

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



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

Mémoire de Fin d'Etude de MASTER ACADEMIQUE
Domaine : **Sciences et Technologies**
Filière : **Génie Electrique**
Spécialité : **Réseaux Electriques**

Présenté par
Sofiane MOKDAD
Younes OUGACHE

Thème
**Caractérisation électrique et physico-
chimique d'un élastomère silicone utilisé
dans une chaine d'isolateurs**

Mémoire soutenu publiquement le 13 juillet 2017 devant le jury composé de :

M Djaffar BOUGUEDAD

MCA, UMMTO, Président

M Mustapha MOUDOUD

MCA, UMMTO, Encadreur

M Abdallah HEDIR

Docteur, UMMTO, Co-Encadreur

M Slimane REZGUI

MAA, UMMTO, Examineur

M Farid NAMANI

MAA, UMMTO, Examineur

Remerciements

Nos remerciements avant tout le grand Dieu qui nous a donné la force, le courage et la patience de faire ce modeste travail.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance et nos sincères remerciements à notre promoteur, Monsieur **M. MOUDOUD**, pour ses encouragements et ses précieuses orientations durant notre travail.

Nos plus vifs remerciements s'adressent à notre co-encadreur, Monsieur **A. HEDIR**, pour son accueil, sa confiance, ses encouragements, son suivi et ses précieux conseils. Sa grande qualité scientifique et son entière disponibilité ont fortement contribué à l'accomplissement de ce travail. A l'occasion nous tenons à le féliciter pour l'obtention de son diplôme de Doctorat cette année.

Nous tenons plus largement à exprimer notre reconnaissance à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de notre travail. Particulièrement : **Ferhaoui Djamel, Djelil Mahdi, Salmi Amira, Ammouche Ghani, Dekkar Samir.**

Que les membres du jury trouvent ici l'expression de notre gratitude et nos vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner et évaluer ce travail.

Dédicaces

A mes très chers parents

A mes frères et ma sœur

A mes tantes et sœurs Aljia & Ferroudja

A ma chère grand-mère

A ma copine Amira

A mon binôme Sofiane

A tous mes amis (es)

Younes Ougache

A mes très chers parents

A mon frère et ma sœur

A toute ma famille

A mon Binôme Younes

A tous mes amis (es)

Sofiane Mokdad

Table des matières

Table des matières	1
Introduction générale	4
Bibliographie	6
Chapitre I : Vieillessement des polymères sous décharge et champ électrique	
I Introduction	9
I.1 Définitions et terminologies	9
I.2 Classification des polymères	10
I.2.1 Selon leur nature chimique	10
I.2.2 Selon l'origine	10
I.2.3 Selon leur domaine d'application	11
I.2.4 Selon leurs structures des chaînes	12
I.2.5. Selon leur comportement thermique	13
I.2.6 Selon les usages technologiques	15
I.3 Propriétés des polymères	16
I.3.1 Propriétés physiques des polymères	16
I.3.2 Polymères et applications électriques	16
I.3.3 Matériaux polymères dans le domaine de génie électrique	17
I.4 Utilisation des polymères et composites pour le transport d'électricité	18

I.4.1 Câbles électriques	18
I.4.2 Accessoires pour câbles.	20
I.4.2.1 Isolateur	20
I.4.2.2 Connecteur à serrage mécanique	21
I.5. Polymères usuels et abréviations	22
I.6 Vieillissement des polymères	24
I.6.1 Définition	24
I.6.2 Du vieillissement à la rupture des isolants polymères.	24
I.6.3 Charges d'espace.	28
I.6.4 Erosion sous l'effet des décharges surfaciques	31
I.6.5 Mécanismes de dégradations conventionnelles	32
I.7 Conclusion	35
Bibliographie du chapitre I	37

Chapitre II : Présentation du matériau et techniques expérimentales

II. Introduction	42
II.1.1 Structures et propriétés.	42
II.1.2 Utilisations.	43
II.2 Les élastomères silicones.	44
II.2.1 Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique.	45
II.3 Fiche technique de l'élastomère silicone étudié	46
II.3.1 Description générale.	46
II.3.2 Caractéristiques mécaniques.	46
II.3.3 Caractéristiques physiques.	46
II.3.4 Caractéristiques thermiques.	46
II.3.5 Caractéristiques électriques.	47
II.3.6 Résistances chimiques.	47
II.4 Forme et dimension des éprouvettes	47
II.5 Dispositif expérimental.	48
II.5.1 Transformateur d'essai.	48
II.5.2 Pupitre de commande.	48
II.6.1 Vieillissement sous champ électrique.	49
II.6.2 Vieillissement sous décharge électrique.	50
II.7.1 Conditionnement des éprouvettes.	51
II.7.2 Dispositif pour les essais diélectriques.	51
II.7.2.1 Mesures des propriétés diélectriques.	52
II.7.2.1.1 Permittivité relative.	52
II.7.2.1.2 Indice de pertes diélectriques.	53
II.7.2.1.3 Résistivité transversale.	53
II.7.3 Dispositifs pour les propriétés physico-chimiques.	53
II.7.3.1 Evaluation de l'hydrophobicité	53
II.7.3.2 Analyse MEB.	55
II.8 Conclusion.	56
Bibliographie du chapitre II.	57

Chapitre III : Résultats et interprétations

III. Introduction	60
III.1 Variation des propriétés diélectriques.	60
III.1.1 Sous champ électrique.	60
III.1.1.1 Facteur de pertes diélectriques.	60
III.1.1.2 Permittivité relative.	61
III.1.1.3 Indice de pertes diélectriques.	63
III.1.1.4 Résistivité Transversale.	65
III.1.2 Sous Décharge électrique.	66
III.1.2.1 Facteur de pertes diélectriques.	66
III.1.2.2 Permittivité relative.	68
III.1.2.3 Indice de pertes diélectriques.	69
III.1.2.4 Résistivité transversale.	71
III.2 Caractérisation physique et physico-chimique	72
III.2.1 Evaluation de l'hydrophobicité	72
III.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).	74
III.4 Conclusion.	75
Bibliographie du chapitre III.	76
Conclusion générale	79

Introduction générale

Les installations électriques ont des durées de vies moyennes estimées à une trentaine d'années. Un bon nombre de ces installations arrivent aujourd'hui à leur terme. Parmi les défauts rencontrés dans des dispositifs électriques de haute tension, le claquage des isolants servant à isoler entre elles les parties conductrices en contact avec l'isolant est un problème réel, ce claquage résulte en général du vieillissement des isolateurs qui avec le temps perdent leurs propriétés isolantes. Donc il reste important de connaître et de comprendre les mécanismes de vieillissement des matériaux isolants sous contraintes électriques pour déterminer avec plus de précision leur durée de vie et donc garantir leur fonctionnement pour une durée de vie déterminée. Le remplacement des installations existantes dans un futur proche (échelle de 10 à 20 ans) s'accompagne aujourd'hui d'études prospectives sur de nouveaux matériaux. Des matériaux élastomères comme les silicones qui sont employés pour des appareils à usage externe en raison du caractère hydrophobe de leur surface qui permet de maintenir un niveau de courant de fuite très bas [01,02,03], leur bonne tenue au feu sans dégagement toxique, des propriétés d'anti-adhérence ou au contraire d'adhésion (suivant l'application souhaitée), des propriétés lubrifiantes et adoucissantes, une très grande innocuité et une très bonne inertie chimique [4], pourraient à terme remplacer les thermodurs (époxydes) pour certaines applications du fait de leurs propriétés que nous avons évoquées précédemment.

Dans le domaine de l'électrotechnique, les élastomères silicones sont déjà largement utilisés dans l'isolation extérieure d'installations électriques haute tension (isolateurs principalement) [05]. Les raisons principales sont liées à la bonne tenue aux contraintes climatiques couplées aux bonnes propriétés hydrophobes de ces matériaux. Ces matériaux tendent à remplacer de plus en plus les isolateurs en porcelaine ou en verre même si le recul sur la fiabilité des élastomères silicones dans leur utilisation n'a pu être complètement éprouvée (on considère

que les élastomères silicones sont matures depuis le début des années 1990 pour de telles applications). Parmi les problèmes rencontrés et qui ont fait l'objet de nombreuses études, on trouve des travaux sur la compréhension du mécanisme responsable de la perte temporaire d'hydrophobicité des silicones en fonction de contraintes électriques (décharges couronnes de longues durées) [06], climatiques (pluie, brouillard salin...) [07,08]. Ces problèmes continuent cependant à faire l'objet de nombreuses études.

Aujourd'hui, on commence à utiliser ces élastomères dans l'isolation volumique. Les raisons sont multiples : ce sont des matériaux qui ne nécessitent pas d'équipements lourds pour leur élaboration. Ils sont faciles à mouler et on peut aisément travailler des formes géométriques diverses. On dispose aujourd'hui d'élastomères silicones qui vulcanisent à température ambiante (Room Temperature Vulcanization : RTV) et qui sont encore moins visqueux (Liquid Silicone Rubber : LSR) donc encore plus faciles à mouler. L'inconvénient des élastomères silicones est leur coût généralement plus élevé que bon nombre d'autres polymères utilisés pour ces applications [9].

Tous ces éléments montrent qu'il apparaît donc aujourd'hui indispensable d'analyser plus profondément les propriétés électriques volumiques des élastomères silicones dans le but de pouvoir prévenir tout comportement anormal de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques élevés combinés le plus souvent à des contraintes thermiques [09].

Le travail qu'on a réalisé repose dans ce contexte. Il consiste à faire une caractérisation électrique et physico-chimique d'un élastomère silicone utilisé dans une chaîne d'isolateurs.

Notre mémoire s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre et une partie du deuxième chapitre collectent les éléments bibliographiques nécessaires qui vont nous permettre de cerner les connaissances se rapportant au sujet traité.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art sur les matériaux polymères, aux mécanismes de vieillissement électrique et aux différents phénomènes qui s'engendrent lorsqu'un isolant est soumis à une contrainte électrique.

La présentation du matériau utilisé et des différentes techniques expérimentales utilisées pour sa caractérisation feront l'objet du deuxième chapitre.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous donnons les résultats de la caractérisation de notre matériau suivis par des interprétations et d'explications probables relatives aux phénomènes ayant lieu lors de sa soumission au vieillissement électrique.

Un bilan global viendra clôturer le manuscrit de ce mémoire par une conclusion générale dans laquelle nous synthétiserons les principaux résultats auxquels nous avons abouti concernant la caractérisation électrique et physico-chimique du polymère.

Bibliographie

- [01] U. Kaltenborn, P. Meier, and Y. Dirix. "loss and recovery of hydrophobicity of novel hydrophobic epoxy resins". *IEEE Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, October 20 - 24 2002.
- [02] R.S. Gorur, E.A.Cherney, and T. Orbeck R.Hackman. "the electrical performance of polymeric insulating materials under accelerated aging in a fog chamber". *IEEE Transactions on Power Delivery*, 3(3).
- [03] P. Blackmore and D. Birtwhistle. "surface discharges on polymer insulator shed surfaces". *IEEE transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 4, April 1997.
- [04] Carette L., Pouchol J.M., Silicones, dans : *Traité plastiques et composites: Techniques de l'ingénieur*, 2001, A3475, pp.1-18.
- [05] Gubanski S.M., *Modern Outdoor Electrical Insulation*, Guest Editor, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1999, Vol. 6, No. 5, pp. 517-518.
- [06] Hillborg H. and. Gedde U. W, *Hydrophobicity Recovery of Polydimethylsiloxane after Exposure to Corona Discharges*, *Polymer*, 1998, Vol. 39, No. 10, pp. 1991-1998.
- [07] Hackam. R, *Outdoor HV composite polymeric insulators*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1999, Vol.6, N°5, pp. 557-585.
- [08] Gustavsson T.G., Gubanski S.M., Hillborg H., Karlsson S., Gedde U.W., *Ageing of Silicone Rubber Materials under AC and DC Voltages in a Coastal Environment*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 8. No. 6, pp. 1029-1039.
- [09] NGUYEN Duc Hoang, "Étude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique", 28/11/2005, Université Joseph Fourier Grenoble 1, pp. 1-2.



Vieillissement des polymères sous décharge et champ électriques

Résumé : Dans ce chapitre nous allons voir une prise de vue qui résume ce qu'un polymère, à commencer par sa définition et sa structure générale, pour ensuite passer aux différentes classifications qui varient d'un polymère à l'autre, et aux différentes propriétés qui les caractérisent. Dans une autre partie du chapitre on va parler de l'utilisation des polymères dans la génie électrique, et plus spécifiquement en électrotechnique dans le transport d'électricité et l'isolation, partie dans laquelle on verra les différents types de polymères qu'on utilise pour les accessoires et les isolants électriques. Pour clore le chapitre on a mis en évidence le phénomène du vieillissement, phénomène sur lequel notre étude est basée. Dans cette partie on verra qu'est-ce que c'est que le concept du vieillissement et on présentera les différents types du vieillissement et leurs causes.

