveau microscopique	25
b- Au niveau macroscopique	25
3.2.3. Endommagement d'un polymère par démixtion	26
3.2.4. Pertes d'adjuvants	26
3.2.5. Conséquences sur les propriétés diélectriques	27

4. Vieillissement thermique des polymères	27
4.1. Effet de la dégradation thermique des polymères	28
4.1.1. Scission des chaînes et réticulation	28
4.1.2. Oxydation surfacique de polymère	28
4.1.3. Dépolymérisation	28
4.1.4. Coupure des chaînes statiques	29
4.2. Endurance thermique des polymères	29
4.2.1. Prédiction de la durée de vie	29
4.2.2. Modèle de durée de vie	30
4.2.3. Vitesse de dégradation	31
4.. Choix des températures de vieillissement	31
5. Vieillissement hydrothermique des polymères	32

CHAPITRE 3 : MODELE STATISTIQUE DE WEIBULL

1. Lois statistiques appropriées à la rupture	33
1.1. Loi normale	33
1.2. Loi Log-Normale	33
1.3. Loi exponentielle	34
2. Modèle statistique de Weibull	34
2.1. Base de modèle	34
2.2. Loi de Weibull	34
2.3. Modèle de Weibull à deux paramètres	35
2.4. Modèle de Weibull à trois paramètres	35
2.5. Signification des paramètres de Weibull	36
2.5.1. Paramètre de forme	36

2.5.2. Paramètre de localisation	36
2.5.3. Paramètre d'échelle	36
3. Application de modèle de Weibull à la rupture des isolants solides	37
3.1. Tenue diélectrique à long terme	37
3.2. Tenue diélectrique à court terme	38
4. Diagramme de Weibull	39
IV. RESULTATS ET DISCUSSION	
1. Préparation des échantillons	40
2. Dispositif expérimentaux	42
2.1. Vieillissement hydrothermique	42
2.2 Conditionnement des éprouvettes	43
2.3. Essais de claquage	43
3. Traitement statistique des données	44
3.1. Calcul des probabilités de rupture	44
3.2. Lissage des points expérimentaux	45
3.3. Détermination des facteurs d'échelle et de forme	45
4. Résultats et discussion	45
4.1. Diagramme de Weibull à deux paramètres	45
4.2. Variation de la tension nominale de claquage en fonction du temps de vieillissement...	51
4.3. Variation du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement	51
5. Discussion et essai d'interprétation	52
CONCLUSION	53
BIBLIOGRAPHIE	54

Introduction

Actuellement, les polymères tels que le polyester-imide, le polyamide imide et le polyuréthane sont très utilisés comme isolants dans les machines électriques. Leur choix est dicté par différents facteurs : l'environnement de travail, la tension appliquée, la vitesse de rotation de machines et la température de fonctionnement.

Les enquêtes industrielles et les études statistiques sur les défauts dans les machines électriques ont montré qu'un grand nombre de leur défaillance résulte de défauts liés aux enroulements. Plusieurs études ont démontré que la majorité des défauts de bobinage résultent de la détérioration de l'isolation des fils. Généralement, cette défaillance démarre à partir d'un défaut entre spires et se développe en provoquant finalement des défauts entre les bobines.

En service, l'isolation est soumise à plusieurs contraintes : mécanique, température, champ électrique, radiations, humidité, ... etc. Sous l'action séparée ou combinée de ces contraintes, le matériau se dégrade en fonction du temps d'application de ces contraintes qui est connu sous le nom de vieillissement. En effet, il est indispensable de comprendre les mécanismes et phénomènes de vieillissement conduisant soit à la perte des propriétés fonctionnelles, soit à la rupture diélectrique des émaux isolants. Il est généralement admis que la dégradation des isolants solides est un phénomène irréversible traduisant une perte des propriétés électriques et mécaniques ainsi qu'une réduction de la durée de vie du polymère. Ce processus est généralement accompagné d'un changement de structure et une variation de la masse du matériau. Un changement de couleur et des dimensions de l'isolant peut être observé.

L'évaluation de la durée de vie d'un isolant est indispensable afin de pouvoir l'utiliser dans les dispositifs électriques tels que les condensateurs, machines électriques, câbles de transport d'énergie,...etc. La connaissance des mécanismes de dégradation permet d'améliorer les performances des propriétés du matériau par exemple en agissant sur la formulation du mélange en général : quantité de résine, type ou qualité des adjuvants. On peut citer les plastifiants, les charges, les stabilisants et les lubrifiants.

L'expérience a montré que les fils émaillés se dégradent, à long terme, sous l'action prolongée de l'humidité ou de la température d'où la nécessité d'avoir recours à des mélanges avec des additifs permettant de limiter ce changement et d'augmenter la fiabilité de machines électriques.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du vieillissement hydrothermique sur la tenue diélectrique d'une isolation à base de polyester-imide et de polyamide imide utilisés dans les transformateurs, moteurs et alternateurs. Les essais de vieillissement hydrothermique ont été

effectués au Laboratoire de Génie Electrique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Quant aux expériences de rupture diélectrique, elles ont été réalisées au Laboratoire de Physique de l'entreprise Electro-Industries sise à Azazga.

Ce mémoire comporte quatre chapitres répartis en deux parties principales : une première partie concernant une recherche bibliographique composée des chapitres 1, 2 et 3 et une deuxième réservée à la partie expérimentale comprenant le chapitre 4.

Le premier chapitre est consacré à une présentation des émaux isolants : formules chimiques, propriétés, procédés de fabrication et utilisation.

Le deuxième chapitre est réservé à une synthèse sur l'effet de l'humidité et de la température sur les propriétés des isolants solides. Les vieillissements hydrolytique et thermique des polymères sont exposés.

Le troisième chapitre concerne les modèles statistiques appropriés à la rupture diélectrique. Nous nous sommes intéressés en particulier au modèle statistique de Weibull et son application à la caractérisation de la tenue diélectrique des isolants solides.

Dans le quatrième chapitre sont rassemblés les résultats concernant l'analyse statistique de la tension de claquage où sont présentés les diagrammes de Weibull à deux paramètres. La variation de la tension nominale de claquage du polymère en fonction du temps de vieillissement hydrothermique a été exposée. L'évolution du paramètre de forme, représentant la pente de la meilleure droite de Weibull, en fonction du temps de vieillissement a été présentée. Une interprétation et une discussion des résultats obtenus ont été données.

Enfin nous terminons cette étude par une conclusion générale dans laquelle sont présentés les résultats avec des perspectives sur ce travail.

Chapitre 1

Les émaux isolants

Dans ce chapitre, nous présentons les émaux isolants : procédés de polymérisation, imprégnation, mise en œuvre, formules chimiques, propriétés et utilisation. Nous nous sommes intéressés à l'étude de deux matériaux polymères constitutifs de l'émail qui sont le polyester-imide et le polyamide imide.

1. Structure de base de macromolécule

Tous les polymères sont constitués de longues molécules avec un squelette covalent d'atomes de carbone appelés macromolécules qui sont liées par des liaisons de type Van Der Waals de faible intensité où la température de coupure de ces liaisons est très basse et proche de la température ambiante [1]. Le comportement physique des polymères est déterminé à partir des aspects physico-chimiques et moléculaires [2].

Une macromolécule est une molécule de masse moléculaire élevée, généralement constituée par une répétition d'atomes ou de groupes d'atomes, appelés unités constitutives et dérivants, de fait où conceptuellement, de molécules de faible masse moléculaire [3]. La composition élémentaire, la disposition des atomes et des liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques définissent la structure de base d'une macromolécule, qui dépend de la matière chimique des unités et du milieu réactionnel [2].

Le processus de polymérisation d'un polymère peut être décrit comme suit : la polymérisation rompt la double liaison, ce qui active le monomère et lui permet de se lier à d'autres, pour former une longue chaîne ou macromolécule. Les extrémités des chaînes se lient à d'autres molécules ou elles finissent sur un radical de terminaison (OH). Il suffit que deux ou trois molécules se lient pour créer un polymère, mais pour en faire un solide aux propriétés mécaniques intéressantes, il faut que les chaînes soit plus longues au moins 500 monomères dont leur longueur ou leur masse moléculaire totale sont des paramètres structuraux importants [1].

On utilise aussi le degré de polymérisation (DP) qui est le nombre de monomères par macromolécule. En effet, la plupart des propriétés des polymères dépendent du DP moyen noté \overline{DP} [1].

2. Les émaux isolants

Le sens du mot émail, primitivement réservé à la désignation des cristallines vitrifiées, est employé ici par extension, à la désignation de produits d'isolation, de structure moins régulière, édifié en couches minces, à haute température, sur le conducteur à recouvrir [3]. L'émail constitue donc l'isolation électrique élémentaire car il se trouve en contact intime avec le conducteur (cuivre). En effet, l'émail est constitué de plusieurs couches de vernis

d'émaillage déposées successivement. Ce vernis possède une formulation complexe comportant un mélange de solvant, un pré-polymère (collodion), un système de réticulation (polymérisation) et de multiples additifs pouvant améliorer les propriétés d'application et les caractéristiques finales du film polymérisé [4]. Dans d'autres cas, il peut être renforcé par un composite inerte comme des fibres de mica ou des charges d'oxyde métallique pour les fils corna résistant. Selon la nature chimique de l'émail, le type de machine à émailler utilisé et le diamètre des fils, le vernis d'émaillage contient entre 18 et 40% d'extrait sec (partie utile). Néanmoins la formulation « solvante » joue un rôle important dans la qualité de fil obtenu ; elle est composée généralement de deux parties : le solvant qui dissout le polymère et le diluant [4].

Parmi les émaux les plus utilisés on trouve : l'acéto de polyvinyle "FORMVAR", le polyuréthane (PUR), le polyester-imide (PEI), le polyester au tri hydroxyéthyl isocyanurate (PES au THEIC) et le polyamide imide (PAI) [5]. Ces émaux sont caractérisés par leur classe (F, H, C...etc.) où la nature chimique des émaux diffère selon la classe thermique et les conditions d'utilisation de la machine.

Les qualités d'un émail sont déterminées d'abord dans les conditions de son emploi c'est-à-dire sur le fil émaillé ; ces qualités doivent tenir compte essentiellement des exigences concernant la mise en œuvre et des contraintes de service [6]. En effet, les dimensions du conducteur, les conditions de mise en œuvre, le mode de bobinage (lent, rapide sur machine automatique), le traitement d'imprégnation, les températures maximales d'utilisation et le milieu ambiant sont tous des éléments à faire intervenir dans le choix de l'émail [4].

En raison du procédé de réalisation des fils émaillés, différents degrés de polymérisation peuvent être générés. Cette différence relève de la multitude de passage dans le four de polymérisation, d'où les couches proches du cuivre auront un degré de réticulation supérieur par rapport aux dernières couches. Les contraintes sont donc principalement thermiques, après ces cycles d'émaillages, elles deviennent mécaniques. Les fils émaillés présentent une bonne résistance à l'action de la température et de l'humidité, une tension de claquage élevée et une bonne résistance chimique aux solvants des vernis d'imprégnation.

Les vernis d'imprégnation sont déposés sur les bobinages déjà formés. Leur rôle est d'augmenter la tenue mécanique du bobinage, la dissipation calorifique, la protection par rapport à l'environnement et à la tenue diélectrique pour les moyennes et hautes tensions car les tensions de claquages sont plus élevées dans le cas du fil émaillé avec vernis en raison de la surépaisseur apportée par ce dernier [7]. Ces polymères sont de natures différentes selon principalement la gamme de température d'utilisation. Pour obtenir une bonne imprégnation,

il est nécessaire de bien maîtriser les paramètres comme la pénétration à cœur des enroulements, le point de gélification pour fixer celui-ci dans le bobinage et enfin la polymérisation de ce vernis pour garantir les propriétés recherchées [4]. Les plus utilisés sont généralement des vernis époxydes, polyester ou polyester-imide.

L'interaction entre les vernis et l'émail peut conférer à l'ensemble fil émaillé-vernissé d'imprégnation une durée de vie supérieure ou égale à celle du fil émaillé essayé tout seul [8].

3. Emaux de polyester-imide

3.1. Formule chimique du polyester-imide (PEI)

Les polyester-imides sont généralement obtenus par la réaction entre les dianhydrides contenant des liaisons esters avec diamines [9,10]. La formule chimique du polyester-imide est la suivante [9] :

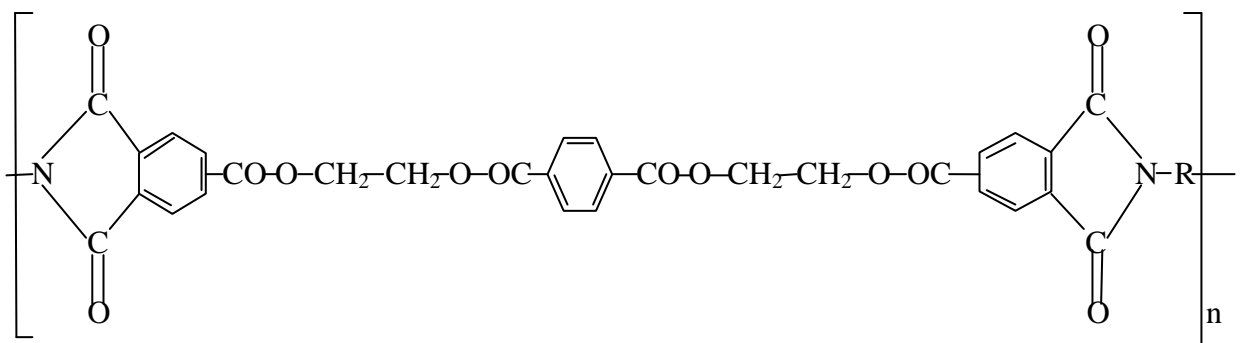


Figure I.1 : Formule chimique de polyester-imide.

- R : groupement alkyle quelconque (primaire, secondaire ou tertiaire).

Les agents de réticulation sont utilisés et permettent d'obtenir des polyester-imides avec une structure tridimensionnelle semblable à celle des thermodurcissables [11,12].

Des essais de vieillissement thermique ont été réalisés sur des éprouvettes de fil émaillé isolé au polyester-imide de classe H (classe 180°C). Les échantillons sont des torsades ayant 125 mm de longueur, le diamètre du fil est de 0,63 mm et l'épaisseur de l'isolant est égale à 35 µm (grade 2). Ces expériences ont conduit à [13] :

- une tension de claquage de 5,34 kV avant le vieillissement ;
- un indice de température de 182°C ;
- une énergie d'activation de 24,31 kcal/mole.

Des expériences de vieillissement hydrolytique du polyester-imide ont montré une bonne résistance du matériau à l'action de l'humidité [14]. La tension de claquage dépend de la vitesse de la rampe de tension appliquée [15].

3.2. Propriétés du polyester-imide

Le polyester-imide est un matériau infusible, il possède une bonne résistance chimique ainsi qu'une bonne adhésion sur le cuivre, il est peu hydrophile.

3.2.1. Propriétés physiques

- Température de transition vitreuse de 180°C [16];
- Température de plasticité de 270°C [16];
- Masse volumique 1,27 g/cm³ [16] ;
- Prise d'eau (immersion à 23°C) : de 0,8 à 1,25 % [16] ;
- Reprise dans l'air (à 50% HR) : de 0,4 à 0,8% [16] ;
- Conductivité thermique : 0,24 W/m.K [16] ;
- Fluidité en fondu (repéré en cm³/10 min sous une charge de 5 kg) : 360°C [16].

3.2.2. Propriétés électriques

- Classe thermique : classe H (180°C), classe C (220°C) [13] ;
- Constante diélectrique : 4,5 [16] ;
- Facteur de pertes diélectriques : à 10⁶ Hz égale à 0,007 et à 50 Hz égale à 0,001 [16].

3.2.3. Propriétés mécaniques et thermiques

- Allongement à la rupture (à 5 mm/min) : 180 MPa [16] ;
- Résistance à la fatigue (à 10⁶ cycles) : 20 - 60 MPa [16] ;
- Résistance à la traction à 23°C : 117,2 MPa [16] ;
- Température de flexion (sous 1,8 MPa) : 185 – 210°C [16].

3.2.4. Autres propriétés

- souplesse et adhérence [2] ;
- Séchage à une température voisine de 145°C [16] ;
- Pour une épaisseur de 0,01 mm, à 23°C ± 2°C, on obtient une résistance d'isolement spécifique qui vaut 10¹⁴ Ω.cm après une minute [16].

4. Emaux de polyamide imide

4.1. Formule chimique du polyamide imide (PAI)

La formule chimique de polyamide imide est la suivante [17] :

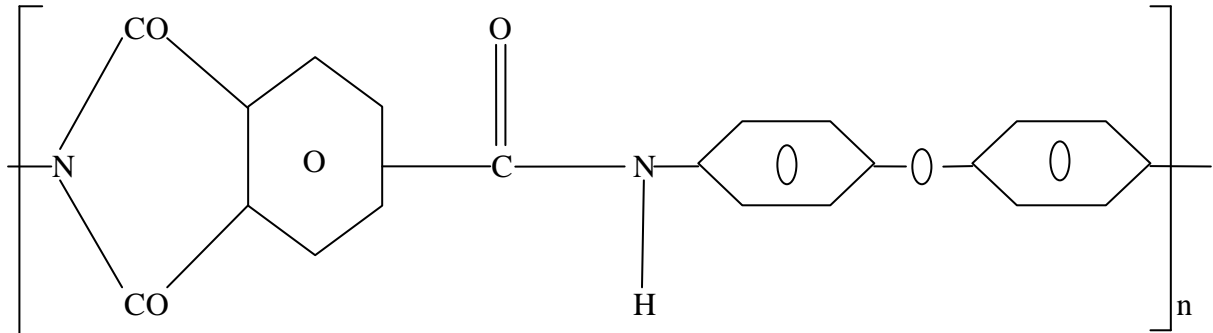


Figure I.2 : Formule chimique de polyamide imide.

4.2. Propriétés du polyamide imide

Les polyamides imides (PAI) sont des polymères thermoplastiques hautement performants amorphes et de haute stabilité thermique (thermostable). Ils ont d'excellentes propriétés à des températures élevées, une bonne résistance aux radiations et à l'usure. Le PAI ne perd que 50% de ses propriétés après 10^7 cycles de fatigue même à 180°C [3].

4.2.1. Propriétés physiques

- Masse volumique : 1,40 à 1,61 g/cm³ [16] ;
- Reprise d'eau : 0,24 à 0,33% [16] ;
- Chaleur spécifique pour une température de 25 à 250°C : 1 à 1,7 J/g.K [16] ;
- Densité : 1,38 g/cm³ [17] ;
- Conductivité thermique : 0,26 W/m.K [18] ;
- Dilatation thermique : $30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16] ;

4.2.2. Propriétés électriques

- Constante diélectrique à 10^6 Hz : 3,9 [16] ;
- Classe thermique : C (220°C) ;
- Facteur de pertes à 10^6 Hz : $31 \cdot 10^{-3}$ [16] ;
- Résistance transversale : $3 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ [16] ;
- Résistance superficielle : $5 \cdot 10^{18} \Omega$ [16] ;
- Rigidité diélectrique (pour une épaisseur de 1,02 mm) : 23,6 kV/mm [16].

4.2.3. Propriétés mécaniques et thermiques du polyamide imide

- Résistance en traction à 23°C : 192 MPa [16] ;
- Résistance en flexion à 23°C : 244 MPa [16] ;
- Résistance en compression : 220 MPa [16] ;
- Allongement à la rupture à 23°C : 15% [16] ;
- Module d'Young à 23°C : 5, 2 MPa [17, 18].

5. Utilisations

Généralement les émaux isolants sont utilisés en deux cas [19] :

5.1. En fils ronds

Ils sont utilisés dans l'appareillage publique (électroménagers, outillage portatif), l'automobile, les moteurs électriques et les transformateurs de petite et moyenne puissances (≤ 100 kW), les ballasts (éclairages) et les petits bobinages pour l'électronique (les bobines de déviations pour tubes TV).

5.2. En fils méplats

Les émaux isolants sont utilisés dans les grandes machines électriques tournantes et les gros transformateurs.

6. Domaines d'application

Les domaines d'application les plus courants des émaux isolants sont [19] :

6.1. En électrotechnique

En fréquence industriel et à courant continu, les principales qualités à exiger sont la stabilité thermique, la résistance mécanique et la résistance aux agents chimiques d'agression (éventuellement aux solvants des vernis d'imprégnations).

6.2. En électronique

Les pertes diélectriques réduites, la faible hygroscopicité, des facilités de soudage et de collage sont des critères qui favorisent l'utilisation des émaux dans l'électronique où une résistance particulière aux contraintes thermiques peut être imposée.

Les émaux isolants appliqués sur des conducteurs sont soumis à des règles dimensionnelles régies tant par des normes françaises UTE que par des publications CEI actuellement adoptées par la majorité des pays.

Chapitre 2

Vieillessement hydrothermique des isolants solides

Dans ce chapitre, nous présentons les différents processus de vieillissement hydrothermique des polymères. Le terme vieillissement désigne tout phénomène à l'exception des phénomènes purement mécaniques tels que le fluage ou la fatigue, se traduisant par une évolution (altération) lente et irréversible des propriétés d'un matériau [20]. Cette évolution ne fait intervenir que le matériau, l'atmosphère et la température. Elle peut faire intervenir aussi des phénomènes purement physiques : évolution de la morphologie, dégazage, migration de plastifiants ou phénomènes chimiques. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique des polymères ou dans certains cas seulement les additifs [21]. Elle peut être due aux effets de l'environnement ou bien à l'instabilité propre du matériau, sa composition (pénétration ou départ de petites molécules) ou bien, son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre,...etc.).

1. Vieillessement physique des polymères

Selon les travaux de J. Verdu [22], un vieillissement physique est tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il ait de modification chimique de ce dernier. On dit que le vieillissement est physique si les propriétés chimiques du polymère ne sont pas affectées soit à l'échelle moléculaire ou bien à l'échelle macromoléculaire, sans modification de la distribution des masses moléculaires, ni de la densité de réticulation. Dans le cas où la composition chimique du matériau n'est pas modifiée, le vieillissement physique peut se produire avec transfert de masse résultant du phénomène de transport (pénétration de solvant, migration d'adjuvants), ou bien sans transfert de masse caractérisé par une modification de la configuration spatiale des macromolécules (relaxation d'enthalpie, de volume, de contraintes,...etc.), ou bien par les phénomènes de surfaces (fissurations en milieu tensio-actif).

1.1. Vieillessement physique avec transfert de masse

1.1.1. Aspect généraux

Les phénomènes de transfert de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification. Ils peuvent être schématisés comme indiqué sur la figure II.1 [23] :

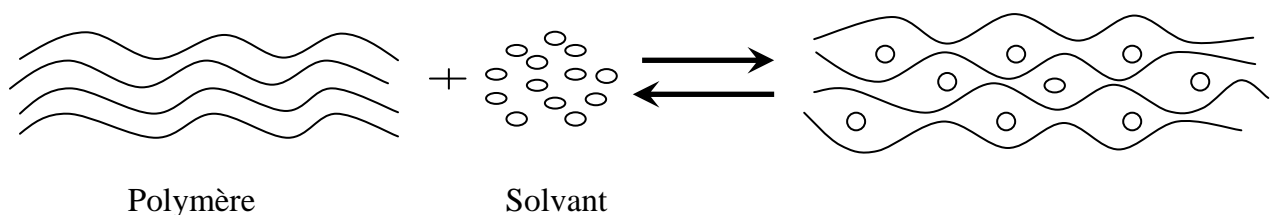


Figure II.1 : Schématisation des phénomènes de transfert de masse.

Le nombre de petites molécules susceptibles de s'installer dans le réseau macromoléculaire dépend du nombre de sites accessibles portés par la macromolécule, capables d'établir des interactions avec elles et donc de les retenir (figure II.2). Ces interactions sont essentiellement déterminées par la polarité électrique du groupe en présence. C'est pourquoi, la majorité des polymères peu polaires tels que le polyéthylène (PE) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ont peu ou pas d'affinité avec la majorité des solvants.

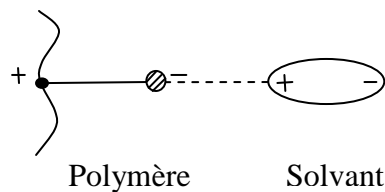


Figure II.2 : Interaction polymère-solvant.

- Si les polymères comportent des structures polaires, celles-ci peuvent s'associer entre elles et ce phénomène contribue fortement à la cohésion mécanique du matériau. Dans ce cas, pour que le solvant prenne place dans le réseau macromoléculaire, il faut qu'il rompe les interactions polymère-polymère afin d'établir des interactions plus fortes polymère-solvant. Mais il existe des polymères polaires tel qu'un polyamide qui ne présente pas d'affinité pour la majorité des solvants car les interactions polymère-polymère sont plus fortes que la majorité des liaisons solvant qu'il pourrait établir.
- Si la pénétration du solvant dans le polymère entraîne la rupture des liaisons secondaires entre macromolécules, la cohésion mécanique, que celles-ci assuraient tend à disparaître, le matériau devient alors déformable, d'où le principe de la plastification [23]. Cette dernière est délibérément recherchée pour transformer un matériau rigide en un matériau souple.

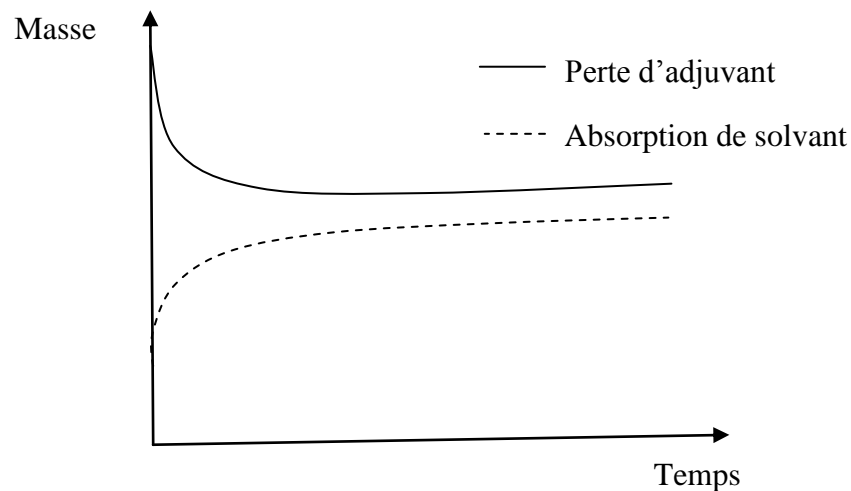


Figure II.3 : Allure de la variation de masse dans le cas des deux transferts [24].

Les phénomènes de perte de masse peuvent être appréhendés quantitativement par des mesures gravimétriques (figure II.3). L'intérêt de ces méthodes réside dans leur simplicité et leur précision élevée (précision relative : 10^{-4}). Leur principal inconvénient est lié à la présence d'éventuels transferts de masse parasites (dégazage du polymère, perte d'adjuvant compensée par la pénétration de solvant,...etc.).

1.1.2. Pénétration de solvant

La pénétration des solvants au sein d'un matériau se fait selon les lois de la diffusion qui peuvent prendre des expressions diverses (Fick, Langmuir,...) et parfois complexes si le diffusant modifie la perméabilité de la matrice au fur et à mesure de sa pénétration (plastification, réactions chimiques). Les principaux types de comportement observable sont résumés sur les courbes de la figure II.4.

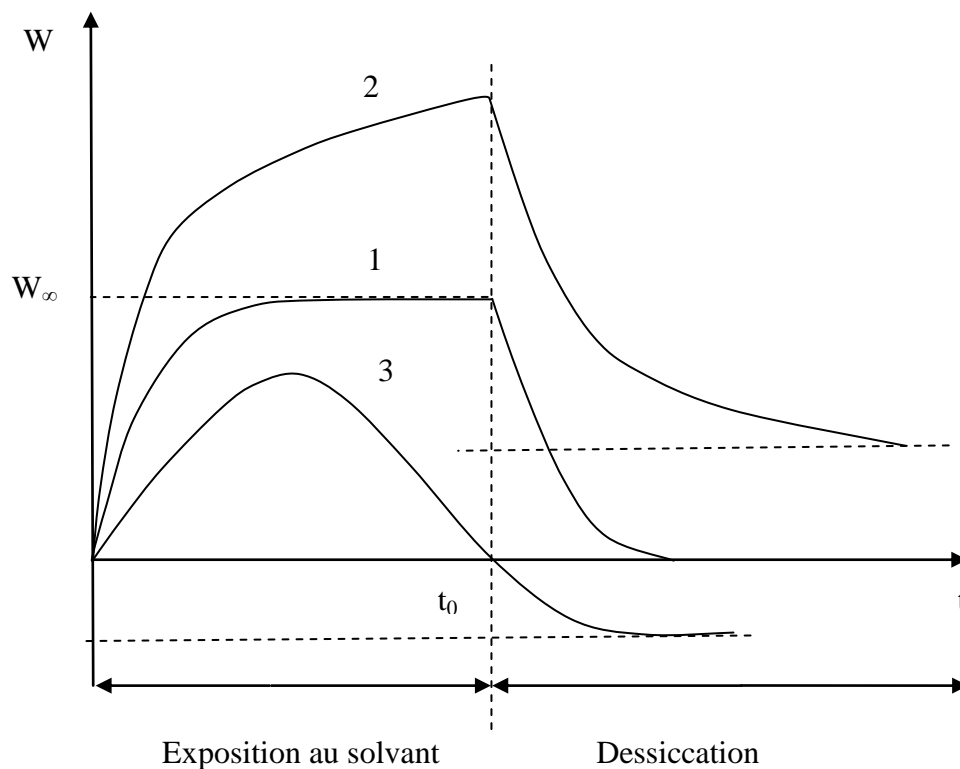


Figure II.4 : Courbes d'absorption ($t < t_0$) et de désorption ($t > t_0$) [22].

On distingue les cas suivants :

- La courbe 1 représente l'interaction physique pure, elle est réversible après dessiccation du moins du point de vue gravimétrique et en considérant un polymère initialement insoluble dans le milieu considéré.
- La courbe 2 correspond à la réaction chimique conduisant à une augmentation de la masse sèche, c'est l'exemple de la réaction d'hydrolyse.

- La courbe 3 présente la réaction chimique conduisant à une diminution de la masse sèche du polymère, après une certaine durée de vieillissement [25]. On peut attribuer ce cas de figure à des dégradations physiques ou chimiques ou à une hydrolyse du matériau. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes du polymère et être évacués dans le solvant, ce qui explique une perte de matière et une baisse de la masse globale [26].

1.1.2.1. Loi de Fick

La diffusion est le phénomène de transport de matière incontournable. C'est le cas de la conduction et l'écoulement visqueux en transfert de la matière et mécanique des fluides respectivement. La diffusion est le mécanisme de transport des zones concentrées en matière vers les zones moins concentrées. Il y a donc diffusion dès qu'il existe une différence de concentration. C'est un phénomène spontané et inévitable, conduisant à un équilibre. La cinétique de diffusion est quantifiée par la diffusivité ou coefficient de diffusion. Plaçons-nous dans un système unidirectionnel et considérons le flux de particules d'une même espèce. Les particules peuvent être des molécules, des atomes ou des ions, des défauts ponctuels, des électrons libres ou des trous électroniques...etc. Soit $c(x, t)$ leur concentration, exprimée en nombre de particules ou de moles par unité de volume. En présence d'un gradient de concentration $\partial c / \partial x$, on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens descendant du gradient, et que le flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{II.1})$$

avec :

- j : flux ou nombre de particules de l'espace considéré, franchissant l'unité de surface pendant l'unité de temps ;
- $\frac{\partial c}{\partial x}$: gradient de concentration dans la direction x ;
- D : coefficient de diffusion ou diffusivité aux dimensions d'une surface par unité de temps (m^2/s). Sa valeur dépend des conditions physiques (nature du milieu, élément diffusant, température).

Le coefficient de diffusion D dépend de la température, il est donné par la relation suivante [27] :

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (\text{II.2})$$

avec :

- D_0 : facteur pré-exponentiel ;
- E : énergie d'activation (kJ/mole) ;
- R : constante des gaz parfaits (J/mole .K) ;
- T : température absolue (K).

1.1.2.2. Facteurs d'influence sur l'absorption de solvant

La pénétration d'un solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants :

a- La structure chimique du motif structural élémentaire

C'est elle qui détermine l'affinité du polymère pour le solvant considéré. En effet, le solvant peut dissoudre totalement le polymère s'il est linéaire. Le coefficient X_{12} , appelé coefficient d'interaction polymère-solvant, permet de prévoir l'affinité d'un polymère pour un diffusant. Elle est d'autant plus faible que X_{12} est fort. Il est donné par l'équation de Flory-Huggins [23] :

$$X_{12} = \frac{V_1}{RT} (\delta_s - \delta_p) + X_s \quad (\text{II.3})$$

avec :

- V_1 : volume molaire du solvant qui est le rapport entre la masse molaire et la masse volumique ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue ;
- δ_s : paramètre de solubilité du solvant ;
- δ_p : paramètre de solubilité de polymère ;
- X_s : terme de correction entropique négligeable si les interactions polymère-solvant sont faibles.