Sommaire

I	Introduction	9
I.1	Définitions et terminologies.	9
I.2	Classification des polymères.	10
I.2.1	Selon leur nature chimique.	10
I.2.2	Selon l'origine.	10
I.2.3	Selon leur domaine d'application.	11
I.2.4	Selon leurs structures de chaînes.	12
I.2.5	Selon leur comportement thermique	13
I.2.6	Selon les usages technologiques.	15
I.3	Propriétés des polymères.	16
I.3.1	Propriétés physiques des polymères.	16
I.3.2	Polymères et applications électriques	16
I.3.3	Matériaux polymères dans le domaine de génie électrique	17
I.4	Utilisation des polymères et composites pour le transport d'électricité.	18
I.4.1	Câbles électriques	18
I.4.2	Accessoires pour câbles.	20
I.4.2.1	Isolateur	20
I.4.2.2	Connecteur à serrage mécanique	21
I.5	Polymères usuels et abréviations	22
I.6	Vieillissement des polymères	24
I.6.1	Définition	24
I.6.2	Du vieillissement à la rupture des isolants polymères.	24
I.6.3	Charges d'espace.	28
I.6.4	Erosion sous l'effet des décharges surfaciques	31
I.6.5	Mécanismes de dégradations conventionnelles	32
I.7	Conclusion	35
	Bibliographie du chapitre I	37

I. Introduction

Les polymères sont une vaste classe de matériaux composés de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Ces dernières peuvent contenir des centaines, des milliers, voire des millions d'ensembles élémentaires appelés monomère. Les chaînes obtenues par la répétition de ces monomères vont avoir des tailles et des masses molaires très importantes, typiquement supérieures à 10000 g.mol^{-1} , masse à partir de laquelle les polymères vont donner un matériau au sens mécanique du terme. Pour les fabriquer l'homme s'est inspiré de ce qu'il trouve dans son environnement. Différents polymères existent à l'état naturel. Le caoutchouc en est le meilleur exemple. Nous retrouvons des polymères naturels dans les cellules vivantes ! En effet, l'ADN, qui constitue les chromosomes du noyau cellulaire, est lui aussi considéré comme un polymère.

Les polymères sont dans l'ensemble peu denses, compte tenu de leur origine organique et par suite de la présence d'éléments constitutifs légers (Carbone, Oxygène, Hydrogène, Azote).

La liaison covalente des carbones est à base de la notion de polymère, il s'agit d'une liaison forte d'environ 100 à 450 kJ/mol (3480kJ/mol pour la liaison carbone-carbone). Par conséquent, les polymères possèdent une élasticité élevée dans le sens de la chaîne macromoléculaire [34].

Le vieillissement et la dégradation des polymères représentent un intérêt fondamental pour les chercheurs, les ingénieurs du design, les producteurs et les clients. Dans ce sujet, les décharges partielles représentent un facteur très dangereux qui conduit au vieillissement et à la dégradation des polymères isolants. Cependant, avec le développement des matériels et des appareils, les décharges partielles peuvent être réduites ou évitées dans quelques situations, exemple : dans les câbles de très haute tension, les capacités, etc. Par conséquent, il y a une urgente demande pour la compréhension des mécanismes de la dégradation électrique sous des particules de haute énergie ou bien de grande intensité de champ électrique, qui poussent la limite des propriétés électriques dans les polymères isolant [26].

I.1 Définitions et terminologie

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Ces dernières sont des molécules résultant de l'enchaînement covalent de motifs $-A-$ appelés monomères comme le montre la figure (I.1) [1]. Le nombre «n» représente le degré de polymérisation du matériau.

La structure chimique d'un polymère, ou plus précisément la nature des atomes le constituant, est donné par l'unité constitutive. Selon les définitions, on parle de macromolécule lorsque la masse molaire d'une molécule est supérieure à 5000 g/mol ou 100 unités monomères. En dessous de 1000g/mol, on parle de molécules et entre 1000 et 5000 g/l d'oligomères.

A titre d'exemple, le polyéthylène (PE) est défini pour un nombre d'atomes de carbone supérieur à 100. Lorsque ce nombre est inférieur à 100, il s'agit de n-paraffines.

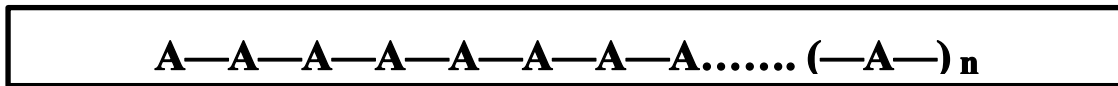


Fig.I.1. Structure d'un polymère à base de monomères -A- [1].

I.2 Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères.

I.2.1 Selon leur nature chimique

➤ Polymères minéraux

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre...Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile) [12].

➤ Polymères organiques

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinylyles [12].

➤ Polymères mixtes

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones [12].

I.2.2 Selon l'origine

On distingue les polymères naturels, les polymères artificiels et les polymères synthétiques :

➤ **Les polymères naturels**

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur économie et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur a assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années [3].

Exemples

- Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- Les protéines (la laine, la soie ...).
- Le caoutchouc naturel...

➤ **Les polymères artificiels (dérivés des polymères naturels)**

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

Exemples

- Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.).
- Ebonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre). [3].

➤ **Les polymères synthétiques**

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [3].

I .2.3 Selon leur domaine d'application

On regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

➤ **Les polymères de grande diffusion**

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable [4].

➤ **Les polymères techniques**

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses application ; les polyamides, les polyacétales...font partie de cette famille [4].

➤ **Les polymères spéciaux**

Ou polymères de fonction Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc [4].

I .2.4 Selon leurs structures des chaines (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

➤ **Polymères linéaires ou monodimensionnels**

Pour lesquels, chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (Fig.I.2). Les chaînes polymères sont constituées de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molécularité [04].

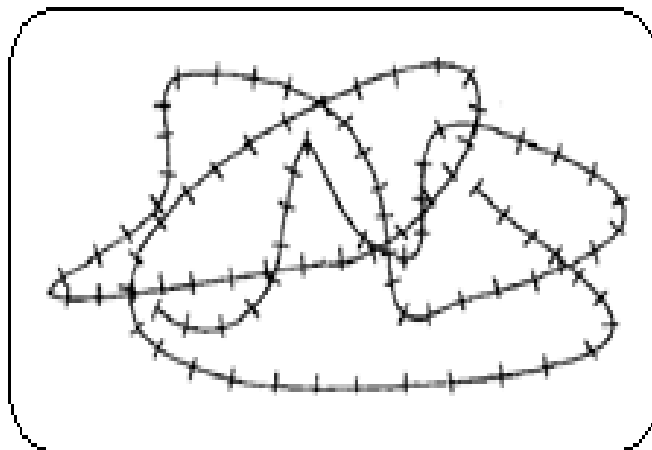


Fig.I.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [4].

➤ **Polymères bidimensionnels**

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Fig.I.3) [04].

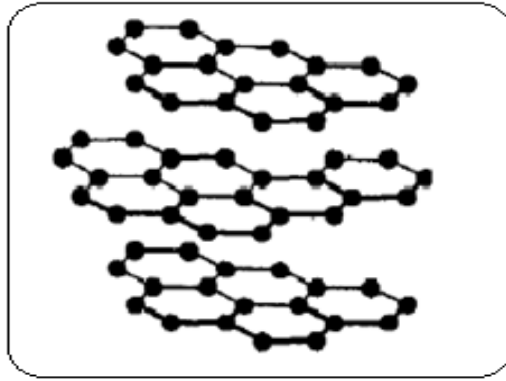


Fig.I.3 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel : le carbone graphite [4].

➤ **Polymères tridimensionnels**

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnels), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires [4].

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seul macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel peut être représenté sur la figure(I.4) [4].

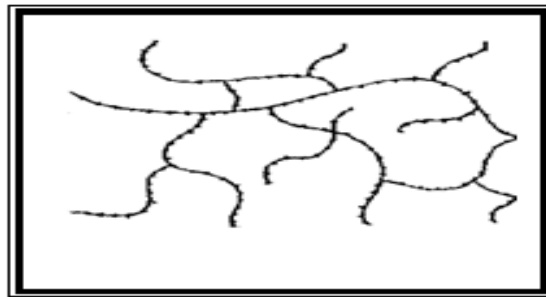


Fig.I.4 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel [4].

I.2.5. Selon leur comportement thermique

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables.
- Les élastomères.

- Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur élasticité [04,08].

a) Les thermoplastiques

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent être thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le roto moulage. (Voir Fig.I.5).

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement [05].

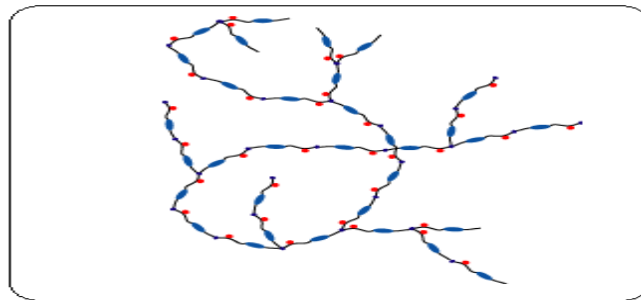


Fig.I.5 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique [05].

b) Les thermodurcissables

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de

polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...) [05].

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80° C à + de 150° C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchouteux ni d'état liquide.

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevée que les thermoplastiques [05].

c) Les élastomères

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchouteuse, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grands allongements (jusqu'à 500 %) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation [05].

d) Les élastomères thermoplastiques

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchouteuse d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le plus souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles :

➤ Une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90° C et 40° C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90° C).

C'est donc un matériau multiphasé ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple [08].

I.2.6 Selon les usages technologiques

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).

- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchouteuse.
- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.
- Caoutchoucs naturels [12].

I.3 Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,.....), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées) [07].

I.3.1 Propriétés physiques des polymères

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [04].

I.3.2 Polymères et applications électriques

Les polymères sont fréquemment trouvés dans notre entourage, de nos ordinateurs personnels à la fabrication automobile, de nos facilités de vie aux installations militaires. Plus précisément quelques polymères d'isolation sont largement utilisés avec leurs propriétés d'isolation électrique [24]. Les polymères jouent un rôle très significatif comme matière

d'isolation avec des propriétés électriques à cause de leur aisance de traitement, masse de production, efficacité et leur capacité de résistance.

Ils sont soit des matériaux purement amorphes, ou bien partiellement cristallins. Le désordre structural, aussi bien que le désordre chimique, qui contient des sous-produits, des imperfections chimiques de la chaîne polymérique, etc..., et les interfaces entre la cristalline et les unités amorphes [25], sont des facteurs inévitables qui contribuent à leurs propriétés électrique et photo-physique, et c'est ce qui leur assure un comportement complexe.

Les polymères sont souvent fabriqués pour leurs propriétés de résistance, par exemple le polyéthylène est produit pour assurer une grande rigidité diélectrique et une stabilité thermomécanique [26].

I.3.3 Matériaux polymères dans le domaine de génie électrique

Les polymères sont toujours développés avec des propriétés chimiques et mécaniques spéciales pour rencontrer quelques exigences particulières, dans le dépit duquel, les propriétés électriques doivent surpasser les autres propriétés. Il y a deux types de polymères selon leurs propriétés électriques : les polymères conducteurs (ou semi-conducteurs) et les polymères isolants.

Il est bien connu que le métal a une forte conductivité électronique, alors que pour la plupart des polymères c'est le contraire, en dessous de leur utilisation comme d'excellents isolateurs. Cependant, il existe toujours quelques polymères conducteurs ou semi-conducteurs qui ont une bande étroite de trous.

Les polymères conducteurs, plus précisément, les polymères intrinsèquement conducteurs, comme le polyacetylene (sa grande conductivité électrique a été découverte par Hideki Shirakawa, Alan Heeger, et Alan MacDiarmid en 1970 [27] et reconnu par le prix Nobel de Chimie en 2000) et le phenylene vinylene (PPV, une célèbre famille de polymères semi-conducteurs et largement utilisée dans les LED organiques), sont des polymères organiques qui conduisent l'électricité, et qui ont une conductivité métallique ou peuvent être des semi-conducteurs. La plupart des polymères conducteurs sont pas purs, mais composés, quoique même les polymères eux même ne sont pas du tout purs à cause de leur degré de polymérisation, les catalyseurs et les impuretés durant la procédure de fabrication. Les propriétés électrique et photo-physique peuvent être réglées avec précision en utilisant les méthodes de synthèse organique et les techniques de dispersion avancées.

Les polymères conducteurs ou bien les polymères conjugués ont attirés l'attention des scientifiques et ont encouragé l'évolution rapide de ce domaine. Depuis la fin des années 1980, les LED organiques (OLEDs) et les cellules photovoltaïques organiques ont émergées comme des applications importantes des polymères semi-conducteurs [28-29]. Par conséquent, les caractéristiques d'électroluminescence dans les matériaux pour les OLEDs ont été examinées largement et profondément [30-31].

D'autre part, les polymères isolants sont célèbres pour leurs applications comme isolateurs et diélectriques, qui sont des matériaux dont la charge électrique ne circule pas librement et la rend très difficile à conduire un courant électrique sous un champ électrique. Bien sûr un isolateur parfait n'existe pas, parce que les défauts présentent encore l'assistance de la charge de transport. Aussi, la conduction des isolateurs peut devenir substantiellement non linéaire à un champ électrique très élevé, avec une considérable fuite de courant. Mais généralement la limitation des isolations dans le terme de la contrainte électrique est le phénomène du claquage lorsque la tension appliquée (ou bien le champ électrique) dépasse certaines valeurs. Quelques matériaux sont désignés pour servir comme isolateurs sûrs sous une tension basse ou bien modérée, pendant que d'autres sont développés pour être utilisés sous une haute ou bien très haute tension (HT ou THT). Avec la hausse du développement du courant continu haute tension (HTCC) dans l'Europe et l'Asie [32-33], il est pressant de développer des recherches sur le vieillissement et les mécanismes du claquage et de développer des isolateurs avec des hautes propriétés électriques d'isolation. D'où, le vieillissement électrique et le claquage des polymères isolateurs restent toujours une zone de grand intérêt pour les scientifiques, ingénieurs, développeurs d'entreprise et les clients. Bien que la masse de conduction de la plupart des polymères soit très basse, il est important et commun d'évaluer les matériaux isolants à travers la force électrique, la résistivité, les pertes diélectriques et la permittivité en utilisant différentes méthodes de mesure.