Le paramètre de solubilité est égal à la racine carrée d'une densité d'énergie cohésive, on a :

$$\delta = \sqrt{\frac{E_c}{V}} \quad (\text{J}^{1/2} \cdot \text{m}^{-3/2}) \quad \text{ou bien souvent en } \text{MPa}^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

avec :

- V : volume ;
- E_c : énergie cohésive.

b- Morphologie

Les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables, donc la solubilité globale dépend du taux de cristallinité. Dans le cas des polymères amorphes, l'état de gélification, lors de la mise en œuvre qui détermine la compacité du réseau macromolécule, joue un rôle très important.

c- Taux de réticulation

Le taux de réticulation joue également un rôle important dans la diffusion des solvants dans les polymères car la pénétration est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible.

1.1.2.3. Conséquences physiques de l'absorption d'un solvant

a- Plastification

D'après J. Verdu [22], toute modification de la structure ou de la composition d'un polymère est due à la plastification de celui-ci. La plastification d'un polymère se traduit par une diminution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, une augmentation de l'allongement à la rupture et la diminution de la température de transition vitreuse. L'exemple typique est celui des polyamides en atmosphère humide. C'est le cas de polyamide PA 6-6 sec, où sa contrainte en traction dépasse 80 MPa et l'allongement à la rupture est d'environ 50% à 25°C. Pour le polymère saturé en eau, la contrainte au seuil est inférieure à 40 MPa et l'allongement à la rupture dépasse 300% [23].

La température de transition vitreuse T_v peut être calculée en fonction de la concentration en solvant à l'aide de la théorie du volume libre [27] :

$$T_v = \frac{\alpha_p \cdot V_p \cdot T_{gp} \cdot \alpha_d \cdot (1 - V_p) \cdot T_{gd}}{\alpha_p \cdot V_p + \alpha_d \cdot (1 - V_p)} \quad (\text{II.5})$$

avec :

- $T_{gp} = T_g$ du polymère sec ;
- α_p : coefficient de dilatation du polymère ;
- α_d : coefficient de dilatation du solvant ;
- V_p : fraction volumique de polymère dans l'échantillon gonflé ;
- T_{gd} : température de transition vitreuse du solvant.

b- Gonflement

La pénétration d'un solvant dans un polymère peut être schématisée comme indiqué sur la figure II.5 [28]. Le processus peut atteindre l'équilibre au stade 1 correspondant à une faible teneur en eau ou au stade 2 où la pénétration du solvant est très forte. Le phénomène peut aller jusqu'à la dissolution du polymère dans le solvant comme l'indique la figure II.5 (stade 3). Dans la pratique, un gonflement, même limité, peut provoquer des problèmes d'instabilité dimensionnelle et éventuellement, développer des contraintes internes.

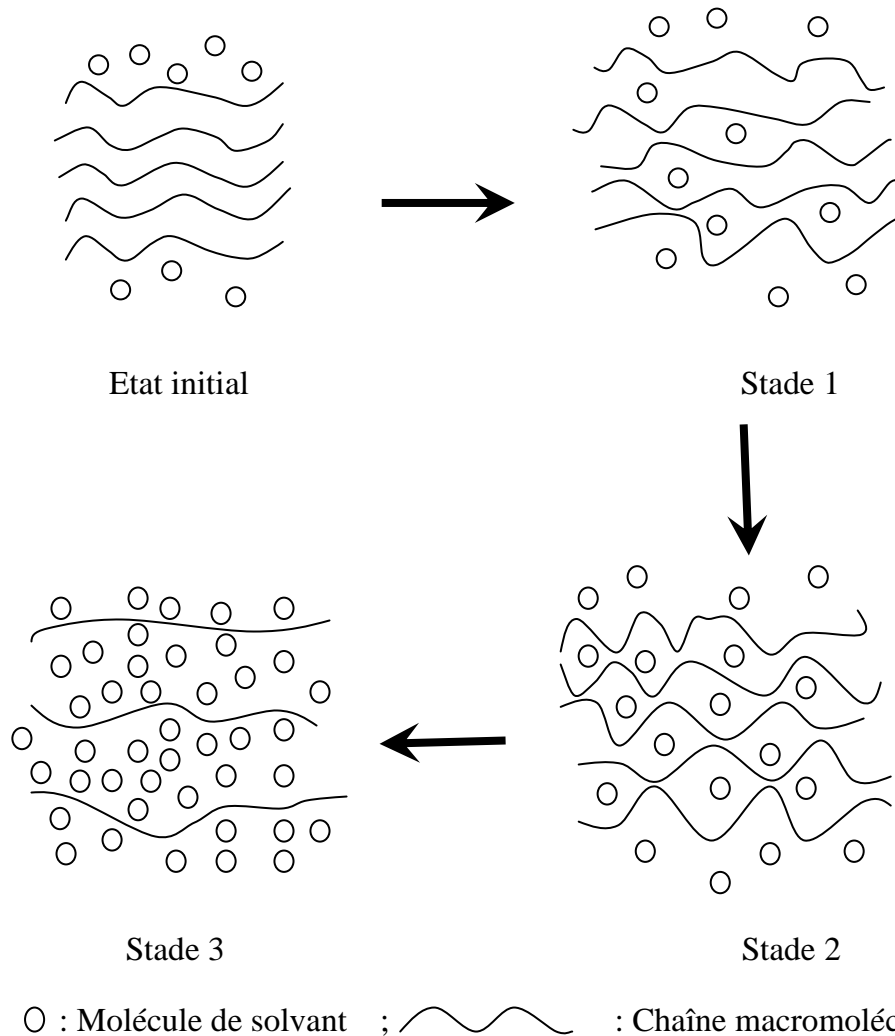


Figure II.5 : Schématisation de la diffusion d'un solvant dans le polymère.

1.1.3. Perte d'adjuvants

Les polymères contiennent souvent des substances organiques de faible masse moléculaire. Des substances peuvent, sous l'effet de la température, migrer plus ou moins lentement hors du matériau. La perte de plastifiants, par migration, peut concerner des quantités relativement importantes, donc affecter de façon non négligeable les propriétés

(notamment mécaniques) du matériau. La vitesse de migration d'un plastifiant est en raison inverse de sa tension de vapeur, qui est, elle-même, liée dans une certaine mesure à la masse moléculaire [20]. Dans le cas de stabilisants, c'est la stabilité chimique qui diminuera. Plusieurs mécanismes sont responsables de la migration des adjuvants, nous pouvons citer l'évaporation et l'extraction [20,22].

1.2. Vieillessement physique sans transfert de masse

Des chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle (gradients de température dans l'épaisseur ou matériaux hétérogènes) ; un matériau peut se fissurer sous contrainte en présence d'un composé tensio-actif. Si le matériau est dans un état thermodynamique instable après sa mise en œuvre, il peut en résulter un vieillissement interne. Donc le processus physique lié au vieillissement vient du fait qu'il y a [7] :

- Fissuration sous contrainte en milieu tensio-actif.
- Dilatation différentielle.
- Evolution des matériaux sous l'effet de leur instabilité propre.

1.2.1. Fissuration sous contrainte en milieu tensio-actif

Les polymères sont le siège de fissuration dans les zones les plus contraintes selon la qualité des polymères. Ce phénomène est dû aux forces de tensions superficielles à l'interface polymère-liquide.

1.2.2. Dilatation différentielle

Lors de brusques variations de températures (chocs thermiques) dans un isolant organique, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau, d'où une dilatation différentielle apparaît.

1.2.3. Modification de la morphologie

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire, c'est-à-dire par une réduction du volume libre (volume disponible pour le mouvement de segments de macromolécules). La masse volumique augmente, le coefficient de dilatation diminue et le facteur de pertes diélectriques diminue aussi [22].

2. Vieillessement hydrolytique des polymères

Le vieillissement hydrique correspond à la modification de propriétés en présence d'humidité. La présence d'eau dans les polymères se traduit par des modifications

macroscopiques et une diminution des propriétés mécaniques. La pénétration de l'eau dans les polymères et les modifications physiques peuvent être décrites de manière phénoménologique.

2.1. Humidité

a- Humidité relative

On appelle pression de vapeur saturante $P_s(T)$, la valeur maximale que peut atteindre la pression partielle P_v de la vapeur d'eau à la température T , une partie de cette vapeur se condense (apparition d'eau liquide). L'humidité relative s'exprime en pourcentage par la relation suivante :

$$HR (\%) = \frac{P_v}{P_s(T)} \cdot 100 \quad (\text{II.6})$$

L'humidité relative ne donne pas directement la quantité de vapeur d'eau dans l'air, mais seulement un rapport entre l'état de l'air considéré et celui de l'air saturé à la même pression et température.

b- Rapport du mélange

Il exprime le rapport des masses M_{eau} de vapeur d'eau et $M_{\text{air sec}}$ d'air sec à température constante. Cette grandeur noté r et exprimé en g/kg, est la référence en humidité. Elle exprime l'humidité absolue, on a :

$$r = \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{air sec}}} \quad (\text{II.7})$$

2.2. Réaction d'hydrolyse

Les polymères absorbent une quantité plus ou moins importante d'eau en fonction de leur structure et en particulier de la polarité de leur motif monomère. Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer les molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. Le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique peut être décrit comme suit [29] :



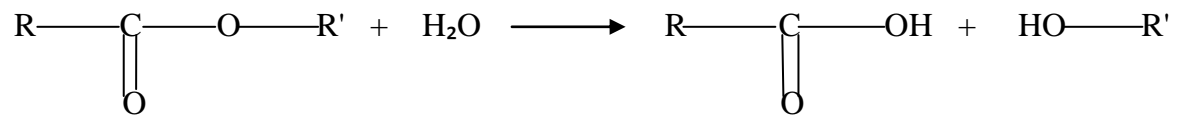
Cette réaction conduit à la coupure de chaînes entre nœuds de réticulation et ainsi création de fragments de chaînes macromoléculaires se retrouvant libres dans le réseau et

pouvant diffuser vers le milieu extérieur. On parle dans ce cas de lessivage. Il se crée un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires [26].

2.3. Mécanismes

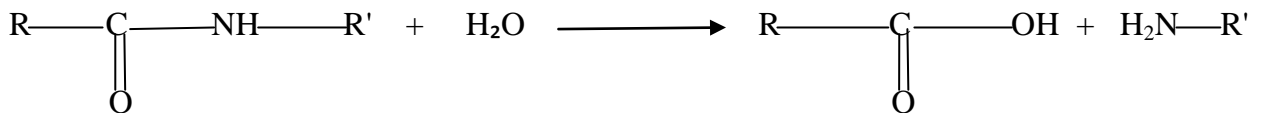
Il existe trois mécanismes qui font intervenir les groupes suivants [23] :

a- Groupe ester



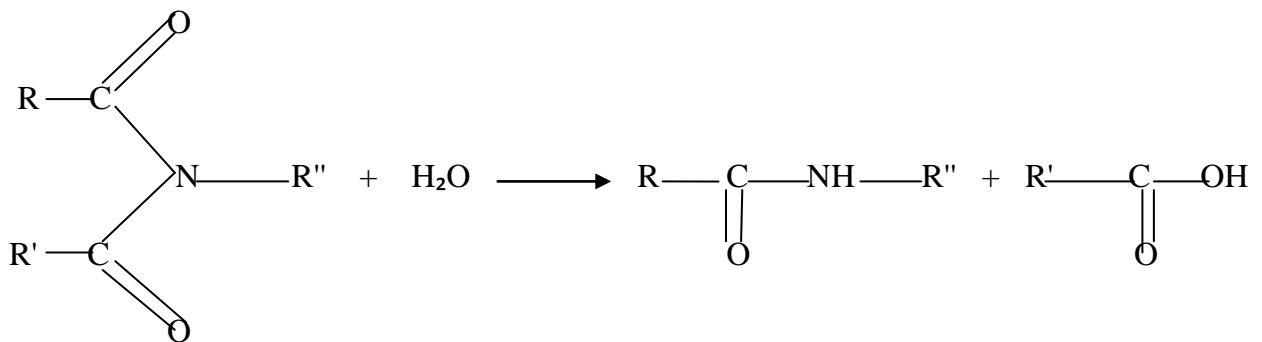
Ce groupe peut se trouver dans les polyesters linéaires, les polyesters tridimensionnels, les polyuréthanes-polyesters, les poly époxyréticulés par des anhydrides.

b- Groupe amide



On le trouve dans les polyamides et les poly (amides-imides).

c- Groupe imide



On le trouve dans les polyimides et les poly (amides-imides).

2.4. Caractéristiques

Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes [30] :

- a- Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion de l'eau dans le matériau. Dans ce cas, les effets de l'hydrolyse se manifestent à long terme (plusieurs mois voire plusieurs années).

- b-** les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Ces derniers effets seuls sont réversibles. En effet, dans le cas où le matériau n'est pas endommagé, on observe une stabilisation lorsque celui-ci est parvenu à saturation. Comme l'indique la figure II.6, lorsque $t < t_1$, (période initiale), les phénomènes physiques prédominent et lorsque $t > t_1$, le processus se stabilise. D'après la courbe 2 de la figure II.6, contrairement aux effets physiques, les effets de l'hydrolyse d'un polymère sont irréversibles et ils entraînent la disparition du palier de la stabilisation ($t > t_1$).
- c-** L'hydrolyse est une réaction activée par une élévation de la température, elle devient très rapide aux températures de mise en œuvre du polymère, d'où la nécessité d'une dessiccation des poudres et granulés avant la mise en œuvre.
- d-** L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers, tels que les ions H^+ , OH^- , métaux de transition, ...etc, d'où l'importance du milieu réactionnel sur le vieillissement.

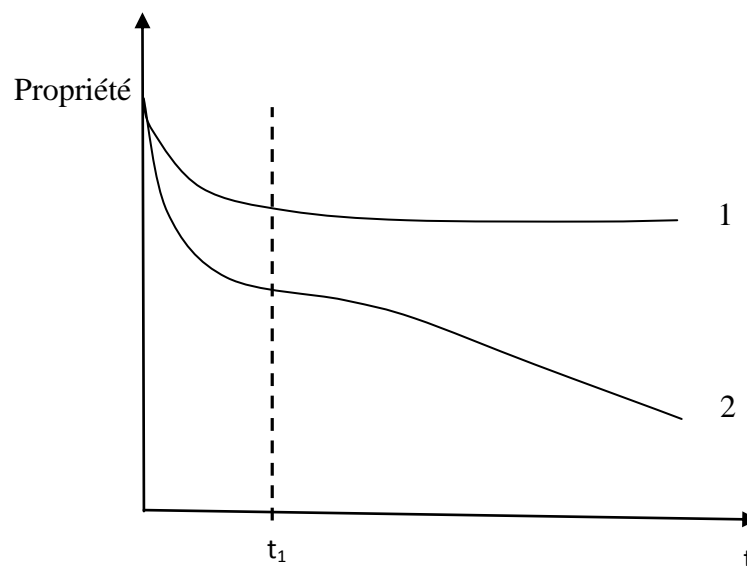


Figure II.6 : Evolution d'une propriété d'un polymère hydrophile en fonction du temps d'exposition au milieu humide [30].

2.5. Conséquences et cinétique de l'hydrolyse

L'hydrolyse d'un polymère se traduit par des coupures de chaînes, d'où une diminution de la masse moléculaire ou de la densité de réticulation. Cette dernière peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse. La coupure de chaînes crée de nouvelles macromolécules. On peut ainsi écrire dans le cas d'un polymère linéaire [30] :

$$\frac{1}{\overline{M}_t} - \frac{1}{\overline{M}_0} = n_t \quad (\text{II.8})$$

avec :

- \overline{M}_t : masse molaire moyenne au temps t d'exposition ;
- \overline{M}_0 : masse molaire moyenne initiale ;
- n_t : nombre de moles de coupure de chaînes au temps t dans un atome gramme d'échantillon.

La cinétique de dégradation se présentera alors sous la forme $n_t = f(t)$, ce qui permettra de déterminer de manière conventionnelle la vitesse et les énergies d'activation qui pourront être utilisées dans un modèle mathématique de comportement à long terme, afin de faire une prédiction de la durée de vie. Dans le cas où la mesure des masses molaires n'est pas possible, l'indice de fluidité à chaud [31] peut être utilisé, ou même les propriétés mécaniques, en ayant conscience que dans ce dernier cas, la relation avec la structure chimique n'est pas évidente [30]. Les essais réalisés en atmosphère humide voisine de la saturation, à des températures inférieures ou égale à 90°C, ont montré que les durées de vie des polymères industriels contenant des groupes esters ou amides vont de quelques mois à quelques dizaines de mois au bout desquels on constate une chute de 50% des propriétés mécaniques.