I.4 Utilisation des polymères et composites pour le transport d'électricité

I.4.1 Câbles électriques

Au début des années 1960, les câbles à isolation synthétique extrudée ont commencé à concurrencer les câbles à isolation avec du papier imprégné à cause des nombreux avantages indéniables qu'ils présentent. Nous pouvons retenir les plus importants qui sont :

- Leur légèreté qui permet une pose plus facile.

- La suppression des problèmes de migration des matières d'imprégnation.
- Une fiabilité équivalente à celle d'une technologie à papier imprégné.

Cependant leur point faible reste leur vieillissement sous champ et en présence d'humidité, conduisant à la formation d'arborescences responsables de la rupture diélectrique de l'isolation.

Dans le cas le plus simple d'un câble unipolaire [12], quatre parties sont élaborées à partir de polymères (Fig.I.6), à savoir :

- Les deux écrans semi-conducteurs.
- L'isolant principal.
- L'enveloppe extérieure de protection.

Les matériaux les plus couramment utilisés sont le polyéthylène, basse et haute densité (PEBD et PEHD), mais surtout sous sa forme réticulée (XLPE). On trouve également des isolations à base de polychlorure de vinyle (PVC) ou de caoutchouc (EPR, EVA ou EPDM).

Le matériau d'isolation doit présenter, outre des spécifications diélectriques (résistivité et rigidité diélectrique élevées, permittivité diélectrique et pertes diélectriques faibles), des caractéristiques liées à son utilisation dans le câble (insensibilité aux chocs, aux vibrations et aux attaques chimiques, résistance au feu et tenue au vieillissement). Ces matériaux ont une fonction bien particulière qui détermine leur utilisation :

- Le polychlorure de vinyle (PVC) est surtout utilisé dans les câbles Basse Tension (BT) et Moyenne Tension (MT) du fait de ses pertes diélectriques relativement élevées (tableau.I.3). L'ajout d'un plastifiant, pour diminuer la rigidité mécanique et ainsi pouvoir augmenter la souplesse du câble, diminue également les performances d'isolation du PVC.
- Le polyéthylène (PE) est principalement utilisé pour les câbles moyenne et haute tension en raison de ses excellentes propriétés diélectriques. Il existe sous deux formes : le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polyéthylène haute densité (PEHD) qui est utilisé dans les réseaux de transport où la tension peut atteindre 500 kV.
- Le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC ou XLPE) est obtenu en créant des liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires, grâce à un agent réticulant (péroxyde de dicumyle), dans le but d'améliorer les caractéristiques thermiques et mécaniques du polyéthylène. La moins bonne pureté du PRC comparée aux PEBD et PEHD a fait qu'il était utilisé majoritairement dans la fabrication des câbles de 90 kV à 275 kV.
- Les caoutchoucs éthylène-propylène tels que l'Ethylene-Propylene-Rubber (EPR), et Ethylène-Propylène Diène Monomère (EPDM) sont des copolymères dont l'avantage principal est la souplesse obtenue. Ils sont employés dans les câbles basse et moyenne tension,

et n'offrent qu'une résistance aux attaques chimiques (huile) et une résistance à la propagation des flammes médiocres.

➤ Les caoutchoucs de silicone sont destinés à la fabrication de câbles spéciaux, par exemple dans la marine ou l'aviation, notamment grâce à leur excellente tenue aux températures extrêmes (de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$). De plus, leur comportement au feu est remarquable puisque la combustion du câble provoque une transformation en silice qui préserve les propriétés d'isolation du câble.

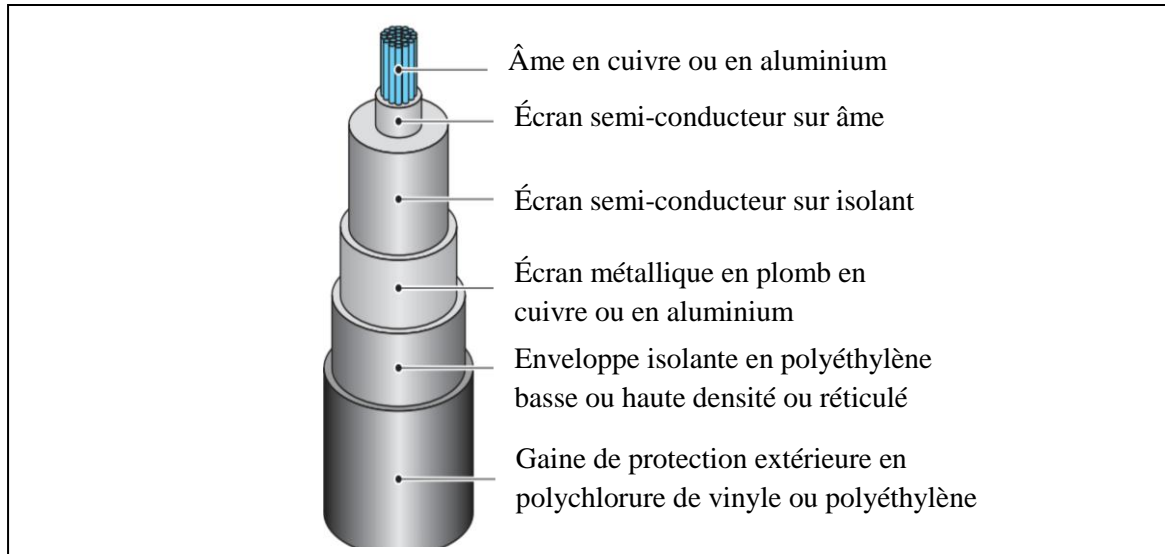


Fig.I.6. Structure d'un câble haute tension [12].

I.4.2 Accessoires pour câbles

Pour assurer la fiabilité du réseau de transport d'électricité et afin de garantir une bonne isolation entre des pièces qui sont sous différents potentiels, l'emploi d'accessoires tels que les isolateurs comme support de câbles électriques ou les connecteurs électriques à perforation d'isolant pour la transmission d'énergie entre deux câbles nus ou gainés, s'avère nécessaire et indispensable.

I.4.2.1 Isolateur

Un isolateur (Fig.I.7) a pour fonction d'assurer une liaison isolante entre les câbles aériens sous tension et leur support (pylône) [13]. Par conséquent, Ils doivent posséder des caractéristiques mécaniques et électriques définies. La plupart des isolateurs en service utilisent de la porcelaine ou du verre comme principal matériau isolant. Cependant, la tendance est à leur remplacement par des isolateurs composites, à matrice polymère silicone

[14,15], EPDM [16] ou époxyde [17,18] renforcée par des charges de silice (SiO₂) et qui présentent les avantages suivants :

- Une faible masse et un encombrement réduit permettant une mise en place facilitée.
- Des performances équivalentes et une meilleure tenue à la pollution.

En général, les isolateurs composites (Fig.I.7) sont constitués de trois parties principales :

- Une âme isolante (corps) réalisée en fibre de verre imprégnée de résine dont le rôle est d'une part d'assurer l'isolement électrique de la ligne et d'autre part de donner à l'isolateur sa tenue mécanique.
- Des ferrures qui servent de points d'accroche de l'isolateur rigide à son support.
- Une enveloppe isolante sous forme d'ailette qui sert à protéger l'isolateur des différentes pollutions ; les matériaux utilisés sont pour la plupart hydrophobes et présentent des propriétés d'auto-nettoyage.

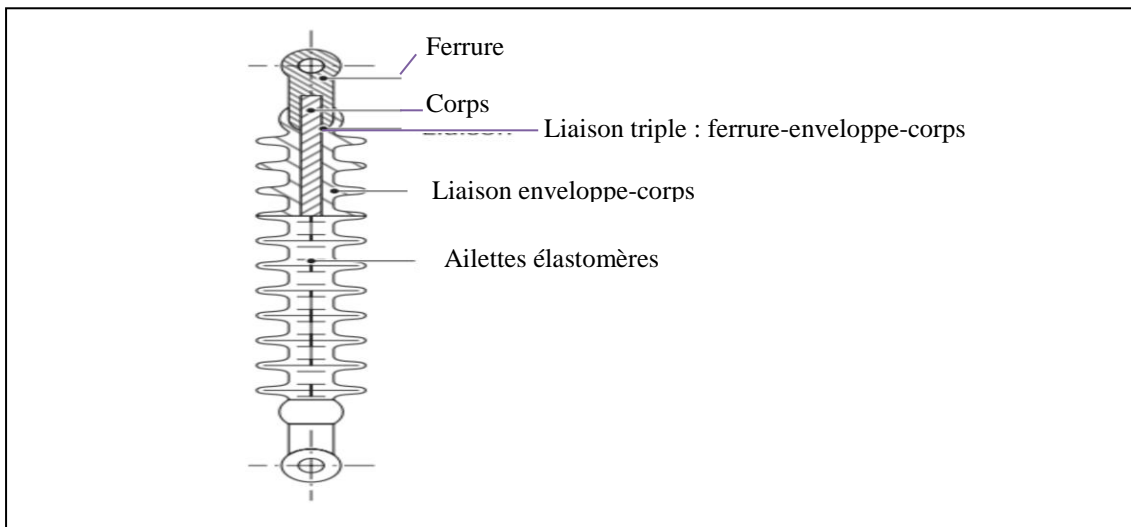


Fig.I.7 : Structure physique d'un isolateur composite [13].

I.4.2.2 Connecteur à serrage mécanique

Définis par la norme française NF C 33-020, ils comportent (Fig.I.8) [19] :

- Les connecteurs à dérivation sur les réseaux torsadés isolés.
- Les connecteurs de dérivation de réseaux torsadés sur les réseaux en conducteurs nus en cuivre, en aluminium ou en alliage d'aluminium.
- Les connecteurs de mesure et de mise en court-circuit pré-isolés sur les réseaux torsadés permettant la mise en court-circuit et éventuellement à la terre de tous les conducteurs de réseau lors d'une intervention, les mesures de tension.

La partie fixe de ces derniers comporte une fiche mâle à ergots destinée à recevoir une douille embrochable isolée, verrouillée par un système à baïonnette, et dont la protection est assurée par un gousset isolant rempli de graisse neutre et muni d'un bouchon amovible ; la fiche mâle comporte, en outre, un trou de 4 mm de diamètre destiné aux mesures de tension. Ils sont généralement à base de polyamide et de fibre de verre pour renforcer la rigidité mécanique et la résistance à la corrosion.

Tous ces matériels sont pré-isolés et les connecteurs correspondants aux Figs (I.8.a) et (I.8.c) se raccordent sur la torsade principale par perforation d'isolant. Pour des raisons de sécurité des personnes, ils ne comportent aucune pièce métallique au potentiel qui soit accessible lors de la mise en œuvre, ou après la pose.

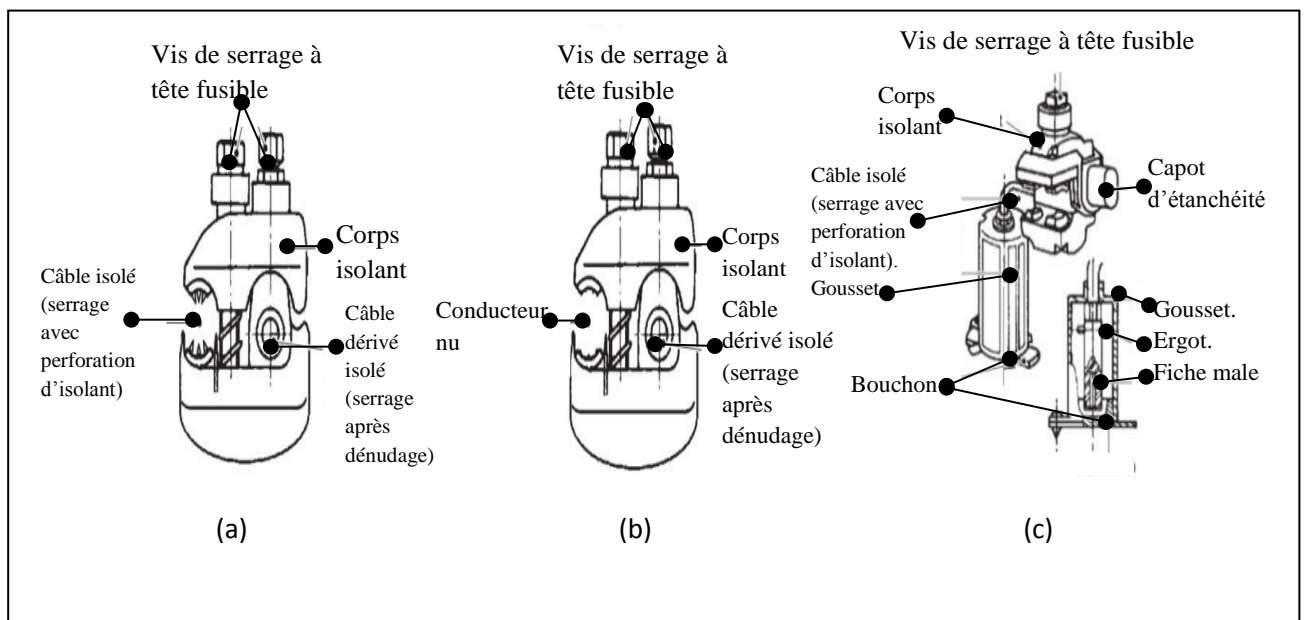


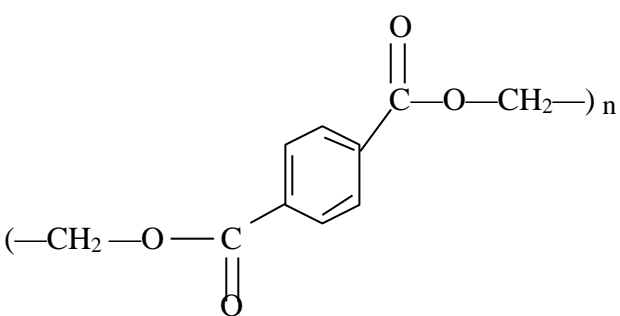
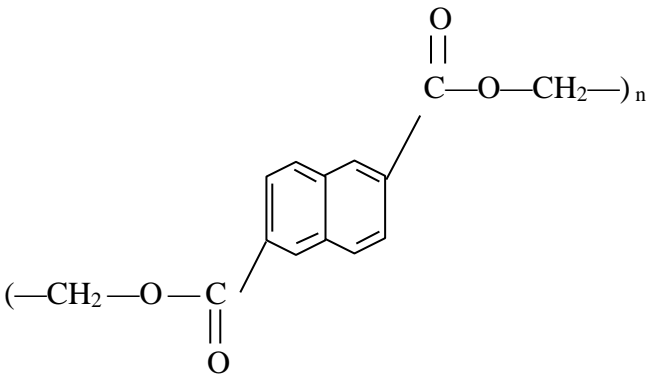
Fig.I.8 : différents types de connecteurs à serrage mécanique [22].

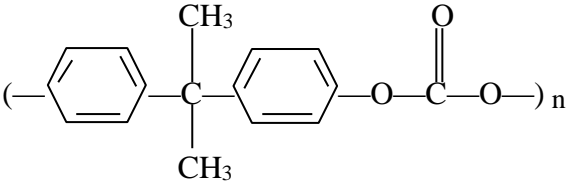
I.5. Polymères usuels et abréviations

Plusieurs exemples d'unités constitutives de polymères et leurs abréviations normalisées [2] en électrotechnique sont montrés au tableau(I.1) et dont les domaines d'applications sont :

- Le polyéthylène (PE) qui est largement utilisé comme isolant dans les câbles à cause des faibles pertes diélectriques, une faible permittivité, une résistivité élevée et un coût modéré.
- Le polytétrafluoroéthylène (PTFE Teflon) est aussi un bon isolant et a une tenue en température élevée.

- Le polypropylène (PP) qui est une polyoléfine comme le polyéthylène qui est principalement utilisé dans les condensateurs.
- Les polyesters comme le polyéthylène téréphtalate (PET) ou le polyéthylène naphtalate (PEN) ont une très bonne tenue en température et sont utilisés dans les condensateurs.
- Les polyamides (Nylon®) dont on trouve plusieurs types en fonction de la longueur des espaceurs (voir tableau.I.1).
- Le polycarbonate (PC) qui est considéré comme l'un des meilleurs isolants transparents et qui est caractérisé par une excellente tenue en température.

Polymères et abréviations	Structures chimiques
Polyéthylène (PE)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$
Polypropylène (PP)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \end{array}$
Polyéthylène téréphtalate (PET)	
Polyéthylène naphtalate (PEN)	

Polycarbonate (PC)	$\left[\left(-\text{CH}_2- \right)_P - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \underset{\text{H}}{\text{N}} - \right]_n$
Polyamide 6 (PA 6), p=5	

Tab.I.1 structure chimique des polymères

I.6 Vieillissement des polymères

I.6.1 Définition

Pour les scientifiques, le concept de vieillissement est bien spécifique et inévitable. La notion de vieillissement décrit une ou plusieurs modifications fonctionnelles diminuant progressivement l'aptitude d'un objet, d'une information ou d'un organisme à assurer ses fonctions. Dans le domaine qui nous concerne, c'est le vieillissement des isolants électriques organiques qui nous intéresse. En effet, sous l'action de nombreux facteurs (champ électrique, température, humidité, radiations...) les propriétés de ces isolants se dégradent dans le temps de manière réversible ou irréversible. Ce phénomène présente des effets défavorables pour le matériel électrique pouvant se manifester par l'apparition de défaillances associées à des phénomènes de rupture et de décharges diélectriques des isolants et ceci, sous des contraintes bien plus faibles que celles prises en compte à la conception.

La compréhension des mécanismes et des phénomènes de vieillissement conduisant soit à la perte, réversible ou non, des propriétés fonctionnelles, soit à la rupture diélectrique des isolants organiques solides doit pouvoir permettre de prédire le comportement de ce type de matériaux en tenant compte de la durée d'utilisation envisagée pour le système en question (30 à 40 ans par exemple pour les câbles de transport d'énergie ou les alternateurs [06]). Comportement qui évidemment conditionne la durée de vie des systèmes dans lesquels ces matériaux sont intégrés.

I.6.2 Du vieillissement à la rupture des isolants polymères

Le but de cette partie est de présenter d'une façon très brève l'enchaînement de mécanismes probables ayant lieu à partir de la mise en service d'un isolant organique jusqu'à

la rupture de ce dernier. La Figure (I.9) présente un possible scénario du phénomène de vieillissement : Un isolant organique en début de service ($t=0$ sur la Figure.I.9) peut être avec ou sans défaut initial (cavités, trous...). Sous l'application d'une tension, il y a alors croissance ou apparition de vacuoles au sein de l'isolant ($t=t_1$ jusqu'à t_2). Ce phénomène n'est autre que le vieillissement électrique qui pourra conduire à la dégradation si des décharges prennent naissance dans une vacuole ($t=t_3$) et si une arborescence se développe ($t=t_4$). Cette dégradation est susceptible à son tour de conduire l'isolant à la fin de sa vie c'est-à-dire à une rupture ($t=t_5$).

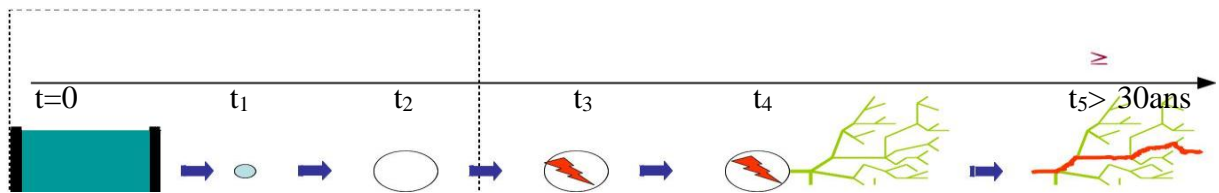


Fig.I.9 : Scénario classique de l'endommagement d'un isolant organique [20].

Trois mécanismes fondamentaux décrivent l'endommagement global d'un isolant organique sous champ électrique : le vieillissement électrique, la dégradation et finalement la rupture diélectrique. Ces mécanismes sont répertoriés dans la Figure (I.10) selon le temps et le champ électrique auxquels ils peuvent avoir lieu.

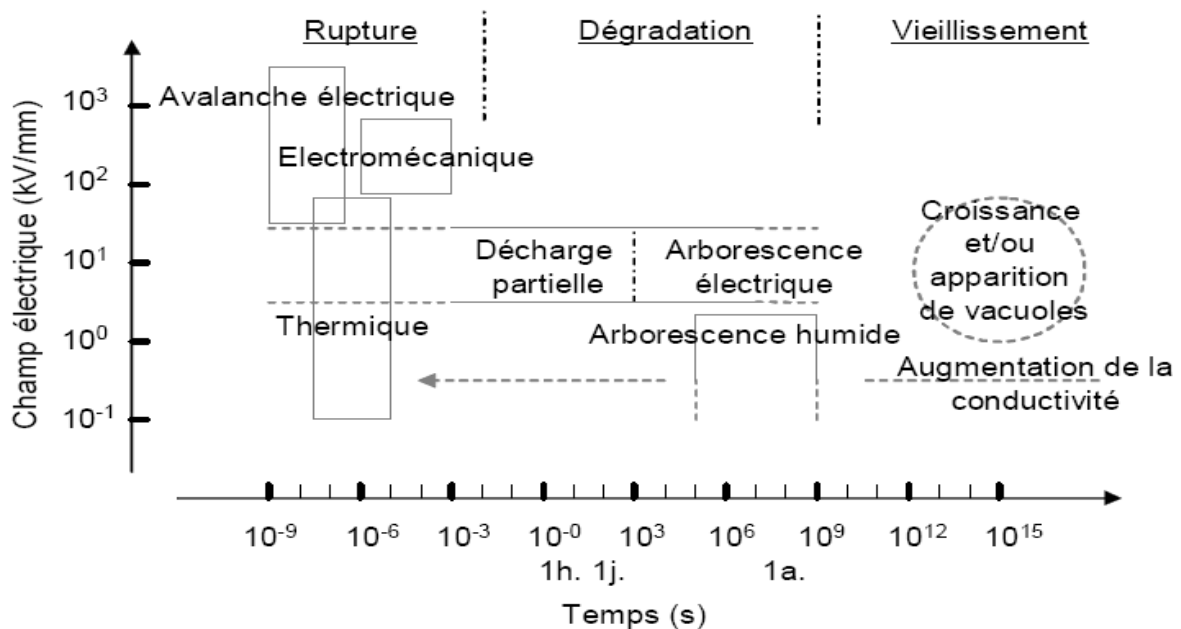


Fig.I.10 : Vieillessement, dégradation et rupture d'un isolant en fonction du temps et du champ électrique [10].

La rigidité diélectrique des isolants polymères est définie comme étant le maximum de tension électrique que peut supporter le matériau avant d'être perforé et s'exprime le plus souvent en MV/m ou kV/cm. Comme celle de tout matériau, la rigidité diélectrique des polymères est naturellement limitée. En outre, cette grandeur varie dans le temps et dépend des différents mécanismes possibles de dégradation des polymères sous champ électrique. Si un électron parvient à s'accrocher sur une molécule neutre, ce champ est suffisant pour ioniser le radical anion, puis accélérer l'électron, qui ionise des molécules et déclenche une rupture diélectrique par avalanche. Ce processus intervient très rapidement, en 10^{-8} à 10^{-9} s dès que les conditions de rupture sont remplies (valeur de champ électrique). Ces conditions ne sont pas rencontrées sur un objet normalement isolé, mais elles peuvent résulter de l'évolution préalable du matériau. Les mauvais isolants se perforent en général par effet thermique. Le courant qui passe chauffe le matériau, ce qui augmente sa conductivité, donc le courant, etc...

La rupture intervient par emballement thermique qui génère à terme une avalanche électronique, ce qui nécessite un temps compris entre 10^{-4} et 10^{-8} s.

Un bon isolant électrique peut être peu résistant à la propagation des fissures. Dans ce cas les forces électrostatiques peuvent provoquer la propagation d'une fissure jusqu'au moment où le champ provoque la rupture par avalanche (rupture électromécanique). Ces trois types de ruptures diélectriques sont normalement absents avec des matériaux peu âgés, car les pièces diélectriques sont dimensionnées de manière à pouvoir supporter au moins les champs rencontrés en service. En pratique les défaillances proviennent du vieillissement du matériau sous l'action combinée du champ électrique et de l'environnement. Les décharges partielles sont une conséquence habituelle du vieillissement des isolants polymères en champ alternatif.

Les arborescences électriques sont une manifestation analogue du vieillissement sous champ mais plus lente à s'établir. Ces deux processus n'interviennent qu'à champ élevé, >10 kV/mm.

Deux autres mécanismes interviennent pour expliquer à plus long terme les défaillances des isolants polymères. D'une part, l'oxydation progressive du matériau et la diminution de la masse moléculaire des chaînes de polymères, ce qui augmente en général la conductivité ionique. Cette évolution peut introduire des ruptures thermiques sur des isolants âgés. D'autre part et en présence d'humidité, ou de vapeur d'eau, les champs électriques, même relativement faibles, provoquent l'apparition d'arborescences humides qui croissent jusqu'à la rupture [09]. Si la rupture est sans conteste le phénomène majeur et irréversible qui mettra fin à la vie de l'isolant, il est tout à fait concevable que l'isolant soit dans plusieurs états à la fois ou bien encore que certains états en entraînent d'autres ; ainsi, un vieillissement électrique qui aurait

pour conséquence la création de vacuoles pourrait entraîner l'apparition de décharges partielles dans un isolant initialement parfait (sans vacuoles ou trop petites) lesquelles finiraient par constituer des segments ionisés préférentiels pour la croissance d'une arborescence électrique (par percolation) qui s'achèverait par une rupture électronique et/ou thermique dès que les conditions respectives seraient remplies (champ fort, excédant de charges électriques, forte conductivité ionique et instabilité thermique).