2.6. Méthodes de simulation d'un vieillissement hydrolytique

Plusieurs méthodes d'essais ont été proposées pour caractériser le vieillissement hydrolytique des polymères, celui-ci peut être physique par absorption d'eau ou bien par hydrolyse (rupture de chaînes). Parmi ces méthodes proposées, on peut citer :

- Essai en autoclave ;
- Essai en étuve ;
- Essai en immersion.

2.6.1. Essai en autoclave

Proposée par Vondracek [32], cette méthode consiste à utiliser des échantillons circulaires ayant 1,25 cm d'épaisseur et 5,7 cm de diamètre, sous les conditions suivantes :

- température : $118^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$
- pression : $1,8 \pm 0,4$ bars.
- l'autoclave doit être purgé 30 minutes avant l'exposition du matériau au vieillissement.

Ces essais permettent l'obtention d'une dégradation intense en quelques jours. En effet, l'auteur a constaté une chute des résistances en traction très considérables avant que la dureté atteigne 75% de sa valeur initiale.

2.6.2. Essai en immersion

La méthode d'immersion dans l'eau est normalisée par la norme française NF 51-166 [33]. Cette dernière exige que la composition de l'eau doit être contrôlée (eau déminéralisée) et la température recommandée est de $23^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ et 100°C . Cette méthode constitue un moyen relativement simple et rapide pour l'étude des dégradations hydrolytiques. Son principal inconvénient est qu'elle ne tient pas compte de l'effet de l'hygrométrie relative.

2.6.3. Essai en étuve

Cette méthode est utilisée pour caractériser une évolution à long terme, éventuellement plusieurs années de vieillissement naturel. Les résultats peuvent être exploités pour réaliser un modèle prévisionnel de durée de vie à 2 paramètres qui sont la température et l'humidité relative.

La norme française NFT 51 162 [34], préconise l'utilisation des conditions suivantes :

- Hygrométrie relative : $93\% \pm 2-3\%$ HR ;
- Température : 40°C , 55°C et 70°C , réglée à $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

3. Vieillessement physique par absorption d'eau

3.1. Hydrophile d'un polymère

3.1.1. Définition

L'hydrophile d'un polymère peut être apprécié d'après la quantité d'eau W_m (exprimée généralement en pourcentage) qu'il est capable d'absorber à l'équilibre, dans un milieu isotherme à taux hygrométrique constant proche de 100% HR. Le temps au bout duquel cet équilibre est atteint est donné par la relation suivante [30] :

$$t = \frac{L^2}{D} \quad (\text{II.9})$$

avec :

- L : épaisseur de l'échantillon (m) ;
- D : coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère, compris entre 10^{-11} et 10^{-14} (m^2/s).

Plusieurs méthodes ont été proposées pour mesurer la quantité d'eau absorbée par un polymère. Les mesures gravimétriques sont les plus fréquemment utilisées. On peut, dans certains cas, leur préférer les méthodes suivantes [22] :

- Pour des faibles concentrations : mise en solution et dosage chimique de H₂O, la méthode classique de Karl Fischer est utilisée uniquement dans le cas des polymères linéaires.
- Spectrophotométrie infrarouge IR (par transformée de Fourier dans le proche IR).
- Spectroscopie diélectrique (bande d'absorption de l'eau), RMN large bande. Sur la figure II.7 est présenté un spectre RMN d'un polymère sec (a), et celui d'un polymère humide (b). On constate que la bande étroite est due à la mobilité des protons de l'eau par rapport à ceux du polymère. Cette méthode permet également de distinguer l'eau à l'état libre et l'eau liée par liaisons hydrogène au polymère.



Figure II.7 : Spectre RMN des protons (a : polymère sec ; b : polymère humide).

3.2.1. Influence de la structure chimique sur la teneur en eau W_m

La structure chimique est l'un des facteurs qui peuvent influencer sur la diffusion d'un solvant dans un polymère. Le problème peut être abordé par l'étude des paramètres de solubilité. Sachant que l'eau se distingue des autres solvants usuels par son paramètre de solubilité très élevé $\delta_p = 40 \text{ MPa}^{1/2}$, alors qu'une minorité de polymères dépasse $30 \text{ MPa}^{1/2}$. Van Krevelen tire la règle suivante [35] : « un polymère est d'autant plus hydrophile que son paramètre de solubilité est plus élevé ». Cette règle a été affinée en ne considérant non pas le paramètre de solubilité global, mais les paramètres de solubilité partiels δ_d , δ_p et δ_h respectivement liés aux forces de dispersion (London), aux interactions dipolaires (Debye, Keesom) et aux liaisons hydrogènes. Alors la règle serait « un polymère est d'autant plus hydrophile que son paramètre de solubilité partiel relatif aux liaisons hydrogènes est élevé ». L'inconvénient de cette méthode réside dans la faculté de déterminer δ_h . Van Krevelen propose une règle empirique [35] : « l'absorption d'eau est une fonction molaire additive ». Cette méthode a d'assez bonnes qualités prédictives. Elle s'énonce comme suit [30] :

$$H = \frac{W_m \cdot M}{1800} \quad (\text{II.10})$$

avec :

- M : masse molaire de l'unité monomère représentative de la structure du polymère, exprimée en g/mole ;
- H : nombre de moles d'eau absorbé ;
- W_m : teneur en eau exprimée en %.

La règle s'exprime par la relation suivante :

$$H = a_1H_1 + a_2H_2 + \dots + a_iH_i \quad (\text{II.11})$$

avec :

- a_i est le nombre de groupements de type i, dont la contribution molaire à l'absorption d'eau est H_i dans l'unité structurale considérée.

Cette relation est implicitement basée sur l'hypothèse que la contribution d'un groupement donné est indépendante de son environnement structural. Il existe des valeurs universelles de H_i [30] :

- $H_i = 0$: correspond aux groupements hydrocarbonés et fluorés.
- $H_i = 0,1$ à $0,3$ pour les groupements modérément polaires comme les esters, éthers,...etc.
- $H_i = 1$ à 2 pour les groupements donneurs de liaisons hydrogènes (acides, alcools, amides...etc.).

On peut prédire alors que les polymères hydrocarbonés et halogénés comme le polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polychlorure de vinyle (PVC),..., absorbent peu d'eau (moins de 0,2 % en masse). Par contre le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), les polyesters, le polycarbonate,...etc., qui comportent des groupements modérément polaires absorbent entre 0,5 et 2% en masse d'eau [30].

3.1.3. Influence des conditions d'exposition d'eau

En milieu atmosphérique, la concentration d'eau à l'équilibre dans un polymère W_m est une fonction croissante de l'hygrométrie relative HR. Généralement, on écrit [36] :

$$W_m = K \cdot (\text{HR})^\alpha \quad (\text{II.12})$$

avec :

- K : constante dépendante de la nature du polymère et de la température ;
- α : exposant généralement voisin de l'unité sauf complications liées à une démixtion.

Dans un milieu liquide, la teneur en eau W_m est liée au potentiel chimique de l'eau. Elle tend à diminuer lorsque la concentration en soluté augmente. L'une des conséquences pratiques est que l'eau pure est généralement plus agressive par rapport à l'eau de mer. En absence de complications liées à la fissuration, solubilisation d'une partie du matériau, ...etc, on obtient des valeurs comparables à la teneur en eau dans les deux cas d'exposition, soit en atmosphère saturée ou bien en immersion dans l'eau.

3.2. Conséquences physiques de l'absorption d'eau

3.2.1. Plastification par l'eau

3.2.1.1. Principe de la plastification

Dans le cas des polymères les plus hydrophiles, tels que les polyamides et les polyépoxydes, les effets de la plastification sont très visibles. Lorsque les molécules d'eau pénètrent dans le réseau macromoléculaire, elles brisent les liaisons secondaires entre groupes polaires portés par des chaînes voisines pour établir des liaisons préférentielles entre eux. Le processus de la plastification est schématisé à la figure II.8. En l'absence de réaction d'hydrolyse, les effets de la plastification sont réversibles, car les propriétés initiales sont restaurées après dessiccation. D'autres parts, les effets de la plastification n'évoluent plus lorsque le matériau est saturé.

3.2.1.2. Conséquences de la plastification

La présence d'eau dans un réseau macromoléculaire peut entraîner le matériau aux conséquences suivantes :

- La plastification d'un matériau par l'eau détruit partiellement la cohésion mécanique du réseau macromoléculaire, assurée initialement par les liaisons secondaires, augmentant ainsi la mobilité moléculaire.
- Diminution de la température de transition vitreuse T_v . En effet, selon des études effectuées sur des époxydes réticulés par des amines, la chute de T_v peut atteindre 30 à 40°C pour une absorption d'eau de 2 à 3 %, elle peut aller jusqu'à 80°C pour les systèmes absorbant plus de 6%. Le phénomène peut être théoriquement prédit [37, 38].
- Un gonflement qui peut être également prédit théoriquement [38].

Le processus de la plastification est représenté sous un schéma simplifié à la figure II.8 :

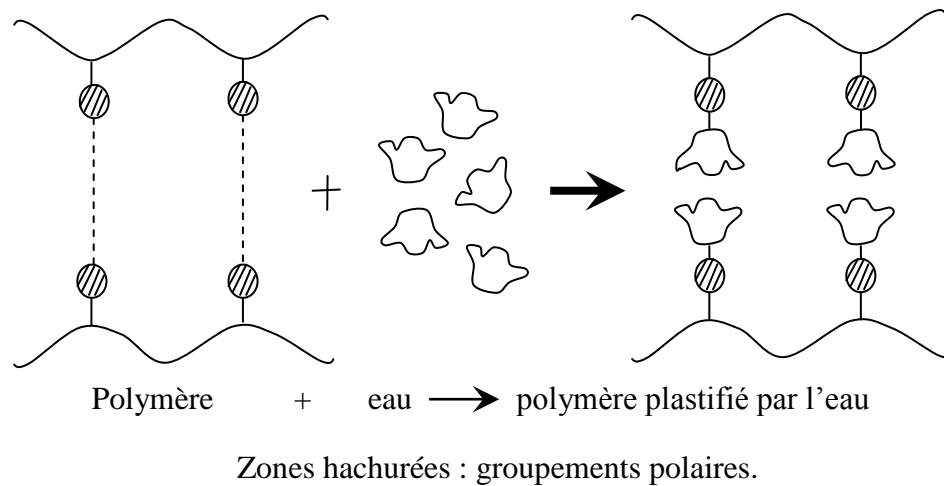


Figure II.8 : Effet de la plastification d'une macromolécule.

La plastification d'un matériau par l'absorption d'eau est théoriquement réversible, cependant, cette réversibilité peut être altérée par divers phénomènes :

- Rupture par gonflement différentiel.
- Hydrolyse.
- Relaxation de contraintes résiduelles, facilitée par l'état de plastification.
- Réarrangements morphologiques divers (par exemple post-cristallisation).

3.2.2. Gonflement différentiel

a- Au niveau microscopique

Si le matériau est hétérogène (cas des polyamides par exemple), seule la phase amorphe qui subit un gonflement par l'eau, par contre la phase cristalline demeure stable. Par conséquence, des contraintes peuvent se développer à l'interface, qui peuvent éventuellement conduire à une rupture mécano-chimique de la chaîne [39].

a- Au niveau macroscopique

Deux types de mécanismes de vieillissement impliquant des gonflements différentiels :

- **Matériaux composites** : Dans ce cas, seule la matrice absorbe les solvants, ce qui se traduit par un gonflement différentiel charge-matrice, d'où la fatigue mécanique de l'interface. La rupture des liaisons à ce niveau entraîne une chute des propriétés mécaniques. Le vide ainsi créé entre la charge et la matrice devient un site d'accueil et de cheminement du solvant, ce qui accélère le processus de ruine. C'est l'une des raisons pour lesquelles, le choix et l'application d'agents de couplage sont souvent déterminants en ce qui concerne les propriétés à long terme.

- **Gonflement différentiel surface-cœur** : Quand un solvant diffuse dans un polymère, il induit un gonflement. En régime transitoire, les zones superficielles et les zones internes du matériau contiennent des quantités différentes de solvant, ce qui implique un gonflement différentiel générant des contraintes dans l'échantillon qui disparaissent lorsque l'équilibre est atteint donc une concentration constante en solvant dans l'épaisseur de l'éprouvette. Au cours d'un essai de sorption, les zones superficielles sont sollicitées en compression et les zones centrales en traction. La contrainte maximale en traction étant trois fois plus faible que la contrainte en compression. Lors de la désorption, une situation inverse qui apparaît.

Dans le cas où le matériau à la fois hydrophile et rigide, les contraintes développées par un gonflement différentiel peuvent localement dépasser le seuil au delà duquel apparaît un endommagement irréversible du matériau. Le calcul des contraintes induites par le gonflement différentiel se fait en utilisant les modèles théoriques de Fick ou de Langmuir [40], ou bien en connaissant les paramètres mécaniques, et la relation entre teneur en eau et le taux de gonflement [41].

3.2.3. Endommagement d'un polymère par démixtion

L'absorption d'eau par un polymère peut être décrite comme étant l'évolution du système vers un équilibre. Ce dernier joue le rôle d'un régulateur. Pourtant, dans certains cas qui semblent violer les lois de la thermodynamique, on a observé que le système dépasse l'état d'équilibre et subit une démixtion. Une partie de l'eau absorbée se retrouve dans des microcavités. Ce phénomène peut avoir des effets défavorables sur le comportement mécanique, ce qui se traduit par un endommagement par démixtion. On peut distinguer deux mécanismes :

- L'un rapide : induit par des chocs thermiques.
- L'autre lent : induit par la dégradation hydrolytique.

3.2.4. Pertes d'adjuvants

Il semble que, pour certains polymères, lors de l'immersion ou d'aspersion (pluie), on peut observer l'extraction de plastifiants, de stabilisants, et d'autres adjuvants ou celle de leurs produits d'hydrolyse. C'est le cas du phtalate de butyle qui est assez facilement extrait par l'eau. Par ailleurs, le phénomène d'extraction peut contribuer à raccourcir considérablement la durée de vie d'un matériau en vieillissement naturel si les adjuvants en cause sont des stabilisants.

3.2.5. Conséquences sur les propriétés diélectriques

En plus des propriétés mécaniques et chimiques des polymères, d'autres conséquences de l'absorption d'eau peuvent avoir un effet sur les propriétés diélectriques. La teneur en eau se traduit par une diminution des propriétés diélectriques. En effet, le facteur de dissipation augmente et la rigidité diélectrique diminue [24].

L'humidité a une très grande influence sur la résistivité des matériaux isolants. Cette dernière diminue en fonction de la teneur en eau. La variation de la résistivité en fonction de la teneur en eau W_m (rapportée au produit supposé sec) peut être prise sous les deux formes principales suivantes [24] :

$$\rho = \rho_0 \exp(-\alpha \cdot W_m) \quad (\text{II.13})$$

ou bien :

$$\rho = \rho'_0 \cdot W_m^{-n} \quad (\text{II.14})$$

avec :

- α et n : constantes caractéristiques du matériau ;
- ρ_0 et ρ'_0 : résistivités initiales.

Selon le domaine des valeurs de la teneur en eau, les deux formes de lois peuvent être vérifiées sur le même produit.

4. Vieillessement thermique des polymères

Le vieillissement hydrique est dépendant de la température. En effet, le processus de diffusion de l'eau étant thermo-activé, une élévation de la température engendre une accélération de diffusion. Le paramètre température est également à prendre en compte dans la durabilité [42,43].

La dégradation thermique peut être décomposée en trois stades [44] : une perte de masse initiale et rapide due au départ des produits volatils dont l'eau, suivie d'une prise de poids par diffusion de l'oxygène au sein du polymère. Cet oxygène peut se lier chimiquement au réseau ou être piégé dans le volume. Finalement on assiste à une perte de masse par rupture des chaînes et départ des produits de dégradation volatils formés. Les effets de la dégradation thermique sont nombreux et varient fortement en fonction du type de polymère et des conditions de vieillissement considérées [45].

4.1. Effets de la dégradation thermique des polymères

Sous une atmosphère inerte, les avis divergent sur l'importance relative à accorder aux mécanismes purement thermiques de thermolyse. D'après Van Krevelen, les effets les plus importants de la dégradation thermique sont la dépolymérisation et les coupures statiques de chaînes [35]. Par contre Verdu distingue quatre familles de processus pouvant avoir lieu, à savoir : les coupures statistiques de chaînes qui interviennent dans le réseau, la dépolymérisation, c'est-à-dire la reformation des unités structurales initiales, la réticulation et les réactions au niveau des groupements latéraux [46].

4.1.1. Scission de chaînes et réticulation

Le processus de réticulation est caractérisé par la formation de ponts covalents, entre les segments de chaînes voisins, ceci réduit la souplesse de l'isolant et son aptitude à l'allongement, ce qui a pour effet de le rendre cassant [47]. Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse T_v et du module d'élasticité d'un côté, et par une diminution du taux de gonflement de l'autre côté [23]. Le vieillissement thermique des polymères peut conduire à la formation de radicaux libres susceptibles de se recombinaisonner et donc d'augmenter le degré de réticulation du réseau macromoléculaire [48].

4.1.2. Oxydation surfacique du polymère

En présence d'oxygène qui s'attaque à la chaîne hydrocarbonée des polymères, ces derniers subissent un phénomène de thermo-oxydation qui s'accompagne généralement d'un changement de couleur en surface, entraînant des scissions ou, au contraire, des réifications parasites [49]. Ce processus d'oxydation est lent, et a pour conséquences la formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la charge de rupture [50].

4.1.3. Dépolymérisation

Des réactions de dépolymérisation peuvent prendre naissance même en l'absence d'oxygène. L'évaporation de produits de scission de plus bas poids moléculaire a une double conséquence, d'une part un rétrécissement du matériau, d'autre part la formation de produits volatiles susceptibles d'être à l'origine de bulles gazeuses, elles mêmes responsables de décharges partielles dans les isolants à haute tension [51].

4.1.4. Coupure de chaînes statistiques

Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique de chaînes, citons par exemple l'hydrolyse [26,29]. 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 coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques du matériau [29].

4.2. Endurance thermique des polymères

Les caractéristiques du vieillissement ou la stabilité à long terme des isolants solides doivent permettre de répondre à l'une des questions suivantes [44] :

- Pendant quel temps t peut-on maintenir un matériau (une isolation) sous une contrainte C_0 ?
- Si l'on désire une durée de maintien ou durée de vie donnée t_0 , quelle contrainte maximale C sera autorisée ?

Pour répondre, il suffit de connaître la relation contrainte-temps $C = f(t)$.

Dans le cas où la contrainte est la température, la procédure générale est de déterminer les variations d'une propriété en fonction du temps de vieillissement pour plusieurs températures. La propriété peut être une propriété électrique (rigidité diélectrique par exemple), une propriété mécanique (allongement à la rupture par exemple) ou une perte de masse. On s'intéresse à la caractéristique de la durée de vie de l'isolant en fonction de l'inverse de la température absolue qui est connue sous le nom de graphique d'endurance thermique. Cette caractéristique est généralement déterminée à partir d'essais de vieillissement accéléré. Le critère de fin de vie d'un isolant correspond à une limite de dégradation de la propriété considérée qui est généralement prise égale à 50% de la valeur initiale [45]. Le graphique d'endurance thermique d'un matériau donné permet de déterminer l'indice de température. Ce dernier est défini par le nombre, égal à la température, exprimé en degrés celsius qui correspond à un temps donné égal à 20 000 heures [45]. Certains chercheurs prennent ce temps égal à 25 000 h et même 40 000 h [52,53]. Les matériaux isolants solides sont classés suivant leur indice de température.

4.2.1. Prédiction de la durée de vie

A la base de la loi empirique de Montsinger, plusieurs chercheurs ont essayé de déduire le mécanisme de vieillissement dû à la température [54,55]. L'approche la plus importante est celle proposée par Dakin [56,57] : l'effet de la température est d'augmenter la vitesse de

réactions chimiques. Ainsi, la relation entre la vitesse de dégradation R et la température présente la même forme que celle de l'équation de la vitesse de réaction chimique, connue comme équation d'Arrhenius suivante [54] :

$$R = R' \exp \left(- \frac{\Delta W}{k\theta} \right) \quad (\text{II.15})$$

avec :

- ΔW : énergie d'activation du processus ;
- K : constante de Boltzmann (constante des gaz parfaits) ;
- θ : température ;
- R' : constante.

Les travaux effectués sur les matériaux se poursuivent et plusieurs normes internationales ont été établies pour l'évaluation des coefficients d'endurance thermique des isolants en utilisant l'indice de température (température correspondant à une vie de 20 000 heures) [58]. Parmi ces travaux, nous pouvons citer ceux effectués par Fallou et al [44,57] et ceux de Montanari [55].

4.2.2. Modèle de durée de vie

La durée de vie est le temps nécessaire pour qu'une propriété physique ou chimique techniquement importante atteigne une valeur limite afin que le matériel puisse encore fonctionner de façon satisfaisante [59,60]. La durée de vie d'un matériau isolant solide en fonction de la température de vieillissement est donnée par la relation de type Arrhenius [61] :

$$\text{Ln } t = A + \frac{E}{RT} \quad (\text{II.16})$$

avec :

- A : constante caractéristique de matériau ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température de vieillissement ;
- E : énergie d'activation du phénomène.

ou selon la forme exponentielle suivante [58] :

$$t = C \exp \left(\frac{B}{T} \right) \quad (\text{II.17})$$

avec :

- C et B : constantes caractéristiques du matériau ;
- T : température absolue.

4.2.3. Vitesse de dégradation

Dans un domaine expérimental restreint, on peut considérer que la vitesse de dégradation V des polymères varie avec la température de vieillissement T selon la loi d'Arrhenius. Cette vitesse est donnée par la relation suivante [22] :

$$V = V_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (\text{II.18})$$

avec :

- E : énergie d'activation du phénomène ;
- V_0 : constante ;
- R : constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
- T : température absolue.

La vitesse de dégradation s'exprime aussi par une relation identique à la précédente [44] :

$$\ln V = - \frac{A}{T} + B \quad (\text{II.19})$$

avec :

- A et B : constante caractéristiques du polymère ;
- T : température absolue.

4.3. Choix des températures de vieillissement

La norme CEI 216.1 [62] décrit les conditions générales dans lesquelles sont effectués les essais d'endurance thermique des matériaux isolants solides. On retiendra pour le choix des températures de vieillissement, qu'elles sont au nombre de trois au moins, différant chacune de la plus voisine de 20°C. L'extrapolation nécessaire à la détermination de l'indice de température ne doit pas excéder 25°C et pour que le critère de dégradation soit atteint [44] :

- En un temps inférieur à 100 heures pour la température la plus élevée.
- En un temps inférieur à 5000 heures pour la température la plus basse.

Dans le souci d'économie de temps à louer, certains chercheurs se sont penchés sur des méthodes de vieillissement très accéléré (VTA), réduisant le temps de vieillissement à 50 h, soit une division de 10 [61]. Ces investigations peuvent être justifiées par le fait que la relation $C = f(t)$ ne présenterait aucun intérêt si l'on devait, pour l'établir, attendre les durées souhaitées pour la vie d'un matériel.

5. Vieillessement hydrothermique des polymères

Il ressort de cette étude bibliographique que l'eau et la température sont deux facteurs environnementaux auxquels les matériaux polymères sont sensibles. Le vieillissement hydrothermique correspond à l'action combinée de ces deux contraintes. Des travaux de recherche ont montré que la dégradation de polymères soumis à un vieillissement hydrothermique conduit à [63-67] :

- Des modifications physiques différentes : le vieillissement provoque une augmentation de la masse des éprouvettes, un changement de couleur et une variation de la structure.
- Des modifications dans les propriétés mécaniques : diminution de l'allongement à la rupture initiale et croissance de la résistance à la traction).
- Une augmentation des pertes diélectriques.

Lors d'un vieillissement hydrothermique, la diffusion à travers le polymère a comme conséquence :

- La diminution des propriétés thermomécaniques du polymère par plastification et hydrolyse.
- La diminution des propriétés cohésives de l'interface par hydrolyse ou condensation de l'agent de couplage.
- La création de microfissure et décohésions sous l'effet de gonflement différentiel.
- Variation des propriétés élastiques longitudinales.

Des analyses non destructives dans la configuration opérationnelle ont été réalisées sur certains polymères. Ces travaux ont permis de connaître certains résultats exposés sur le thème étudié et d'accéder à une interprétation à l'échelle moléculaire des modifications lors du vieillissement hydrothermique. En effet, ces analyses physico-chimiques ont permis de localiser des variations considérables au niveau des températures, par exemple celle de fusion et de transition vitreuse, accompagnées par une diminution de la conductivité et une diminution sensible de la permittivité relative accompagnée généralement d'une croissance de facteur de dissipation [68,69].

Chapitre 3

Modèle statistique de Weibull

La fiabilité d'un système ou d'un composant est la probabilité conditionnelle à un âge donné de remplir sa fonction, à l'intérieur des limites des performances spécifiées pour la période de temps sous des contraintes liées aux conditions de fonctionnement [70].

Pour prédire la durée de vie des matériaux isolants solides, plusieurs approches mathématiques (loi de Gauss, loi normale,...etc.) sont utilisés. Le modèle le plus employé pour la caractérisation de la rupture diélectrique de ces matériaux est le modèle de Weibull [71]. Des tests de claquage en rampe de tension et des vieillissements sous champ constant sont couramment réalisés afin de vérifier les performances des diélectriques solides.

1. Lois statistiques appropriées à la rupture

Plusieurs modèles statistiques pour la prédiction de la durée de vie des isolants solides ont été développés, parmi lesquels on peut citer :

1.1. Loi normale

La loi normale présente la durée de vie des systèmes dont les défauts sont dispersés autour d'une valeur moyenne. Sa fonction de distribution est la suivante [72] :

$$F(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{X - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (\text{III.1})$$

avec :

- X : variable aléatoire ;
- μ : moyenne arithmétique ;
- σ : variance.

1.2. Loi log-normale

Selon la nature de la variable aléatoire, il peut être intéressant de faire appel à la loi log-normale et cela en effectuant un changement de variable. On obtient la fonction de distribution suivante [72] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} F(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln X - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] & \text{pour } X \geq 0 \\ F(X) = 0 & \text{pour } X < 0 \end{array} \right. \quad (\text{III.2})$$

avec :

- X : variable aléatoire ;
- μ : moyenne arithmétique ;
- σ : variance.

1.3. Loi exponentielle

C'est une loi qui se prête bien à la description de la durée de vie d'un élément fonctionnant en régime d'exploitation normale. Elle possède, en particulier, la remarquable propriété suivante : la probabilité de fonctionnement d'un élément sur un intervalle de temps $[t, t + \Delta t]$ ne dépend pas du temps antérieur. Elle est caractérisée par un taux de défaillance constant [72]. La fonction de distribution de la loi exponentielle est [72] :

$$F(X) = \frac{1}{2} \lambda \exp(-\lambda \cdot X) \quad (-\infty < X < +\infty) \quad (\text{III.3})$$

avec :

- X : variable aléatoire ;
- λ : constante.

2. Modèle statistique de Weibull

Dans le cas des isolants solides, la distribution de Weibull est la plus utilisée [73].

2.1. Base du modèle

A l'origine, le modèle statistique de Weibull a été établi en mécanique [74]. Il exprimait la probabilité de rupture d'une chaîne en fonction de la probabilité de rupture d'un maillon [73]. La rupture d'une chaîne se produit au niveau de son maillon le plus faible quelles que soient les qualités des autres maillons [75]. Ainsi la probabilité de rupture P_n d'une chaîne de n maillons s'exprime en fonction de la probabilité de rupture P d'un seul de ces maillons de la façon suivante [76] :

$$P_n = P^n \quad (\text{III.4})$$

2.2. Loi de Weibull

C'est une loi continue très souple représentative d'une très grande variété de phénomènes aléatoires, et qui est souvent utilisée dans le domaine de la fiabilité des matériaux. La distribution de Weibull peut s'écrire dans sa forme générale [72] :

$$P(X) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{X - X_s}{X_0} \right)^\alpha \right] \quad X > 0 \quad (\text{III.5})$$

avec :

- $P(X)$: probabilité de rupture ;
- X : variable aléatoire ;
- X_0 : paramètre d'échelle ;
- X_s : paramètre de localisation ;
- α : paramètre de forme.

Selon la valeur du paramètre de localisation X_s , on distingue deux modèles [75] :

2.3. Modèle de Weibull à deux paramètres

C'est le cas où $X_s = 0$, le modèle de Weibull est dit à deux paramètres. Le formalisme de Weibull s'écrit comme suit [77] :

$$P(X) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{X}{X_0} \right)^\alpha \right] \quad X > 0 \quad (\text{III.6})$$

ou sous sa forme linéaire suivante :

$$\text{Log Ln} \frac{1}{1 - P(X)} = \alpha \cdot \text{Log} X - \alpha \cdot \text{Log} X_0 \quad (\text{III.7})$$

Si le phénomène observé suit le modèle de Weibull à deux paramètres, le graphique où l'on porte en abscisses $\text{Log} X$ et $\text{Log Ln} \frac{1}{1 - P(X)}$ en ordonnées doit être une droite de pente α .

2.4. Modèle de Weibull à trois paramètres

C'est le cas où $X_s \neq 0$. Introduire un paramètre de localisation consiste tout simplement à translater les courbes de probabilité cumulée selon l'axe des abscisses. Le modèle de Weibull devient [77] :

$$P(X) = 1 - \exp \left[- \frac{(X - X_s)^\alpha}{(X_0 - X_s)^\alpha} \right] \quad X > 0 \quad (\text{III.8})$$

ou encore sous sa forme linéaire suivante :

$$\text{Log Ln} \frac{1}{1 - P(X)} = \alpha \cdot \text{Log} (X - X_s) - \alpha \cdot \text{Log} (X_0 - X_s) \quad (\text{III.9})$$

Dans le cas où l'on porte en abscisses $\text{Log} (X - X_s)$ et en ordonnées $\text{Log Ln} \frac{1}{1 - P(X)}$, le diagramme est une droite de pente α .

2.5. Signification des paramètres de Weibull

2.5.1. Paramètre de forme α

C'est un nombre sans dimension. C'est lui qui définit l'allure des courbes de distribution de Weibull [78]. Il est, par conséquent, l'image de la dispersion de la variable aléatoire. Plus α est grand, moins les valeurs sont dispersées. D'après J.M. Oudin et al, on a [79] :

- Si $\alpha < 1$: la probabilité de claquage décroît avec le temps d'application de la tension ce qui correspond à une « mortalité infantile » des échantillons qu'on appelle « défauts de jeunesse » [80].
- Si $\alpha = 1$: la probabilité de claquage est indépendante du temps d'application de la tension. La loi de Weibull correspond à la loi de Poisson (loi exponentielle) [78].
- Si $\alpha > 1$: la probabilité de claquage augmente avec le temps, ce qui correspond à un vieillissement normal, c'est-à-dire à une fatigue initialement nulle qui s'accroît avec le temps [80].

Pour les essais en rampe de tension sous vitesse de montée constante, on a : $4 < \alpha < 9$ dans le cas de polyester-imide [81].

2.5.2. Paramètre de localisation X_s

La variable X_s apparaît comme un seuil en dessous duquel le vieillissement se trouve considérablement ralenti, la durée de vie du matériau tend vers l'infini. La valeur du seuil est forcément inférieure à la plus faible valeur trouvée expérimentalement $P(X < X_s) = 0$ [82]. Le paramètre de localisation X_s correspond à une simple translation des courbes de probabilité cumulée selon l'axe des abscisses.

2.5.3. Paramètre d'échelle X_0

Il est destiné à définir une valeur centrale caractéristique de la population étudiée. Ce paramètre correspond à une densité de probabilité maximale. Prenons l'expression (III.7) :

$$\text{Log Ln} \frac{1}{1 - P(X)} = \alpha \cdot \text{Log} X - \alpha \cdot \text{Log} X_0 \quad (\text{III.10})$$

Pour $X = X_0$, on a :

$$\text{Log Ln} \frac{1}{1 - P(X)} = 0 \quad (\text{III.11})$$

d'où : $P = 1 - \frac{1}{e} = 0,632$, ce qui signifie : $P = 63,2\%$.

Dans la pratique, on distingue :

- Pour des essais sous champ constant (à long terme), $X_0 = t_0$ est la valeur nominale du temps de rupture ;
- Pour des essais sous rampe de tension (à court terme), $X_0 = G_0$ est la valeur nominale du champ de rupture.

Dans les deux cas, t_0 et G_0 sont caractérisés par une probabilité de rupture de 63,2% correspondant à une densité maximale.