Nous avons cherché à illustrer par la Fig (I.11), la mort d'une résine époxy, à partir de sa phase de dégradation. Cette représentation suppose que des vacuoles ont déjà été formées ou développées à l'occasion d'un vieillissement électrique préalable dont il nous reste à comprendre l'origine. Il s'agit ni plus ni moins d'une illustration du concept de percolation imaginé par R. Lacoste et A. K. Jonscher en 1984 [36]. Ce concept impliquerait que l'arborescence croît de façon préférentielle au travers des zones où se trouvent des vacuoles en voie d'élargissement par décharges partielles.

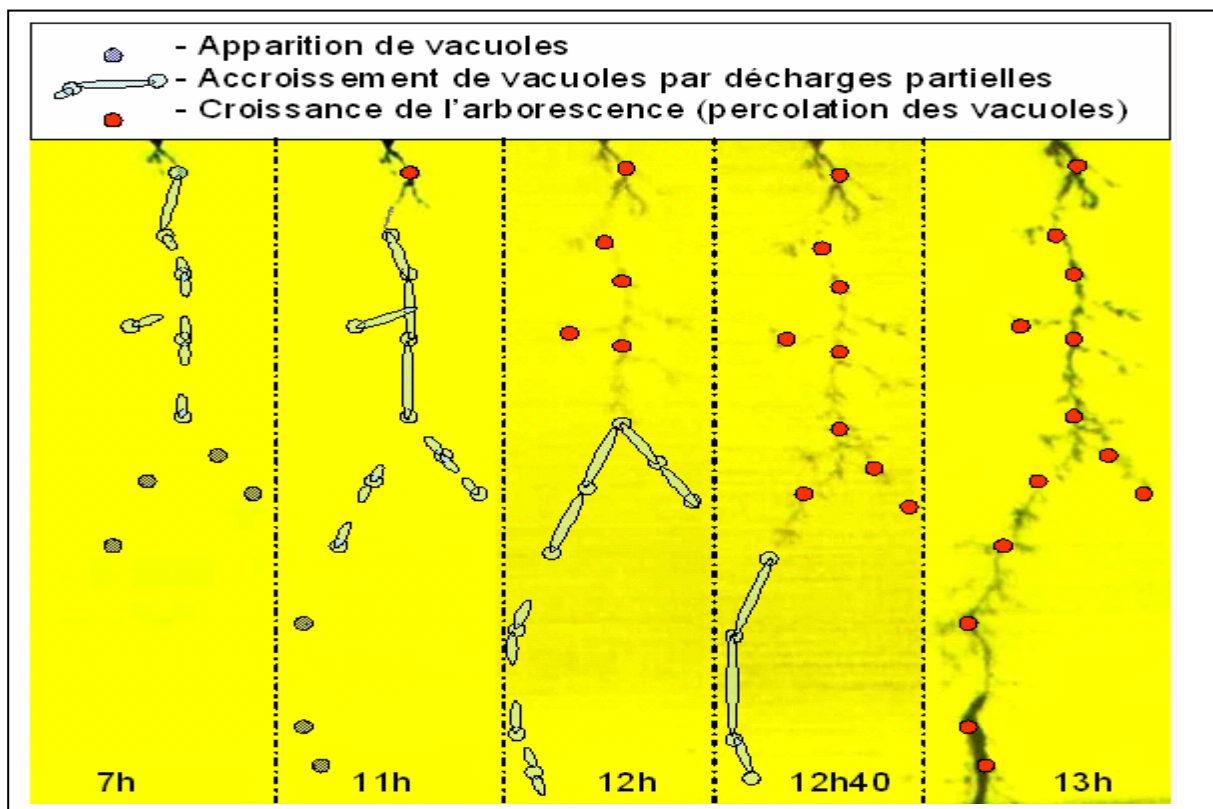


Fig.I.11: Arborescence électrique observée dans le volume d'une résine époxy en configuration pointe/plan (respectivement en haut et en bas) à laquelle nous avons superposé la théorie de la percolation imaginée par Lacoste & Joncher [36].

L'arborescence électrique apparaît dans des régions où le champ électrique est élevé. Il peut donc s'agir d'une concentration locale du champ provoqué soit par des aspérités métalliques, soit par des éléments polluants. [35] d'ou dénombrent trois sous catégories d'arborescences électriques : l'arborescence type branche (1), buisson (2) et le mélange des deux (3) : l'arborescence branche buissonnante. Une image de ces trois types d'arborescence est montrée à la Fig (I.12).

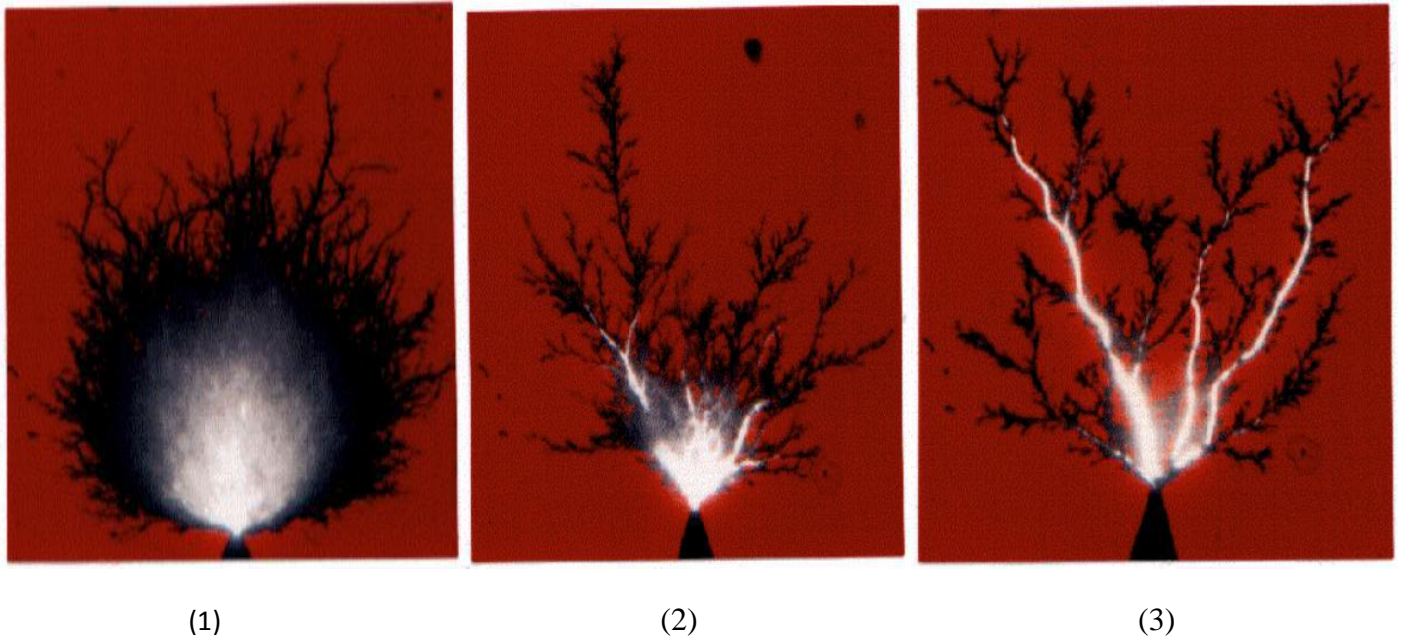


Fig.I.12 : Les trois sous catégories de l'arborescence électrique [35]

Les arborescences de type branche ont des diamètres de quelques dizaines de micromètres ($\approx 30\mu\text{m}$) pour le tronc et de l'ordre du $1\ \mu\text{m}$ pour les ramifications. Les arborescences type buisson forment des tubes creux de forte densité. En ce qui concerne les arborescences type branche buissonnante, elles regroupent les mêmes caractéristiques.

Des études ont montré l'importance de l'amplitude du champ électrique sur la forme des arborescences qui dépend aussi de la fréquence du signal électrique, de la forme des électrodes et du type de matériau utilisé [06].

I.6.3 CHARGES D'ESPACE

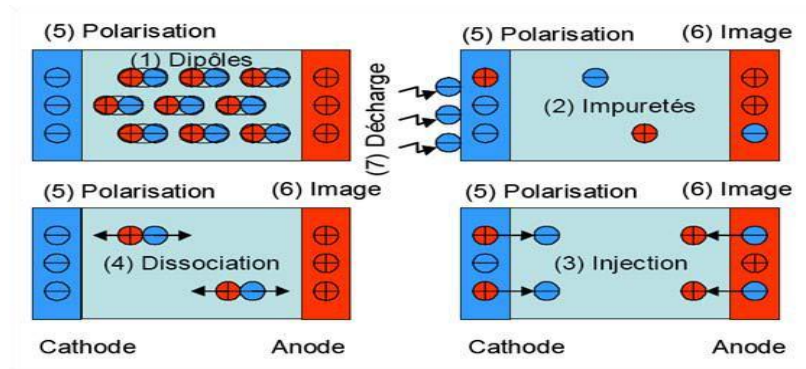
Un isolant parfait ne devrait pas contenir d'autres charges que les noyaux atomiques et les électrons des couches internes de valence. En réalité, il n'existe pas d'isolant parfait. Ainsi, lorsqu'un isolant est soumis à de fortes contraintes (champ électrique élevé, irradiations,

efforts et frottements mécaniques importants, variations de température), il apparaît dans certaines régions de l'isolant un excès de charges électriques, qu'on appelle charges d'espace. Il semble aujourd'hui de plus en plus probable que les problèmes de baisse de performances et de rupture des isolants soient liés à la présence et à l'accumulation de la charge d'espace en volume et en surface. En effet, le champ électrique dû à la charge d'espace dit « résiduel » peut augmenter localement la contrainte électrique, en sur-sollicitant l'isolant. De surcroît, lors d'un piégeage massif de la charge accumulée, l'énergie relaxée est considérable et peut endommager localement ou complètement le matériau [07].

Pour illustrer ces propos, Toureille et ses collaborateurs, rappellent que, lorsqu'on applique un champ électrique à un isolant, toute discontinuité macroscopique dans le matériau (variation de la permittivité dans un composite, par exemple) donne naissance à une polarisation interfaciale classique (Maxwell-Wagner). Ce phénomène affecte aussi les matériaux hétérogènes (gradient de matière) à une échelle réduite (microscopique). De plus, l'existence de niveaux localisés n'est plus à démontrer, et, suivant l'ordre interne du matériau, on assiste à une présence de pièges à l'échelle moléculaire. La capture de charges par ces derniers conduit à une polarisation à l'échelle microscopique. C'est ainsi qu'une charge électronique en plus ou en moins sur une macromolécule de 100 \AA de polyéthylène réticulé, donne en 3 dimensions une densité de 10^{24} électrons/m³, soit une densité de charge $\rho = 1,6 \cdot 10^5 \text{ C/m}^3$, valeur qui correspond, intégrée sur $0,1 \text{ }\mu\text{m}$, à un champ de 1000 kV/mm . Même à un degré moindre, il est donc bien évident que ce type de piégeage peut être à l'origine de rupture diélectrique ou/et de vieillissement prématuré du matériau [08] [11] [07].

Pour les raisons décrites ci-dessus, ces charges électriques qui ont tendance à s'accumuler dans les isolants font l'objet d'études approfondies depuis près de vingt ans.

Les différents types de charges sont présentés sur la Figure (I.13) et leurs différentes origines sont résumées dans le Tableau (I.2) [10] [06]. Les charges en volume peuvent être (1) des dipôles d'orientation ou de déformation, (2) des "impuretés ioniques" provenant du mode de fabrication, (3) issues d'un phénomène d'injection d'électrons/trous ou enfin (4) issues d'une dissociation d'espèces initialement neutres. Les charges en surface apparaissent par principe d'influence totale soit (5) en réponse aux dipôles et en vertu du déplacement électrique équivalent à une absence de matière inter-électrode, on parle alors de charge de polarisation dipolaire et de déplacement électrique absolu, soit (6) en réponse aux autres charges d'espace, on les nomme alors charge image, soit enfin (7) par décharge de surface.


Fig.I.13 : Différents types de charges d'espace [10]

Mécanisme	Exemples
(1) Dipôles	
Déformation du nuage électronique d'un atome ou d'un réseau ionique sous l'effet du champ électrique	Tout sauf le vide et liaison à caractère ionique CO, SiO, ... $\eta=10^{-15}$ à 10^{-12} s
Orientation de molécules polaires sous l'effet coulombien du champ électrique	H ₂ O, CO, HCl, CH ₃ CHO et autres liaisons covalentes $\eta=10^{-4}$ s
(2) Impuretés	
Diffusion ionique engendrée par la fabrication ou l'architecture du diélectrique	Diffusion d'une oxydation ou de matières telles que : Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ⁻ , OH ⁻ , dendrites
(3) Injection	
Effet Schottky et Fowler-Nordheim assistés par le champ électrique	Electrons / trous
Faisceau de particules chargées (irradiation)	Irradiation au canon à électrons
(4) Dissociation	
Electrodissociation	Groupement amide, molécules diatomiques (Na ₂ : 0,7 eV, H ₂ : 4,48eV)
Rayonnement ionisant (UV, X et γ)	Rayonnement photo (Au : 5,1 eV)
(5) Polarisation	
Influence totale avec le réseau de dipôle	Electrons ou anions à la surface du métal (électrode)

Déplacement électrique absolu	vide
(6) Image	
Influence totale avec les charges d'espace autres que dipolaires	Influence totale avec les charges d'espace autres que dipolaires
(7) décharge électrique	
Dépôt d'électrons par décharge électrique en surface	Décharge plasma

Tableau.I.2: Principales origines de la charge d'espace [10]

Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour mesurer les charges d'espace. Les techniques développées peuvent être classées en deux catégories : les unes dites «destructives» et les autres dites « non destructives ». Les techniques destructives suppriment l'état de charge de l'échantillon, en faisant évacuer les charges stockées. Ces méthodes ne donnent pas de renseignements sur la localisation des porteurs, mais peuvent permettre d'estimer la quantité totale de charge et les énergies nécessaires pour évacuer les différents types de porteurs (« énergie d'activation »). Puisqu'à la fin de la mesure l'échantillon est déchargé, les techniques destructives ne permettent pas d'étudier l'évolution des charges. Les méthodes dites « non destructives » n'évacuent pas les charges accumulées et permettent de déterminer leur répartition à travers le matériau. Ces techniques permettent de suivre l'évolution de la charge dans le temps. Enfin, le couplage des deux méthodes facilite la caractérisation des processus de piégeage de charges et/ou de polarisation [07].

I.6.4 Erosion sous l'effet des décharges surfaciques

Les phénomènes de surface des isolants représentent un des problèmes majeurs pour tout ce qui touche aux isolations extérieures. Généralement, la pollution des surfaces provoque une augmentation de la conductivité superficielle qui engendre des phénomènes de décharges rampantes et des contournements sous l'action d'un champ électrique donné. Les contraintes environnementales, en particulier l'humidité, provoquent des phénomènes complexes impliquant une inhomogénéité de température en surface de l'isolant due aux courants de fuite et à une alternance de zones sèches et humides. Cela donne naissance à des décharges rampantes et des phénomènes de carbonisation de la surface isolante après des processus chimiques [21,22]. A cet effet, le maintien du caractère hydrophobe de la surface des polymères est un élément essentiel à sa résistance. Par conséquent, la surface du matériau doit

donc être durcie vis-à-vis de ces phénomènes de surface, en résistant à l'érosion pour maintenir sa fonction d'isolation.

Les polymères nano-composites représentent une nouvelle catégorie de matériaux dont la naissance remonte aux années 1990 lorsque du polyamide renforcé avec des charges de silice a été développé en tant que polymère plastique [23]. Le développement et l'évaluation des nano-composites comme matériaux isolants électriques ont débuté réellement au 21ème siècle. Plusieurs polymères ont été choisis comme candidats potentiels pour cette application parmi lesquels les thermoplastiques comme le polyéthylène (*PE*), l'éthylène vinyle acétate (*EVA*) ou encore le polypropylène (*PP*), les matériaux thermodurcissables comme les résines époxydes ou le polyimide, les polymères élastomères comme les caoutchoucs en silicone (*SR*). La préparation des nanocomposites est choisie en fonction des caractéristiques recherchées comme la permittivité, le facteur de pertes diélectriques ($Tan(\sigma)$), la conductivité en courant continu (dc), la résistance aux décharges partielles et au cheminement électrique et le retard à l'inflammabilité. Parmi ces propriétés, la résistance aux décharges électriques est le paramètre le plus important pour les matériaux nano-composites.

La résistance aux décharges partielles peut être évaluée pour différentes combinaisons telles que PE/magnésie(*MgO*), PP/silice, poly-imide/silice, époxyde/silice ou alumine ou oxyde de titane. De plus, il y a lieu de considérer les effets suivants :

- Segmentation à échelle nanométrique
- Différence de permittivités entre le polymère et les nanoparticules.
- Effet de l'agent de couplage (fonctionnalisation).
- Qualité de dispersion des nanoparticules.

Ainsi, les polymères nano-composites possèdent leurs propres caractéristiques très performantes contre l'attaque des décharges partielles.

I.6.5 Mécanismes de dégradation conventionnels

Dans la plupart des cas, l'isolation électrique est réalisée grâce à des gaz ou à des matériaux solides. Lorsqu'un des deux isolants est mis sous tension, des décharges ont tendance à naître dans le volume formé par le gaz ou le solide qui peuvent dans certains cas mener au claquage de l'isolant. Les décharges qui prennent naissance en surface d'un isolant solide sont connues pour appartenir à la famille des «décharges partielles».

Lorsqu'un isolant solide est soumis à l'action des décharges, celui-ci subit des pertes de matière à travers la réduction de son épaisseur initiale à cause de l'érosion de sa surface. La figure (I.14) illustre les trois processus de dégradation sous l'effet des décharges glissantes :

- Bombardement direct par des ions générés par les décharges.
- Echauffement local à cause de l'élévation de température.
- Modifications chimiques causées par des molécules excitées et des composés chimiques formés sous l'action des décharges partielles.

Des électrons et des ions positifs et négatifs sont générés par les décharges partielles dans les isolants solides et gazeux. Pour les essais d'évaluation, il est généralement admis que les décharges électriques prennent naissance sur les surfaces externes comme le système d'électrode IEC (b) (électrodes cylindre-plan). Les ions et les électrons générés sont accélérés sous l'effet du champ électrique appliqué et vont bombarder la surface interne ou externe de l'isolant solide et l'endommager par la suite. Il existe deux types de dégradations : physique et chimique. Le premier mécanisme se produit sans la présence d'oxygène. Le second processus est prédominant dans un milieu contenant de l'oxygène. Par conséquent, des réactions chimiques ont une plus grande probabilité de se produire. La présence d'oxygène génère une diminution d'épaisseur de l'isolant et la présence d'azote tend à former des creux en surface du polymère. Un minuscule volume pour les décharges comme $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$ qui serait proche de la surface du polymère peut atteindre une température de 170°C et parfois 1000°C pour un temps de $0.1 \mu\text{s}$. Toutefois, le matériau polymère sous test peut être thermiquement en fusion et subir une décomposition chimique. Des molécules excitées sont générées sous l'action des décharges et des produits secondaires peuvent endommager le polymère. A titre d'exemple, les processus suivants ont été confirmés pour le cas du polyéthylène :

- Formation d'une couche oxydée incluant des composés carbonyles (CO) et qui pénètre à l'intérieur du matériau.
- Production de produits de décomposition du matériau comme l'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂) et le monoxyde de carbone (CO).
- Formation d'acides carboxyliques (COO) uniquement en présence d'humidité.

A travers les processus de dégradations des polymères abordés précédemment, il est possible de proposer un second processus concernant l'érosion surfacique sous les décharges électriques. La figure (I.15) montre les processus de base de dégradation. Dans le cas d'un

échantillon fin, la réduction de l'épaisseur induit directement la rupture diélectrique du matériau. Dans le cas d'échantillons épais, aucune réduction uniforme de l'épaisseur ne peut être anticipée. Cependant, des creux ou des trous sont formés localement dans le matériau.

Les décharges électriques créent une surface rugueuse à cause de la présence de régions concaves. Ainsi, le champ électrique est intensifié au fond des creux et d'autres décharges électriques se produisent augmentant ainsi la taille de ces trous. Ce mécanisme aboutit à la formation d'arborescences dans le matériau et le claquage diélectrique est assuré pour les échantillons épais.

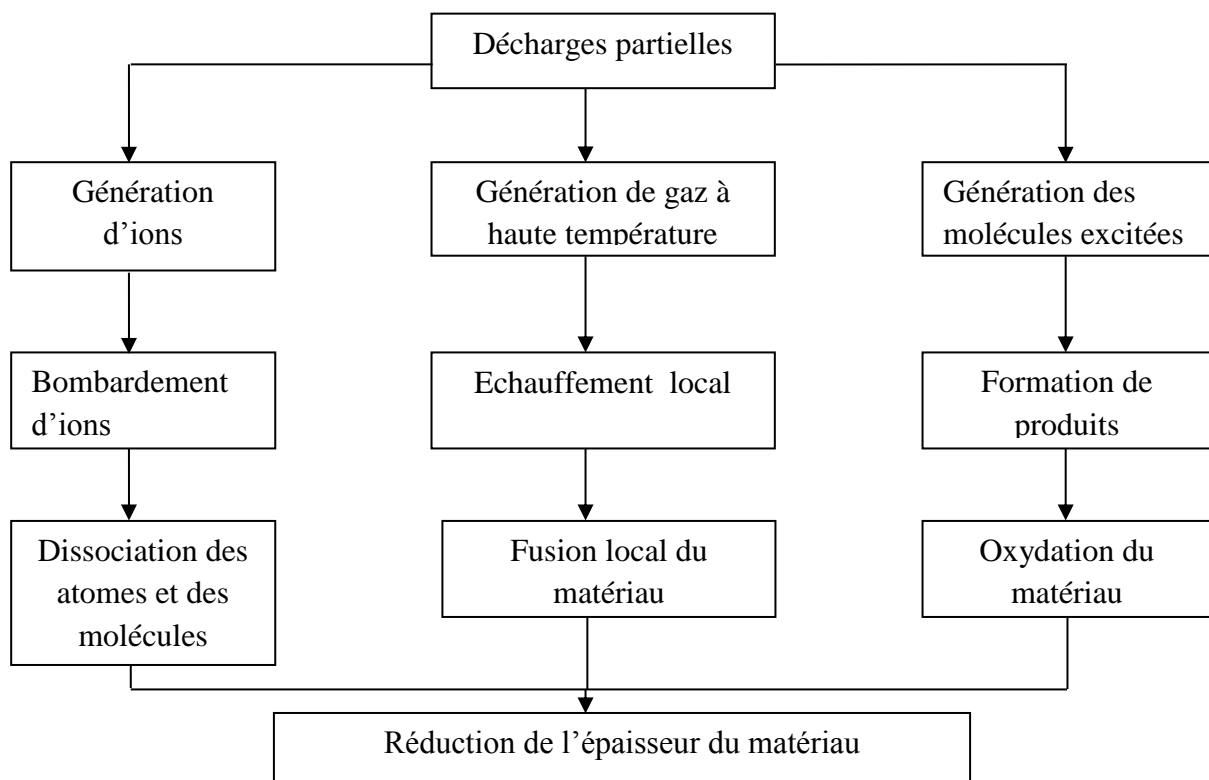


Fig.I.14 : Processus physico-chimiques de l'érosion des polymères sous l'effet des décharges partielles [23].

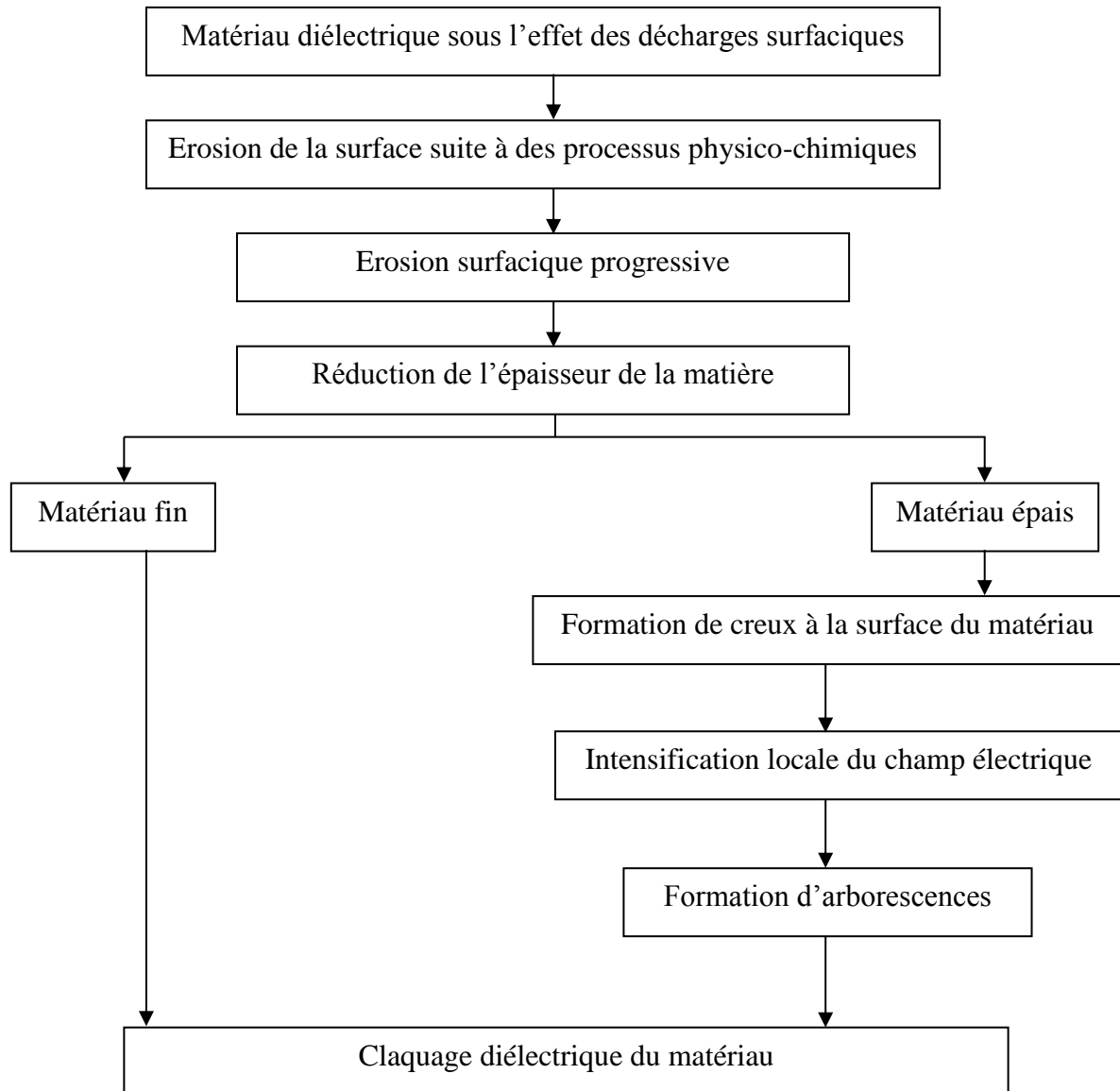


Fig.I.15 : Dégradation du polymère après érosion sous l'effet des décharges partielles [23].