3. Application du modèle de Weibull à l'étude de la tenue diélectrique des isolants solides

L'application du modèle statistique de Weibull à la caractérisation de la tenue diélectrique des isolants solides repose sur les hypothèses suivantes :

- On considère que le phénomène de claquage est caractérisé par une variable aléatoire à deux dimensions : le temps t au bout duquel se produit la rupture de l'isolant et le gradient du potentiel G qui a provoqué cette rupture ;
- Le claquage est localisé dans un petit volume du diélectrique. La rupture d'un élément microscopique provoque la rupture du système isolant sur toute son épaisseur.

Une base de la théorie statistique de la rupture diélectrique a été présentée par L.A. Dissado [83].

3.1. Tenue diélectrique à long terme

Dans le cas de vieillissement électrique à long terme, le matériau est soumis à un champ électrique G constant. Le temps de rupture t est une variable aléatoire. La probabilité de claquage sous champ constant s'écrit [79]:

$$P(G, t) = 1 - \exp(-C t^a G^b) \quad (\text{III.14})$$

avec :

- C : constante dépendant de la géométrie de l'échantillon;
- G : champ électrique appliqué ;
- a : paramètre de dispersion en temps ;
- b : paramètre de dispersion en champs ;
- t : temps au bout duquel se produit le claquage.

avec : $n = \frac{b}{a}$, n étant le coefficient d'endurance électrique.

La relation (III.14) se met souvent sous la forme explicite [79] :

$$P(G, t, v) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{G}{G_0} \right)^b \left(\frac{t}{t_0} \right)^a \left(\frac{v}{v_0} \right) \right] \quad (\text{III.15})$$

où :

- G'_0 , t'_0 et v_0 sont les valeurs d'échelles respectivement à la contrainte G , à la durée t et au volume v de l'isolant étudié.

Le modèle statistique de Weibull est utilisé pour l'évaluation de la fiabilité des câbles électriques [84,85] et des machines électriques [81,86-90].

3.2. Tenue diélectrique à court terme

Dans le cas de vieillissement électrique à courte terme, le matériau est soumis à une rampe de champ électrique de vitesse de montée constante V . On peut écrire :

$$G = V \cdot t \quad (\text{III.16})$$

avec :

- G : champ électrique de rupture appliqué ;
- V : vitesse de montée de la rampe du champ électrique ;
- t : temps de montée de la rampe du champ électrique.

En remplaçant t par sa valeur dans l'expression (III.14), on obtient l'expression de la probabilité de claquage suivante :

$$P(G) = 1 - \exp \left[- C \left(\frac{G^{a+b}}{V^a} \right) \right] \quad (\text{III.17})$$

Le modèle statistique de Weibull est utilisé pour l'évaluation de la tenue diélectrique des isolants solides sous rampe de tension à vitesse de montée constante [75, 81, 91, 92].

4. Diagramme de Weibull

Cette méthode consiste à classer les valeurs de X_i , $i = 1, 2, \dots, N$ (N étant le nombre total d'échantillons testés) par ordre croissant. On attribue aux valeurs de X_i , la probabilité de rupture P_i , donnée par la méthode des rangs moyens, lorsque N est suffisamment grand [71,93] :

$$P(i, N) = \frac{i}{N+1} \quad (\text{III.18})$$

avec :

- i : rang des valeurs de X_i après classement par ordre croissant ;
- N : nombre des échantillons testés.

Si N est faible ($N < 20$), on utilise la méthode des rangs médians qui est donnée par la formule suivante [93, 94] :

$$P(i, N) = \frac{0,69}{N} + (i+1) \left[\frac{1}{N-1} - \frac{1,38}{N(N-1)} \right] \quad (\text{III.19})$$

ou bien:

$$P(i, N) = \frac{i - 0,3}{N + 0,4} \quad (\text{III.20})$$

Les résultats sont présentés dans un système d'axes, donnant $\text{Log Ln}(1/(1-P))$ en fonction de $\text{Log } X$. Le graphe est une droite de pente α . Dans le cas expérimental, la représentation n'est pas toujours linéaire. En effet, un lissage numérique est indispensable pour avoir un tracé objectif des graphes. Le lissage des points expérimentaux peut être approché par des polynômes de degré 1, 2 ou 3 [81, 95]. La méthode graphique est une méthode simple qui permet de vérifier rapidement si la distribution de Weibull est bien adéquate.

Chapitre 4

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur l'influence du vieillissement hydrothermique sur une isolation à base de polyester - imide et de polyamide imide utilisée dans les machines électriques. Dans la première partie, nous exposons les dispositifs expérimentaux. Les éprouvettes et les tests de rupture diélectrique ont été réalisés au Laboratoire de Physique de l'Entreprise Electro-Industries sise à Azazga. Quant à la deuxième partie, portant sur les essais de vieillissement, elle a été effectuée au Laboratoire de Génie Electrique de l'Université de Tizi-Ouzou.

1. Préparation des échantillons

Une bobine de fil de cuivre émaillé, fournie par l'entreprise nationale TREFICUIVRE, a été utilisée pour nos expériences. Elle est constituée de fil de cuivre de diamètre de 0,63 mm et recouverte d'une couche de polyester – imide et d'une autre de polyamide imide. La classe de l'isolation est C (220°C) et de grade 2. La figure IV.1 montre la bobine.



Figure IV.1. Bobine de fil de cuivre utilisée pour les expériences.

A partir d'une longueur de fil de cuivre de 400 mm, des échantillons en forme de torsade ont été confectionnés à l'aide du tour à bobiné montré à la figure IV.2. La longueur des éprouvettes est de 125 ± 5 mm conformément aux recommandations de la norme NF EN 60317-0-1 [96]. La force de traction exercée et le nombre de tours nécessaires pour la réalisation d'une torsade sont indiqués dans le tableau IV.1. et conformes aux recommandations de la norme NF EN 60317-0-1 [96]. Les deux extrémités ont été, ensuite, dénudées comme le montre la figure IV.3. La boucle de la torsade est coupée en deux points afin d'obtenir entre les deux extrémités une distance suffisante pour éviter le court-circuit lors des essais de rupture diélectrique. Ces deux extrémités ont été écartées (Figure IV.4).



Figure IV.2. Tour à bobiner avec échantillon en cours de réalisation.

Diamètre nominal du conducteur (mm)		Charge (N)	Nombre de tours de la torsade
Supérieur à	Jusqu'à et y compris		
0,500	0,710	7,00	12

Tableau IV.1. Charge et nombre de tours appliqués à la torsade [96].



Figure IV.3. Boucle formée de la torsade confectionnée avec le tour à bobiner.



Figure IV.4. Eprouvette réalisée.

2. Dispositif expérimentaux

2.1. Vieillissement hydrothermique

Plusieurs éprouvettes réalisées ont été immergées dans une casserole remplie d'eau. L'ensemble a été introduit dans une étuve à air ventilée et réglée à 100°C comme le montre la Figure IV.5. Après des temps de vieillissement de 300 h, 80 éprouvettes ont été retirées de l'étuve. Suite à l'évaporation de l'eau, une quantité a été rajoutée à la casserole de telle sorte que la partie torsadée des échantillons soit complètement immergée. Après chaque prélèvement, l'eau a été renouvelée.



Figure IV.5 : Echantillons en cours de vieillissement.

2.2. Conditionnement des éprouvettes

Conformément aux recommandations de la norme NF EN 60317-0-1 [96], avant les essais de claquage, les éprouvettes ont été conditionnées dans un dessiccateur contenant du gel de silicone régénéré à neuf, pendant au moins 24 h afin d'éliminer toute présence d'humidité. La figure IV.6 montre plusieurs éprouvettes conditionnées dans le dessiccateur.



Figure IV.6 : Echantillons en cours de conditionnement dans un dessiccateur.

2.3. Essais de claquage



Figure IV.7. Générateur de haute tension utilisé pour les essais de claquage.

Les expériences de claquage ont été réalisées, à l'air libre, à l'aide d'un générateur de haute tension à courant alternatif, de fréquence 50 Hz exposé à la Figure IV.7. Les essais consistent à soumettre l'échantillon (les deux parties en cuivre dénudées de la torsade) considéré à une rampe de tension de vitesse constante de 0,5 kV /s jusqu'au claquage. Après rupture, la tension correspondante a été relevée. A la figure IV.8 est présenté un échantillon soumis à l'essai de rupture diélectrique.



Figure IV.8. Echantillon au cours de l'essai de claquage.

3. Traitement statistique des données

Pour l'analyse statistique des valeurs de tension de claquage, nous avons utilisé le modèle de Weibull à deux paramètres [74]. Le calcul des coordonnées des points expérimentaux dans une représentation de Weibull conduit aux expressions suivantes:

$$X_i = \log V_i \quad (\text{IV.1})$$

$$Y_i = \log \text{Ln} (1/(1-P_i)) \quad (\text{IV.2})$$

avec:

- V_i : tension de claquage ;
- P_i : probabilité de rupture.

3.1. Calcul des probabilités de rupture

La probabilité de claquage a été calculée en utilisant la relation suivante [97]:

$$P(i) = \frac{i}{N+1} 100\% \quad (\text{IV.3})$$

avec:

- N: nombre total d'échantillons testés, dans notre cas $N = 80$;
- i: rang de la valeur de la tension de claquage après un classement par ordre croissant.

3.2. Lissage des points expérimentaux

La statistique de Weibull est une loi à valeurs extrêmes dont la fonction de distribution est par conséquent non symétrique. La méthode des moindres carrés et celle du maximum de vraisemblance sont les plus employées pour le lissage des points expérimentaux. Un lissage réalisé par la méthode des moindres carrés ne serait pas strictement valide d'un point de vue statistique puisqu'il prend en compte les points expérimentaux sans leur accorder un poids statistique particulier. Les estimations au mieux des paramètres seraient plus rigoureuses en utilisant la méthode du maximum de vraisemblance [75].

Actuellement, les méthodes statistiques permettant le calcul des intervalles de confiance d'une distribution de Weibull reposent sur la méthode du maximum de vraisemblance [98,99]. L'utilisation d'une simple régression linéaire (méthode des moindres carrés) pour estimer les intervalles de confiance sur les différents percentiles de la distribution est incorrecte et conduit à une sous-estimation de la largeur des intervalles [100], ce qui peut induire des erreurs d'interprétation. Le tracé des diagrammes de Weibull consiste à tracer $\log \ln(1/(1-P))$ en fonction de $\log V$. Ensuite à effectuer un lissage linéaire des points expérimentaux en utilisant la méthode du maximum de vraisemblance. Il faut chercher la meilleure droite de Weibull c'est-à-dire celle qui ajuste au mieux le diagramme dans sa représentation à deux paramètres.

3.3. Détermination des facteurs d'échelle et de forme

La valeur nominale de la tension de claquage ou facteur d'échelle correspondant à une probabilité de 63,2% a été déterminée pour chaque temps de vieillissement. Il en est de même pour le facteur de forme.

4. Résultats et discussion

4.1. Diagramme de Weibull à deux paramètres

Dans les figures IV.9 - V.18 sont exposés les diagrammes de Weibull à 2 paramètres.

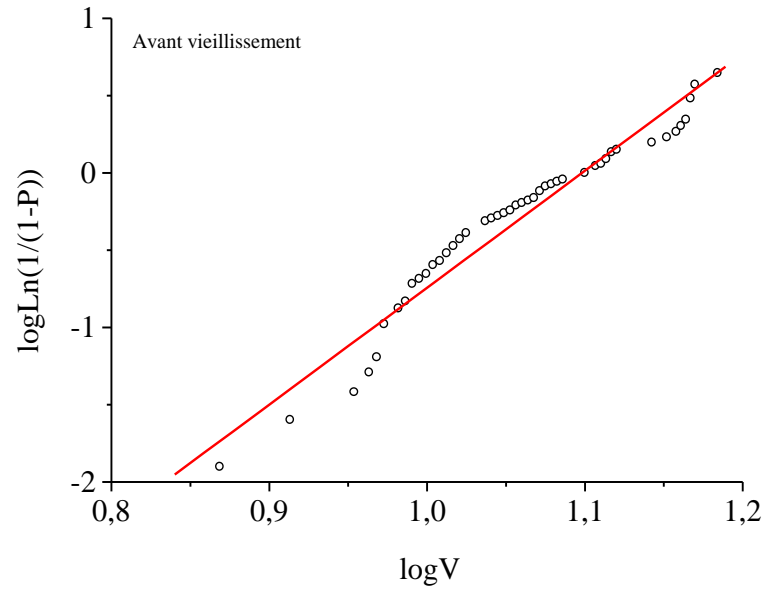


Figure IV.9. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage avant vieillissement.

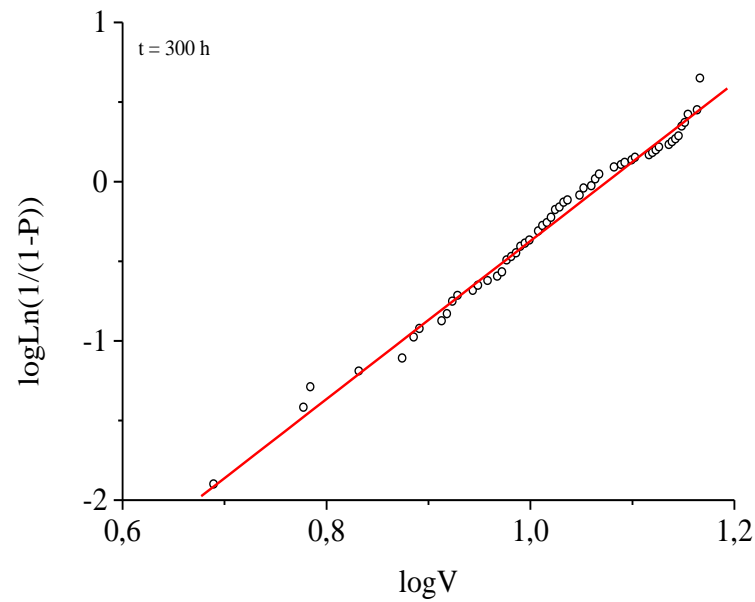


Figure IV.10. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage pour un temps de vieillissement de 300 h.

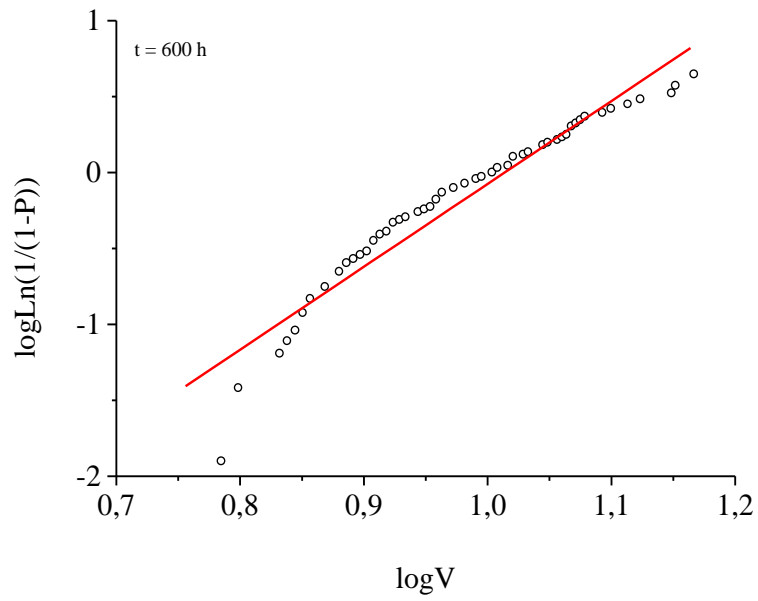


Figure IV.11. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage pour un temps de vieillissement de 600 h.

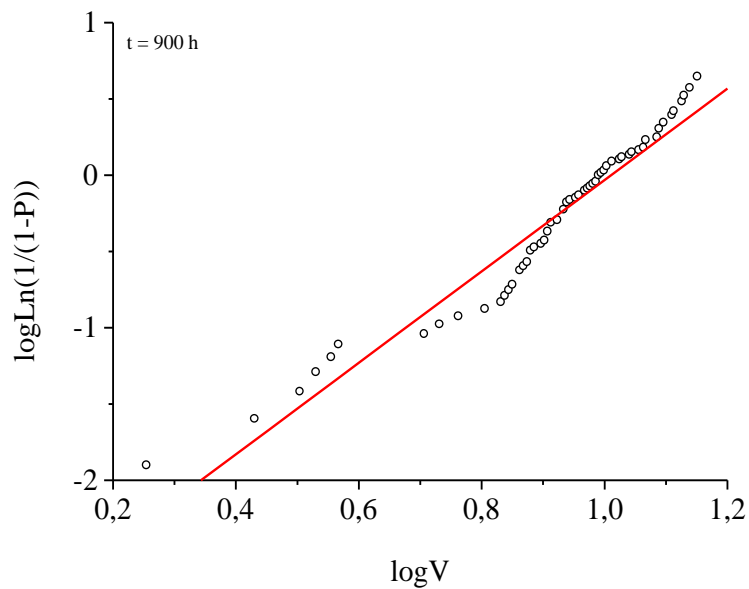


Figure IV.12. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage pour un temps de vieillissement de 900 h.