I.7.Conclusion

Le développement des isolants solides, notamment les polymères, s'est accompagné d'un intérêt grandissant pour la compréhension et la prévision des phénomènes qui conduisent au claquage des appareils. Cependant, beaucoup de phénomènes physiques intrinsèques et fortement liés contribuent à la fragilisation de ces matériaux.

En effet, les charges électriques qui peuvent être transportées (phénomène de conduction) peuvent aussi être piégées. Dès lors le comportement de ces charges conduit à la formation de défauts ou de vieillissement et dégradation électrique de l'isolant.

Lors du fonctionnement de l'isolant de très faibles quantités de gaz se trouvent souvent emprisonnées dans ces défauts formant ainsi les cavités de formes et dimensions très diverses

dans l'accès aux caractéristiques (dimension, pression, nature du gaz, température) est difficile. Ces facteurs associés aux charges électriques font que des décharges partielles apparaissent.

A leur tour, les décharges partielles induisent différents phénomènes (dans l'environnement voisin du défaut) tel que : augmentation de la température, existence d'émissions sonores, apparition des rayons UV, apparition des contraintes mécaniques... etc.

A ce stade l'isolant sera siège de multiples phénomènes de vieillissement dont le plus important est l'apparition des arborescences.

Bibliographie du chapitre I

- [01] G. Teyssedre, L. Boudou, «Polymères et composites pour l'électrotechnique», Techniques de l'Ingénieur, rubrique Matériaux isolants en électrotechnique, D 2335, mai 2010.
- [02] Norme ISO 1043-1, «Plastiques - Symboles et termes abrégés - Partie 1: Polymères de base et leurs caractéristiques spéciales», 2001.
- [03] Patricia nicaud. Projet troisième rob'ok
- [04] M. Fontanille, Y. Gnanou et J. Lehn; « Chimie et Physico-chimie des Polymères » ; DUNOD ; Belgique ; 1^{re} édition; 2005.
- [05] J. Dorlot, J. Massounave et al, "des matériaux", édition de l'école polytechnique des Matériaux, Juillet, (1995).
- [06] C. Laurent Diélectriques solides et charge d'espace. Techniques de l'Ingénieur, Pack Génie électrique, 1999, D 2 305, pp 1-13.
- [07] A. Toureille, P. Nothinger, J. Castellon, S. Agnel. Les charges d'espace : définition, historique, mesure. In : Matériaux diélectriques pour le génie électrique. Paris : Hermes-Lavoisier, 2007.- vol. 1, ch. 6, pp. 151-167 -Traité EGEM.
- [08] P. Notngher , A. Toureille , J. Santana , et al. Study of space charge accumulation in polyolefins submitted to ac stress. IEEE Trans. Dielec. Elec. Insul., 8, pp 972-984. 2001.
- [09] J. Fauvarque. Polymères pour isolants électriques. Propriétés électriques des polymères et applications. Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymère, GFP, 1993. ch. VII, pp 273-318.

- [10] O. Gallot-Lavallee. Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescent comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension. -177p. Th.: Génie Electrique: Toulouse: 2004.
- [11] A. Toureille, P. Nothinger, S. Angel. Thermal step method for space charge measurements under applied dc field. IEEE Trans. Dielec. Elec. Insul., 2001.8, pp 985-994.
- [12] M. Pays, «Câbles de transport d'énergie – Technologies. Caractéristiques», Techniques de l'ingénieur, rubrique Réseaux Electriques Mixtes - Ingénierie des Réseaux, D 4520, décembre 1994.
- [13] X. Ducouret, «Lignes aériennes : Matériels - Isolateurs», Techniques de l'Ingénieur, rubrique Réseaux électriques mixtes - Ingénierie des réseaux, D 4423, février 2004.
- [14] E. Cherney, R. Gorur, M. Marzinotto, A. El-Hag, L. Meyer, J. George, S. Li, I. Ramirez, "RTV Silicone Rubber Pre-coated Ceramic Insulators for Transmission Lines", IEEE Trans. Dielec. Elect. Insul, Vol. 20, No. 1, pp. 237-244, February 2013.
- [15] Z. Jia, S. Fang, H. Gao, Z. Guan, L. Wang, Z. Xu, "Development of RTV Silicone Coatings in China: Overview and Bibliography", IEEE Elect. Insul. Mag., Vol. 24, No. 2, pp. 28-41, 2008.
- [16] R. Sundararajan, A. Mohammed, N. Chaipanit, "In-service Aging and Degradation of 345kV EPDM Transmission Line Insulators in a Coastal Environment", IEEE Trans. Dielec. Elect. Insul., Vol. 11, No. 2, pp. 348-361, 2004.
- [17] C. Beisele, «Shed Hydrophobic Cycloaliphatic Epoxy (S-HCEP) - a New Cost-efficient Housing Material for Composite Insulators», Int. Conf. High. Volt. Eng (ICHVE 2008), Vol. 34, No. 12, pp. 20-23.
- [18] R. Gorur, J. Montesinos, «Electrical Performance of Cycloaliphatic Epoxy Materialsand insulators for Outdoor Use», IEEE Trans. Pow. Del., Vol. 15, No. 4, pp. 1274-1278, 2000.
- [19] C. Tourcher, C. Piriou, «Câbles aériens isolés», Techniques de l'Ingénieur, rubrique Réseaux Electriques de distribution publique, D 4446, août 2007.
- [20] S. RoweOWE. Electrical ageing of composites: An industrial perspective. Proc. 2007 IEEE Int. Conf. Sol. Dielectr., Winchester UK, July 2007.
- [21] W. Starr, "Polymer outdoor insulation", IEEE Trans. Dielec. Elect. Insul., Vol. 25, No. 1, pp. 125 - 136, 1990.
- [22] R. Hackam, "Outdoor HV Composite Polymeric Insulator", IEEE Trans. Dielec. Elect. Insul., Vol. 6, No. 5, pp. 557 – 585.
- [23] T. Tanaka, T. Iizuka, "Generic PD Resistance Characteristics of Polymer Nanocomposites", IEEE Conf. Elect. Insul. Dielec. Phen. (CEIDP), pp. 1 – 4, 2010.

- [24] M. Reading, "An investigation into the structure and properties of polyethylene oxide nanocomposites," Doctoral, School of Electronics and Computer Science, University of Southampton, 2010.
- [25] C. Laurent, F. Massines, and C. Mayoux, "Optical emission due to space charge effects in electrically stressed polymers," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 4, pp. 585-603, 1997.
- [26] B. Qiao. Electrical ageing of insulating polymers: approach through electroluminescence and cathodoluminescence analyses. Materials. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. English. <NNT : 2015TOU30116>. <tel-01326852>
- [27] C. Chiang, C. Fincher, Y. Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. Louis, et al., "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, pp. 1098-1101, 1977.
- [28] R. Friend, R. Gymer, A. Holmes, J. Burroughes, R. Marks, C. Taliani, et al., "Electroluminescence in conjugated polymers," *Nature*, vol. 397, pp. 121-128, 1999.
- [29] P. Blom and M. Vissenberg, "Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) lightemitting diodes," *Materials Science & Engineering R-Reports*, vol. 27, pp. 53-94, 2000.
- [30] U. Mitschke and P. Bauerle, "The electroluminescence of organic materials," *J. Mater.Chem.*, vol. 10, pp. 1471-1507, 2000.
- [31] Y. Tyan, "Organic light-emitting-diode lighting overview," *Journal of Photonics for Energy*, vol. 1, 2011.
- [32] M. Aredes, C. Portela, and F. Machado, "A 25-MW soft-switching HVDC tap for ±500-kV transmission lines," *ITPD*, vol. 19, pp. 1835-1842, 2004.
- [33] T. Lueth, M. Merlin, T. Green, F. Hassan, and C. Barker, "High-frequency operation of a dc/ac/dc system for hvdc applications," *ITPE*, vol. 29, pp. 4107-4115, 2014.
- [34] T. Seghier, "Étude des décharges partielles et leur influence sur l'apparition des arborescences dans la couche isolante des câbles haute tension", <<17 Février 2011>>, Univ-Biskra.
- [35] L. Dissado and J. Fothergill « Electrical degradation and breakdown in polymers », Ed. Peter Peregrinus Ltd., London, 1992.
- [36] A. Jonscher and R. Lacoste, "On a cumulative model of dielectric breakdown in solids," *IEEE Trans. Elec. Insul.*, vol. 19, pp. 567-77, 1984.

II

Présentation du matériau et techniques expérimentales

Résumé : Ce chapitre comporte dans une première partie l'ensemble des généralités concernant les polymères silicones, leurs structures, propriétés et leurs domaines d'utilisation. Puis dans la deuxième partie on s'est focalisé sur les élastomères silicones qui sont le modèle de polymères étudiés, à commencer par leur présentation, constitution, leurs divers domaines d'application et plus précisément leur application dans l'isolation électrique, et pour finir on a présenté la fiche technique de l'échantillon étudié, cette dernière nous informe de tout ce qui est à savoir sur l'échantillon (nom, épaisseur et différentes caractéristiques). La troisième et dernière partie. Elle comporte les différentes techniques et dispositifs expérimentaux utilisés durant le long de tout le travail. On a présenté les dispositifs utilisés pour l'étude du vieillissement et des différentes propriétés, dispositifs avec lesquels on va parvenir aux résultats finals de l'expérience pour ensuite pouvoir les interpréter et en tirer une conclusion dans le chapitre qui suit.

Sommaire

II. Introduction	42
II.1.2 Structures et propriétés.	42
II.1.3 Utilisations.	43
II.2 Les élastomères silicones.	44
II.2.1 Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique.	45
II.3 Fiche technique de l'élastomère silicone étudié	46
II.3.1 Description générale.	46
II.3.2 Caractéristiques mécaniques.	46
II.3.3 Caractéristiques physiques.	46
II.3.4 Caractéristiques thermiques.	46
II.3.5 Caractéristiques électriques.	47
II.3.6 Résistances chimiques.	47
II.4. Forme et dimension des éprouvettes.	47
II.5 Dispositif expérimental.	48
II.5.1 Transformateur d'essai.	48
II.5.2 Pupitre de commande.	48
II.6.1 Vieillissement sous champ électrique.	49
II.6.2 Vieillissement sous décharge électrique.	50
II.7.1 Conditionnement des éprouvettes.	51
II.7.2 Dispositif pour les essais diélectriques.	51
II.7.2.1 Mesures des propriétés diélectriques.	52
II.7.2.1.1 Permittivité relative.	52
II.7.2.1.2 Indice de pertes diélectriques.	53
II.7.2.1.3 Résistivité transversale.	53
II.7.3 Dispositif pour les propriétés physico-chimiques	53
II.7.3.1 Evaluation de l'hydrophobicité	53
II.7.3.2 Analyse MEB.	55
II.8 Conclusion.	56
Bibliographie du chapitre II.	57

II. Introduction

Les principaux dérivés organosiliciés industriels sont les silicones (l'une des origines de ce nom viendrait de silicon, traduction anglaise du mot silicium) dont la production mondiale, en constante expansion, avoisinerait annuellement le million de tonnes. Leur méthode de préparation a été découverte par Müller en Allemagne pendant la seconde guerre mondiale, a été, indépendamment industrialisée par E. G. Rochow aux États-Unis à la fin de cette guerre ; cinquante ans après, très améliorée, elle est toujours d'actualité [01].

L'attractivité de ses propriétés couplée à la possibilité de disposer de produits silicones sous différentes formes (huiles, résines, élastomères, gels...) a fait que ces polymères se rencontrent dans pratiquement tous les secteurs de l'industrie [02].

Les polysiloxanes ou caoutchoucs de silicone sont les caoutchoucs très spéciaux dont le tonnage est le plus important. Ce ne sont plus des caoutchoucs à squelette carboné mais des caoutchoucs à base de silicium-oxygène. Leur qualité la plus remarquable est leur domaine d'utilisation en température, qui s'étend de 85 à + 250°C, avec une quasi-constance de leurs propriétés dans ce domaine. En revanche, leurs propriétés mécaniques sont relativement faibles. Ils entrent dans de nombreuses applications de secteurs tels que l'industrie électrique et électronique, ou l'industrie automobile. Ils se caractérisent aussi par une grande inertie physiologique, ce qui permet de les utiliser dans le domaine médical (prothèses). Ils ont une résistance médiocre aux huiles hydrocarbonées sauf pour les élastomères silicones fluorés, très chers, mais très appréciés dans l'aéronautique (tenue au froid, à la chaleur et au kérosène).