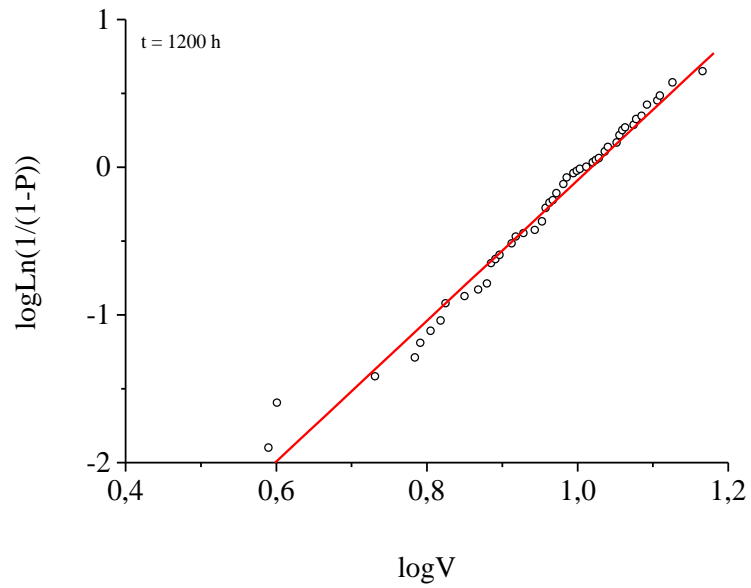


Figure V.13. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage pour un temps de vieillissement de 1200 h.

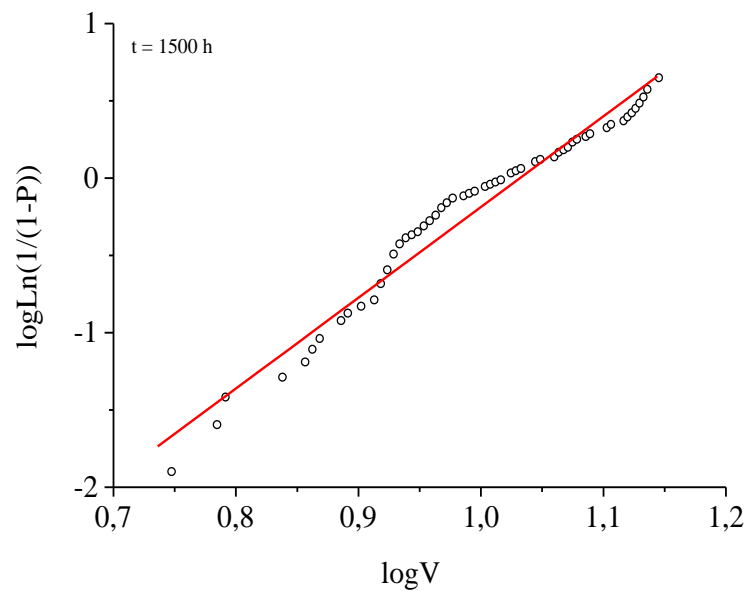


Figure IV.14. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage pour un temps de vieillissement de 1500 h.

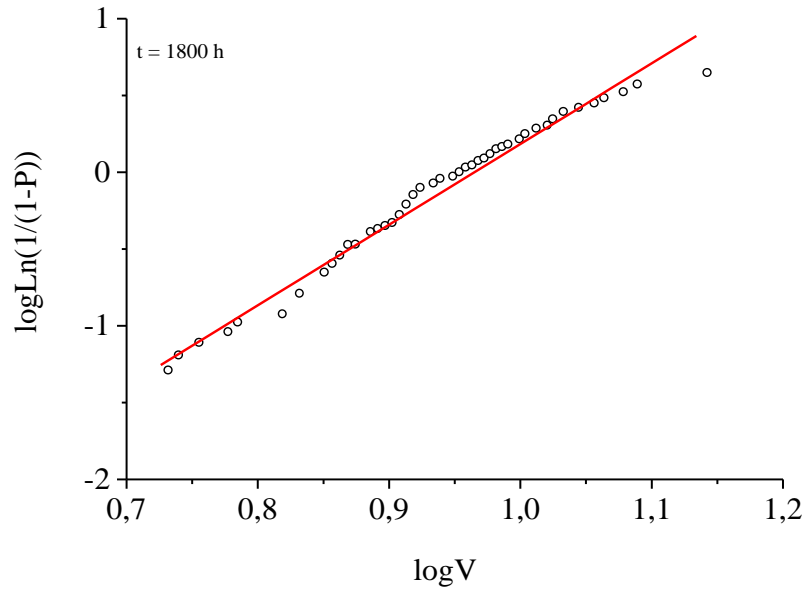


Figure IV.15. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage pour un temps de vieillissement de 1800 h.

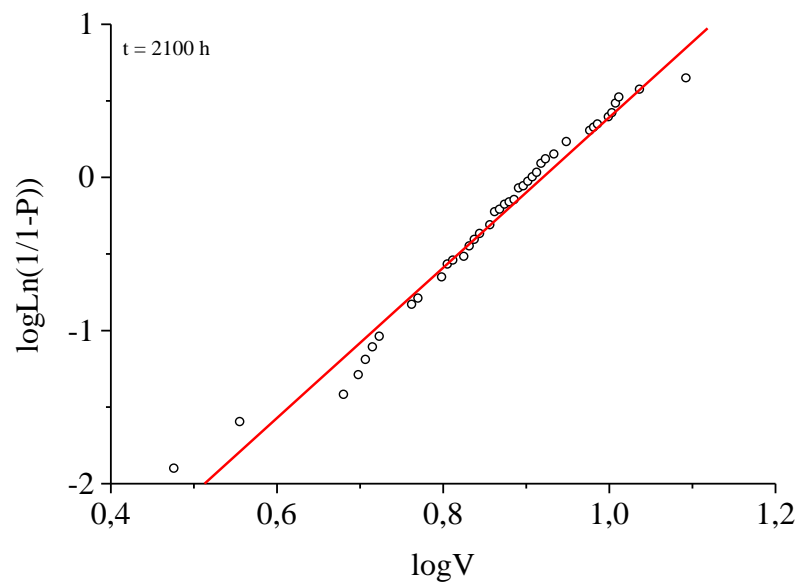


Figure IV.16. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage pour un temps de vieillissement de 2100 h.

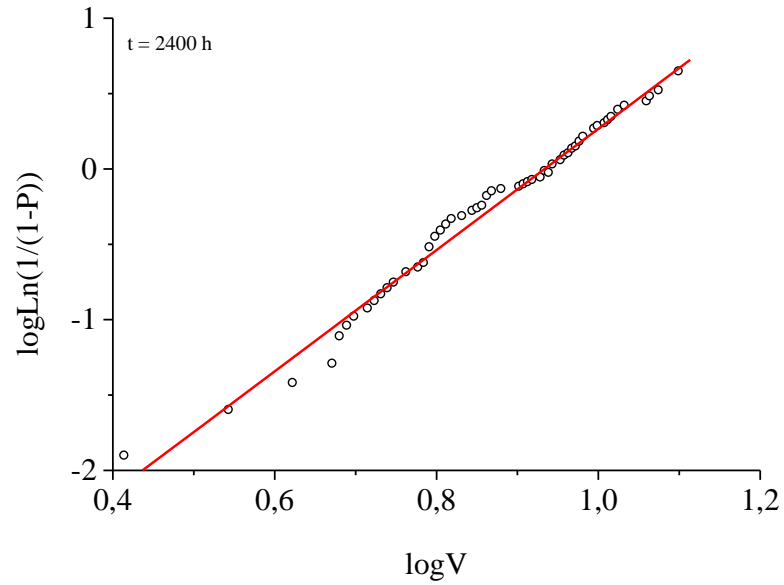


Figure IV.17. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage pour un temps de vieillissement de 2400 h.

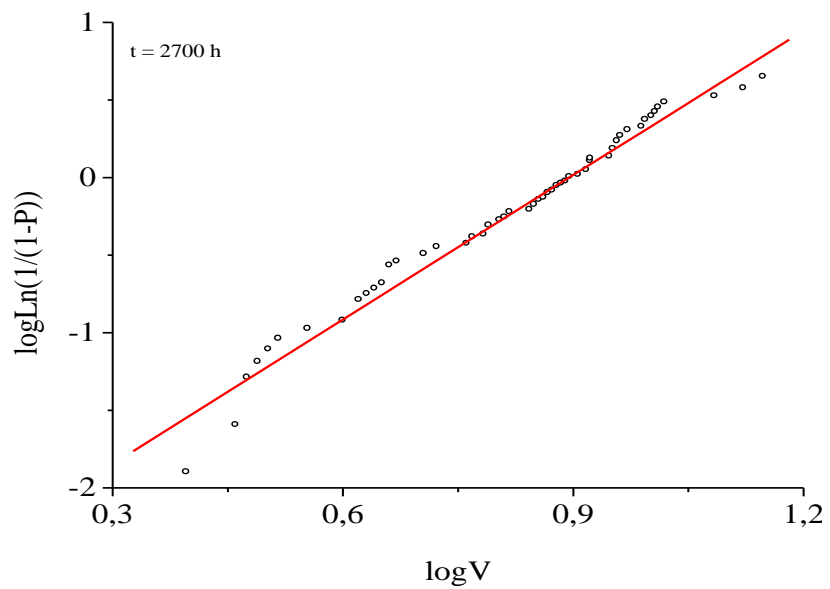


Figure IV.18. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la tension de claquage pour un temps de vieillissement de 2700 h.

4.2. Variation de la tension nominale de claquage en fonction du temps de vieillissement

A la figure IV.19 est exposée la variation de la tension nominale de rupture en fonction du temps de vieillissement. Nous constatons que la tension de claquage diminue en fonction du temps de vieillissement.

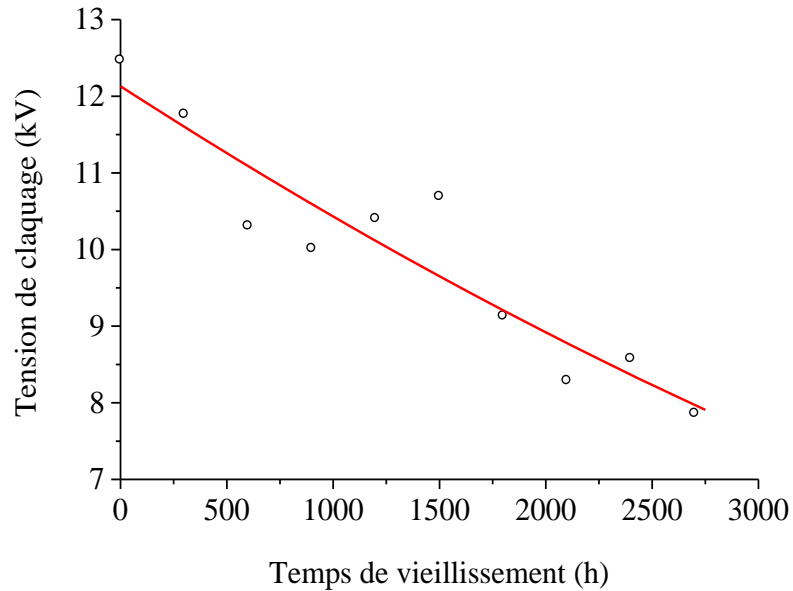


Figure V.19. Variation de la tension de claquage en fonction du temps de vieillissement.

4.3. Variation du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement

L'évolution du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement est présentée à la figure IV.20. Au début, le facteur de forme diminue brusquement de 6,988 à 3,057 puis augmente jusqu'à 5,481 correspondant à un temps de vieillissement de 1500 h. Au delà de ce temps, il décroît à 4,639 puis augmente à 5,1 ensuite diminue rapidement jusqu'à 3,128 pour un temps de vieillissement de 2700 h.

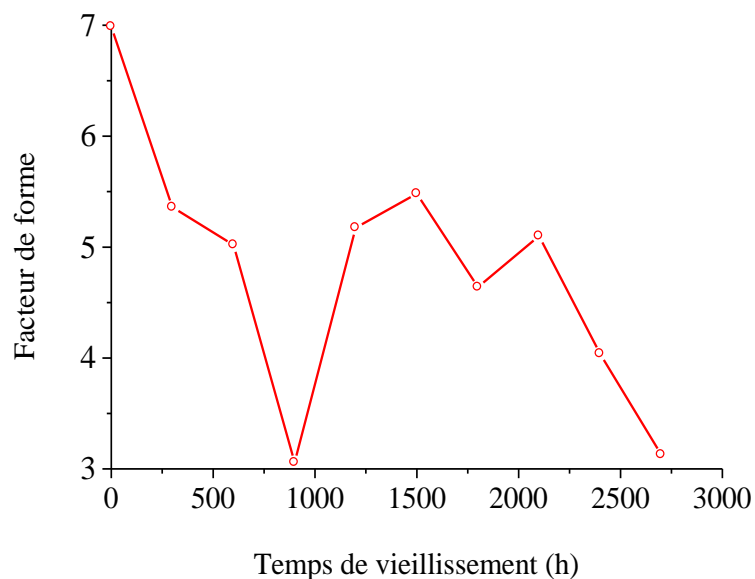


Figure V.20. Variation du facteur de facteur en fonction du temps de vieillissement.

Chauvet a montré, au cours de son étude sur la rupture diélectrique à court terme du polyéthylène, que plus le facteur de forme est grand, moins la distribution est dispersée [75]. Nous pouvons conclure que la distribution des points expérimentaux est plus dispersée dans le cas du temps de vieillissement de 900 h correspondant à un facteur de 3,057. De même, la distribution est moins dispersée avant vieillissement dont le facteur de forme est de 6,988.

5. Discussion et essai d'interprétation

Nos résultats conduisent aux points suivants :

1. La dispersion des points expérimentaux varie d'une distribution à une autre. Nous constatons, dans la plupart des cas, que les données sont plus dispersées pour les faibles probabilités.
2. La caractéristique donnant la valeur nominale de la tension de claquage en fonction du temps de vieillissement est une courbe décroissante. Cette diminution est attribuée à la diffusion de molécules d'eau à l'intérieur du matériau qui conduit à une plastification de l'isolant.
3. Le claquage se fait par arborescence électrique ou arborescence électrochimique due à la présence d'eau dans le polymère. En effet, l'eau peut diffuser dans le matériau et produirait un gonflement de ce dernier conduisant à la création de fissures.
4. La courbe donnant la variation du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement traduit la répartition aléatoire des défauts au sein du diélectrique. On sait que ces défauts existent à l'intérieur de l'isolant solide ou sont créés durant le vieillissement.

Conclusion

Le travail présenté, dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de la caractérisation des polymères soumis à l'action combinée de l'humidité et de la température. L'évolution de la tension de claquage du matériau diélectrique en fonction du temps de vieillissement hydrothermique a été étudiée.

L'étude statistique montre que la dispersion des points expérimentaux varie d'une distribution à une autre.

L'étude montre que la tension de claquage du matériau diminue en fonction du temps de vieillissement. Cette diminution est due à la diffusion de molécules d'eau à l'intérieur du matériau conduisant à une plastification de l'isolant. La rupture diélectrique se fait par arborescence électrique ou arborescence électrochimique due à la présence d'eau dans le polymère. Pendant le vieillissement, l'eau peut diffuser dans le matériau et produire un gonflement produisant des fissures. La diffusion de l'eau est accélérée par la température.

La courbe donnant la variation du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement traduit la répartition aléatoire des défauts au sein du diélectrique.

Comme perspectives, nous envisageons compléter ce travail par des essais à des temps de vieillissement plus importants jusqu'à la dégradation complète du polymère. L'étude statistique peut aussi être complétée par le tracé des intervalles de confiance. Afin de donner une interprétation au mécanisme de dégradation, des analyses physico-chimiques sont nécessaires : spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse enthalpique différentielle (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG) et microscope électronique à balayage (MEB),...etc.

Bibliographie

-
- [1] M. F. Ashby, D.R.H. Jones, Matériaux, microstructures, mise en œuvre et conception, édition Dunod, 2007.
- [2] H.H. Nicol, J. Plummer, P. Decroly, Traité des Matériaux, Matériaux polymères, propriétés mécaniques et physiques, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, 2001.
- [3] J.L. Halary, F. Lauprêtre, De la macromolécule au matériau polymère, Belin, collection Échelles, 2006.
- [4] CEI 317-8, Spécifications pour types particuliers de fils de bobinage, fil de bobinage de section circulaire en cuivre émaillé avec polyester-imide, classe 180, 1988.
- [5] L.J. Redja, K. Neville, Technique de l'isolant, émaux isolants, fils émaillés, Techniques de l'Ingénieur, D 281, 1978.
- [6] M. Leca, O. Segarceanu, S. Serban, Solubility, curing and heat resistance of some ester-imide oligomers as a function of the nature and content of some comonomers, *Thermochimica Acta*, Vol. 299, pp. 153-160, 1997.
- [7] R. Fournié, Les isolants en électrotechnique, essais, mécanismes de dégradation, applications industrielles, édition Eyrolles, 1990.
- [8] CEI 172, Méthodes d'essai pour la détermination de l'indice de température des fils de bobinages émaillés, 1981.
- [9] M.P. Stevens, *Polymers chemistry, an introduction*, New York, Oxford University Press, 1999.
- [10] M. Sukumar, D. Sajal, Synthesis and properties of polyesterimide and their isomers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 26, pp. 957-978, 1981.
- [11] W.P. Chiang, W.C. Chiang, Condensation polymerization of multifunctional monomers and properties of related polyester resins, Thermal properties of polyesterimide varnishes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 35, pp. 1433-1439, 1988.
- [12] C. Marais, G. Villoutreix, Mise en œuvre et propriétés de la résine polyimide PMR-15, *Matériaux et Techniques*, 1996.
- [13] M. Nedjar, Investigation in thermal endurance of polyesterimide used in electrical machines, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, pp. 2886-2892, 2011.
- [14] M. Nedjar, Y. Mecheri, A. Lamure, M. Aufray, C. Drouet, Effect of moisture on the breakdown voltage of polyesterimide used in electrical machines, 2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 74-77, 2010.
- [15] M. Nedjar, S.H. Ould Ouali, Statistical investigation of short-term dielectric breakdown of polyesterimide and polyamide imide used in electrical machines, *Annales de Chimie, Science des Matériaux*, Vol. 36, N°2, pp. 59-79, 2011.

- [16] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plumer, P. Decroly, *Matériaux polymères*, édition Dunod, Paris, 2007.
- [17] J.E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999.
- [18] G.V. Cekis, *Modern plastics*, Mid-October Encyclopedia Issue, 1990.
- [19] P. Koechlin, *Emaux isolants (fils émaillés)*, Techniques de l'Ingénieur, D 2630, 1983.
- [20] J. Verdu, *Comportement à long terme*, *Traité de Génie Electrique*, Techniques de l'Ingénieur, A 3150, 1975.
- [21] J. Verdu, *Différents types de vieillissement chimique des plastiques*, *Traité plastiques et composites*, Techniques de l'Ingénieur, AM 3152, Paris, 1990.
- [22] J. Verdu, *Vieillissement physique des plastiques*, Techniques de l'Ingénieur, A 3150, 1990.
- [23] J. Verdu, *Vieillissement des plastiques*, édition AFNOR, Paris, 1984.
- [24] J.C. Dubois, *Propriétés diélectriques des plastiques*, Techniques de l'Ingénieur, AM 3140, 2001.
- [25] B. Dewimille, *Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibre de verre-résine époxyde*, Thèse ENSMP, juillet 1981.
- [26] J. Mercier, *Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structure en matériaux composites*, Thèse de doctorat, EDM, Paris, 2006.
- [27] F.N. Kelley, F. Bueche, *Viscosity and glass temperature relations for polymers-diluents systems*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 50, pp. 549-556, 1961.
- [28] D. Colombini, J.J. Matinez-Vega, G. Merle, *A model for anomalous moisture diffusion through a polymer-clay nanocomposite*, *Polymer*, Vol. 43, pp. 4473-4485, 2002.
- [29] M.E.R. Shanahan, *Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation*, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 35, pp. 2659-2670, 1997.
- [30] J. Verdu, *Action de l'eau sur les plastiques*, Techniques de l'Ingénieur, AM 3151, 2000.
- [31] P.G. Kelleher, R.P. Mentz, M.Y. Hellman, E.H. Gilbert, *The hydrolytic stability of glass fiber reinforced polybutylene terephthalate and polycarbonate*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 23, N°10, pp. 537-542, 1983.
- [32] C.H. Vandreck, *Hydrolytic stability of some epoxy and urethane insulation compounds*, 31 th SPE Montreal, pp. 413-417, mai 1973.
- [33] NF T 51-166, *Plastiques, détermination de l'absorption d'eau*, décembre 1981.
- [34] NF T 51-162, *Plastiques, méthodes d'exposition à la chaleur humide*, octobre 1980.
- [35] D.W. Krevellen, *Properties of polymers*, Elsevier, pp. 420-425, 1976.

- [36] A.C. Loos, G.S. Springer, Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and humid air, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13, pp. 131-147, 1979.
- [37] C.E. Browing, The mechanism of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix after exposure to high humidity environments, *Polymer Engineering and Science*, N°01, pp. 16-24, 1978.
- [38] E.L. Mckgue, J.D. Reynolds, J.E. Halkias, Swelling and glass transition relations for epoxy matrix in humid environments, *Journal of Applied Polymers Science*, pp. 1643-1657, 1978.
- [39] M. Varma, *Die markromol*, Chimie, pp. 130-261, 1969.
- [40] P. Bonniau, A.R. Bunsell, A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites, *J. Composite materials*, Vol. 15, pp. 272-293, may 1981.
- [41] S. Gazit, Dimensional changes in glass-filled epoxy resin as a result of absorption of atmospheric moisture, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 22, pp. 3547-3558, 1978.
- [42] C. Marais, X. Colin, J.P. Favre, H. Levadoux, Relation entre perte de masse d'un composite et thermo-oxydation de résine : approches locales et globales, *Proceedings 11th J. Nat. Comp*, pp. 227-234, 1998.
- [43] E.A. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials*, 2nd edition, Ed Acad, Press, San Diego, 1997.
- [44] B. Fallou, Comportements spécifiques des matériaux isolants solides soumis à diverses contraintes (chaleur, champ électrique, radiations), résumé des connaissances actuelles et normalisation, *RGE N°10*, pp. 756-767, octobre 1985.
- [45] IEC 60 216, Guide for the determination of thermal endurance properties of electrical insulating materials. Part 1: General guidelines for aging procedures and evaluation of test results, fifth issue, 2000.
- [46] J. Verdu, *Matériaux polymères, relations, structures-propriétés*, Cours ENSAM, Paris, 1992.
- [47] B. Fallou, *Caractéristiques des isolants solides, méthodes de mesure, valeurs et significations*, *Techniques de l'Ingénieur*, A 3151, 1980.
- [48] J.C.P. Jones, The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine cured glycidyl ether type epoxy resins, *J. Appl. Poly. Sci*, Vol. 19, pp. 1539-1547, 1975.
- [49] T.K. Tsotsi, Thermo-oxydation ageing of composite materials, *J. Comp. Mat* 29 N°3, pp. 410-422, 1995.
- [50] N. Pccirelli, M.E.R. Shanahan, Thermal ageing of a supported epoxy-imides adhesive, *Polymer*, Vol. 41, pp. 4077-4087, 2000.

- [51] M. Nedjar, Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension, Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 1991.
- [52] K.M. Mathes, Thermal aging of electrical insulation, Technology and Standardization, IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 299-307, 1985.
- [53] R.A. Dixon, Thermal aging prediction from an Arrhenius plot with only one data point, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-15, pp. 331-334, 1980.
- [54] V.M. Montsinger, Loading transformers by temperature, AIEE Trans, Vol. 49, pp. 776-792, 1930.
- [55] G.C. Montanari, G. Mazanti, L. Simoni, Progress in electrothermal life modeling of electrical insulation during the last decades, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 9, N°5, pp. 730-745, 2002.
- [56] T.W. Dakin, Electrical insulation deterioration treated as chemical rate phenomenon, AIEE, Trans, Vol. 76, pp. 140-188, 1948.
- [57] T.W. Dakin, Electrical insulation deterioration, electro-technology, pp. 123-130, 1960
- [58] B. Fallou, P. Belloc, Etude de l'endurance des matériaux à l'action de la température et des rayonnements, RGE, N°3, pp. 217-224, mars 1971.
- [59] G.C. Montanari, An investigation on the thermal endurance of EPR cable models, IEEE Trans. EI, Vol. 25, N°6, pp. 1046-1055, december 1990.
- [60] J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dbraczynski, M. Piperau, Matières plastiques, structures, propriétés, mise en œuvre, normalisation, édition Nathan/ VUEF, Paris, 2002.
- [61] G. Stevens, B. Fallou, A. Day, Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants, Rapport N.15-05, CIGRE, 1982.
- [62] CEI 216-1, Méthodes générales pour la détermination des propriétés d'endurance thermique, des indices de température et des profils d'endurance thermique, 1974.
- [63] H. Djidjelli, M. Kaci, J.J. Martinez-Vega, D. Benachour, J. Farenc, Effect of hydrothermic ageing on dielectric and mechanical properties of rigid poly (vinyl chloride), Macromolecular Materials and Engineering, pp. 407-411, 2001.
- [64] H. Djidjelli, M. Kaci, J.J. Martinez-Vega, D. Benachour, Effects of hydrothermal ageing on the thermal behaviour of poly (vinyl chloride) filled with wood flour, Polymer International, pp. 1760-1765, 2004.
- [65] H.P. Abeyasinghe, W. Edwards, G. Pritchard, G.J. Swampillai, Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions, Polymer, Vol. 23, pp. 1785-1790, 1982.

- [66] A. Apicella, C. Migliaresi, I. Nicolais, L. Iaccarino and S. Roccotelli, The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure, *Composites*, pp. 387-392, 1983.
- [67] L.L. Soobrinho, M. Ferreira, F.L. Bastion, The effects of water absorption on an ester vinyl resin system, *Materials Research*, Vol. 12, N°3, pp. 253-261, 2009 .
- [68] L. Deschamps, C. Caillot, M. Paris, J. Perret, L'utilisation des matériaux synthétiques pour l'isolation des câbles haute tension et très haute tension, *RGE*, N°5, pp. 343-359, mai 1983.
- [69] L. Simoni, Aging theory of engineering materials, *Altra frequenza*, Vol. XLII, N°10, pp. 501-509, october 1973.
- [70] I. Bazovski, *Fiabilité, théorie et pratique de la sureté de fonctionnement*, édition Dunod, Paris, 1996.
- [71] L.A. Dissado, J.C. Fothergill, *Electrical degradation and breakdown in polymers*, Editor G.C. Stevens, 1992.
- [72] H. Procatcia, L. Piepszownik, C. Alberto, G. Lucenet, *Fiabilité des équipements et théories de la décision statistique fréquentielle et Bayésienne*, Collection de la Direction des Etudes et Recherche d'Electricité de France, édition Eyrolles, Paris, 1992.
- [73] J. Lamon, *Mécanique de la rupture fragile et de l'endommagement*, approches statistiques et probabilistes, Lavoisier, pp. 53-63, septembre, 2007.
- [74] W. Weibull, A statistical distribution of wide applicability, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 18, pp. 293-297, 1951.
- [75] C. Chauvet, *Mise au point d'une méthodologie pour les essais de rupture à courte terme en vue de la caractérisation des isolants synthétiques des câbles haute tension*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, juillet 1992.
- [76] W.D. Wilkens, *Statistical methods for the evaluation of electrical insulating systems*, Chapter 7, *Engineering dielectrics*, Vol. II-B, *Electrical properties of solid insulating materials: measurement techniques*, Editor R. Bartnikas, pp. 491-529, 1987.
- [77] Commission Electrotechnique Internationale, Comité d'étude N°63, *Systèmes d'isolation : évaluation de l'endurance électrique des systèmes d'isolation électrique, procédure d'évaluation basée sur des distributions de valeurs extrêmes*, septembre 1989.
- [78] A. Polard, C. Rivoire, *Fiabilité et statistiques prévisionnelles : la méthode de Weibull*, éditions Eyrolles, 1971.
- [79] J.M. Oudin, Y. Reyrolle, H. Thévenon, *Théorie statistique du claquage électrique*, *RGE* N°4, pp. 430-436, 1968.

- [80] R. Lacoste, E. Loudghiri, J. Meric, Sur la notion de gradient de seuil dans le phénomène de la rupture diélectrique des isolants solides soumis à des rampes de tension, RGE N°10, pp. 769-775, octobre 1985.
- [81] M. Nedjar, Evaluation de la tenue diélectrique à court terme et à long terme des polymères utilisés dans les dispositifs haute tension, Thèse de doctorat ès sciences physiques, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2003.
- [82] C. Simon, Champs de seuil et fiabilité des câbles haute tension, Journées d'études internationales sur les câbles d'énergie à isolant synthétique (JICABLE), pp. 226-232, 1987.
- [83] L.A. Dissado, Theoretical basis for the statistics of dielectric breakdown, J. Phys. D, Phys, Vol. 23, pp. 1582-1591, 1990.
- [84] J.M. Oudin, Evaluation de la fiabilité des réseaux des câbles isolés à partir d'essais statistiques de claquage sur échantillons. Limites de l'extrapolation et anomalies statistiques possibles, RGE, tome 80, N°4, pp. 330-334, 1971.
- [85] C. Simoni, Recherche de la fiabilité des câbles exposés à des contraintes de gradient électrique, RGE, tome 80, N°11, pp. 831-836, 1971.
- [86] M. Nedjar, A. Beroual, Electrical aging of polyurethane under AC voltage, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, pp. 798-794, 2008.
- [87] M. Nedjar, A. Beroual, Weibull statistics in electrical aging of polyesterimide under AC voltage, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 116, pp. 1593-1593, 2010.
- [88] M. Nedjar, A. Beroual, Aging under AC voltage of polyurethane by using Weibull statistics, Proceedings of the 2007 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, UK, pp. 654-657, 8-13 July 2007.
- [89] K. Kadotani, T. Hakamada, S. Yamatake, A proposal for insulation diagnosis of 3 kV motor stator Windings, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI.18, N°1, pp. 59-64; 1983.
- [90] T. Tsukui, G. Takahashi, T. Isogai, Voltage endurance of mica insulation systems for insulating machines, Trans. Insr. Eng. Japan, Vol. 96-A, N°.10, pp. 463-470, 1976.
- [91] C. Chauvet, C. Laurent, Weibull statistics in short-term dielectric breakdown of thin polyethylene films, IEEE Trans, on Elect.Insul, Vol. 28, pp. 18-29, 1993.
- [92] M. Nedjar, Y. Sadaoui, S. Rezgoui, F. Namani, Statistique de Weibull dans l'étude de la tenue diélectrique de polyester-imide sous champ alternatif, Algerian Journal of Technology, Série B-Numéro Spécial, pp. 64-67, 2009.
- [93] A. Darhouani, Caractérisation de la tenue diélectrique des polyéthylènes sous champ alternatif à 50 HZ, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1985.

- [94] R. Elsobhi, Modélisation de la rupture diélectrique des isolants solides sous les effets thermiques et mécaniques combinés, Thèse de doctorat de Génie Electrique, Toulouse, 1994.
- [95] F. Bournane, M. Bournane, M. Nedjar et A. Bérroual, Apport de la loi de Weibull à la compréhension de la rupture diélectrique des isolants solides, 4^{ème} Conférence Nationale de la Haute Tension, pp. 103-106, Ghardaïa, 2002.
- [96] Norme NFC EN 60317-0-1, Spécifications pour types particuliers de fils de bobinage. Partie 0 : Prescriptions générales, section, fil de section circulaire en cuivre émaillé, juin 2000.
- [97] IEEE Guide for the statistical analysis of electrical insulation voltage endurance data, ANSI/ IEEE Std. 930, 1987.
- [98] J.F. Lawless, Confidence Interval estimation for the Weibull and extreme-value distribution, Technometrics, Vol. 20, N°4, November 1978, pp. 355-363.
- [99] J.F. Lawless, Construction of tolerance bounds for the extreme-value and Weibull distributions, Technometrics, Vol. 17, N°2, May 1975, pp. 255-261.
- [100] G.C. Stone, J.F. Lawless, The application of Weibull statistics to insulation ageing tests, IEEE Trans, on Elect. Insul., Vol. EI-14, N°5, October 1979, pp. 233-239.