II.1.1. Structure et propriétés

Chaque molécule de silicone est constituée d'une chaîne d'atomes de silicium et d'oxygène de formule générale $\text{-(SiR}_2\text{O)}_n\text{-}$, où R est un groupement organique (méthyl ou phényle le plus couramment). Le squelette SiO des silicones est beaucoup plus stable que la chaîne -C-C- des polymères classiques ; les silicones sont par conséquent beaucoup plus résistantes vis-à-vis de la chaleur, de l'oxydation et des rayons ultraviolets que leurs homologues organiques.

La nature du groupement R joue un rôle dans les propriétés chimiques des silicones : caractère plus ou moins hydrophobe, propriétés rhéologiques, caractère lubrifiant, anti-adhérent.

De plus, elles présentent un caractère hydrophile (dû à la liaison Si-O, très polaire), et hydrophobe à la fois. Cette propriété est utilisée par exemple pour l'imperméabilisation : la partie hydrophile se lie préférentiellement au substrat (tissus, moquette, papier ou pierres) et présente vers l'extérieur ses groupements organiques hydrophobes [03].

II.1.2. Utilisations

Les silicones peuvent se présenter sous forme d'huiles, d'élastomères ou de résines, suivant leur degré de polymérisation et / ou leur degré de réticulation.

Les molécules des huiles de silicones sont des chaînes relativement courtes, de formule $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n$. Leur squelette reste flexible, déformable et elles conservent une viscosité satisfaisante aux basses températures (où les huiles hydrocarbonées ordinaires se figent) comme aux températures élevées, (où les huiles ordinaires sont trop fluides), ce qui permet des utilisations depuis -100 °C jusqu'à 450 °C (dérivés fluorés). Elles sont chimiquement inertes vis-à-vis des métaux et de la plupart des réactifs chimiques ; elles sont cependant très perméables aux gaz. On les utilise pour leur fluidité et leurs propriétés diélectriques, comme fluides hydrauliques, caloripoteurs, ou isolants électriques, comme lubrifiants et agents de démoulage, et comme antimousse dans les émulsions. Une variante de ces silicones est utilisée pour hydrofuger les céramiques, les bâtiments, les tissus (voir textiles) ou le papier. Le support à traiter est recouvert d'une couche d'eau et exposé ensuite à la vapeur de dichlorodiméthylsilane pour former en surface une couche de silicone de formule $((\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2\text{O})_n$.

Les gels sont constitués d'oligomères, c'est-à-dire de polymères à chaînes très courtes et à faible degré de polymérisation. Certains gels de silicone sont utilisés comme implants, médicaments, ou en cosmétique.

Les résines et les élastomères sont constitués de molécules plus longues, plus ou moins réticulées. Ils sont utilisés pour leur transparence ou leurs propriétés isolantes (électrique, et phonique ou thermique dans le cas des mousses). Les élastomères sont obtenus par vulcanisation de longues chaînes linéaires, alors que les résines sont des polymères tridimensionnels fortement réticulés.

Les résines de silicone s'étalent facilement, pour former des films transparents et perméables aux gaz, tout en étant hydrofuges. Elles sont utilisées en traitement de surface : couches de protection et vernis isolants résistant à la chaleur, et comme matériau support et isolant pour composants électriques ou électroniques [03].

II.2. Les élastomères silicones

Les élastomères silicones sont principalement constitués de chaînes PDMS linéaires avec des bloqueurs réactifs aux extrémités des chaînes. Les chaînes s'associent entre elles ou à des réticulants ajoutés pour former des réseaux élastométriques. Des charges minérales, telles que la silice, sont aussi incorporées dans le but de conférer au matériau de bonnes propriétés mécaniques telles que l'élasticité, l'amortissement, la résistance au déchirement. Les propriétés générales des élastomères silicones, comme celles des PDMS, présentent des avantages par rapport aux élastomères organiques traditionnels [02] :

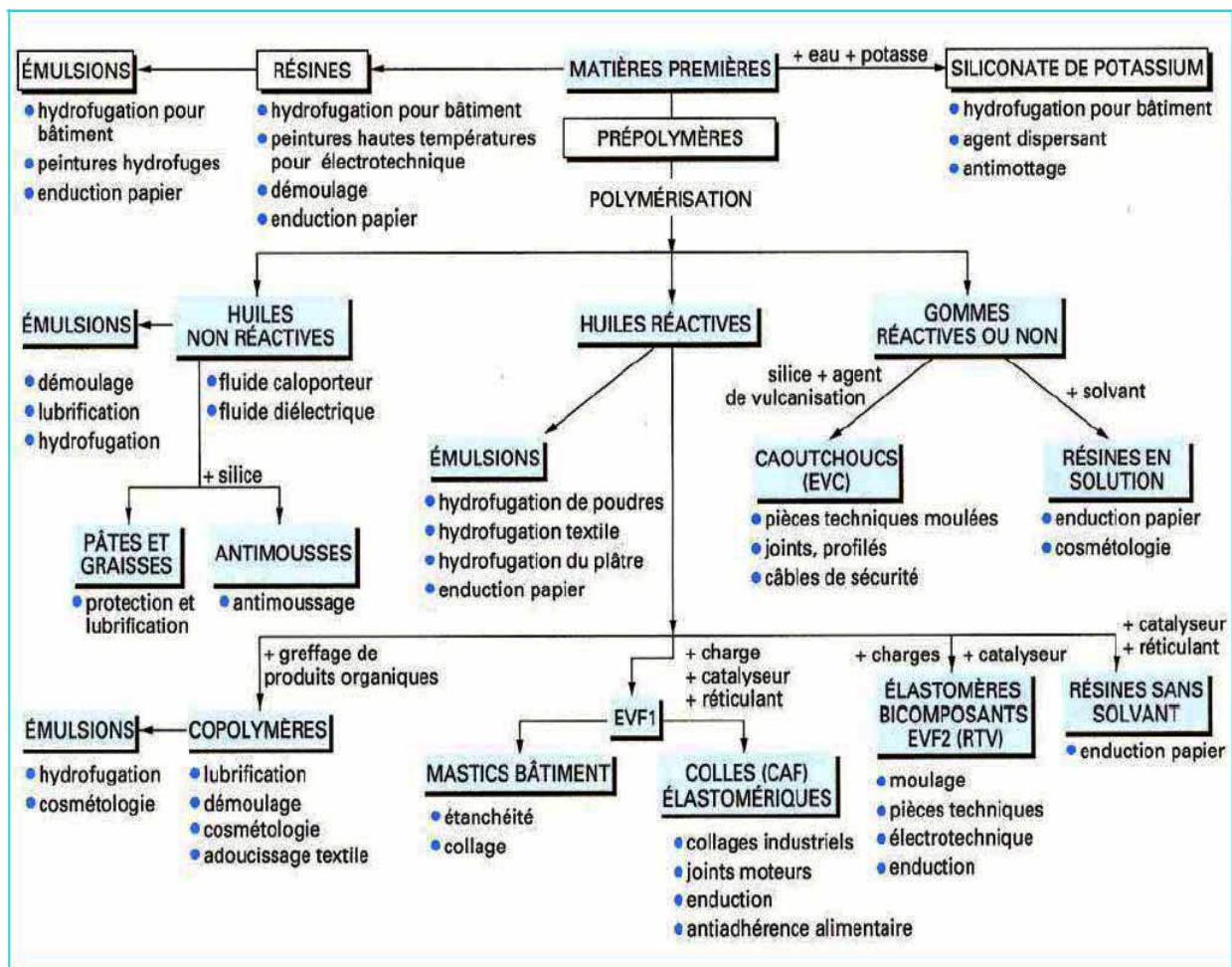
- Une décroissance plus faible de leurs propriétés mécaniques avec la température.
- Un domaine de température d'utilisation plus large (-50 à +220 °C) et une faible température de transition vitreuse (150K ou -123°C). Dans ce domaine de température d'utilisation, compte tenu de l'absence de changement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

Les élastomères de silicone sont également utilisés dans les applications nécessitant une bonne résistance à haute température, une grande inertie chimique et / ou de bonnes caractéristiques rhéologiques. On les emploie dans le bâtiment comme joints d'étanchéité ou d'isolation, mastics, colles (vulcanisables à froid), et comme mousses isolantes, ou en moulages (vulcanisés à chaud). De façon générale, les objets en silicone sont biocompatibles : les prothèses en silicone sont très utilisées dans les implants d'organes, ainsi qu'en chirurgie du cœur, des yeux ou des trompes de Fallope. Les tuyaux en silicone sont employés en chimie et en médecine, par exemple pour relier les reins artificiels aux vaisseaux sanguins des patients. Ils servent également de contenants alimentaires ou médicaux soit sous forme d'objets massifs, soit sous forme de film protecteur et / ou lubrifiant en surface. Enfin, grâce à

leur inertie chimique, on en fait des tuyaux, durites et autres contenants dans le domaine des transports ou des industries chimiques [03].

II.2.1. Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique

Les silicones sont des polymères utilisés dans de nombreuses applications de l'industrie du fait de leurs propriétés d'étanchéité, d'anti-adhérence, de lubrification, de moulage. Les différents polymères silicones et leurs filiations sont résumés dans le tableau d'après les notices techniques de la société Rhodia [02]. On peut trouver dans ce tableau l'utilisation de l'élastomère silicone RTV-2 et LSR dans le domaine électrotechnique et plus particulièrement l'isolation électrique. Dans ce secteur d'activité, l'utilisation d'élastomères de type silicone est actuellement envisagée en remplacement de la céramique dans certains matériels électrotechniques subissant de fortes contraintes de champ électrique (isolateurs en particulier).



Tab.II.1 : Les différents polymères silicone et leurs applications [02]

II.3. Fiche technique de l'élastomère silicone étudié

Nom : Elastomère de silicone, (plaque).

Appellations commerciales communes : Silastic, Silopren.

Epaisseur : 3mm

II.3.1. Description générale

Il s'agit d'une gamme d'élastomères synthétiques relativement coûteux formulés selon les utilisations finales spécifiques. Leur couleur naturelle est jaunâtre mais les formules comprennent souvent des agents colorants opaques. Bien que relativement peu performants aux températures ambiantes, ils gardent bien leurs caractéristiques et leurs performances globales aux températures supérieures et inférieures, ces caractéristiques peuvent dans une certaine mesure, être déplacées dans l'une ou l'autre direction par une formulation modifiée. Ils ont une très bonne résistance chimique et aux U.V. mais peuvent avoir une tendance à l'hydrolyse (lente) aux hautes pressions de vapeur et en l'absence d'oxygène aux hautes températures. Ils sont très perméables aux gaz.

Les applications industrielles incluent les joints, joints toriques etc, les revêtements intérieurs les isolations, les moules de modelage et les lingotières, les membranes perméables et les applications dans l'automobile et l'industrie aérospatiale [04].

II.3.2. Caractéristiques mécaniques [04]

Dureté – Rockwell	Elongation à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)
60 degrés Shore A	200-800	6.5

II.3.3. Caractéristiques physiques [04]

Densité (g.cm ⁻³)	Résistance à la radiation
1.1-1.5	Mauvaise

II.3.4. Caractéristiques thermiques [04]

Chaleur spécifique (J.K ⁻¹ .Kg ⁻¹)	1300-1500
---	-----------

Coefficient d'expansion thermique ($\times 10^{-6} \cdot K^{-1}$)	250-300
Conductivité thermique à 23°C ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	0.22
Température maximale d'exploitation (°C)	200-260
Température minimale d'exploitation (°C)	-70 à -50

II.3.5. Caractéristiques électriques [04]

Résistivité volumique (Ohm.cm)	10^{18} - 10^{20}
--------------------------------	-----------------------

II.3.6. Résistances chimiques [04]

Acides – concentrés	Bonne-Mauvaise
Acides – dilués	Bonne-Mauvaise
Alcalins	Bonne-Passable
Alcools	Bonne-Passable
Cétones	Mauvaise
Graisses et huiles	Bonne-Mauvaise
Halogènes	Mauvaise
Hydro-carbones halogènes	Mauvaise
Hydrocarbures aromatiques	Mauvaise

II.4. Forme et dimensions des éprouvettes

Pour l'intégralité de nos essais, nous avons découpé les éprouvettes sous forme carrée avec une dimension de 3 x 3 cm.

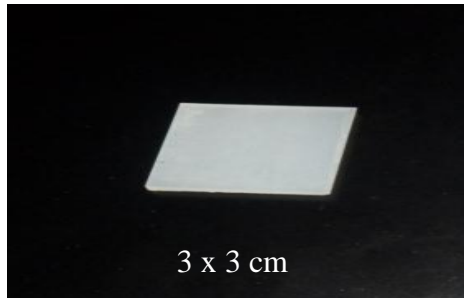


Fig.II.1 : Photo de l'éprouvette utilisée.

II.5. Dispositif expérimental

Les essais sont effectués dans le laboratoire de haute tension de l'université de Tizi-Ouzou. La station d'essai de notre laboratoire comprend les organes suivants :

- Un transformateur d'essai.
- Un pupitre de commande et des appareils de mesure et de protection.

II.5.1. Transformateur d'essais

Nous avons utilisé un transformateur d'essai conçu et isolé pour la génération de la haute tension. Ce transformateur permet de délivrer une tension au secondaire de 100 kV.



Fig.II.2 : Photographie du transformateur d'essai.

II.5.2. Pupitre de commande

Ce pupitre est alimenté sous une tension de 220V et permet la variation manuelle de la tension d'essai. Il dispose des organes de protection.

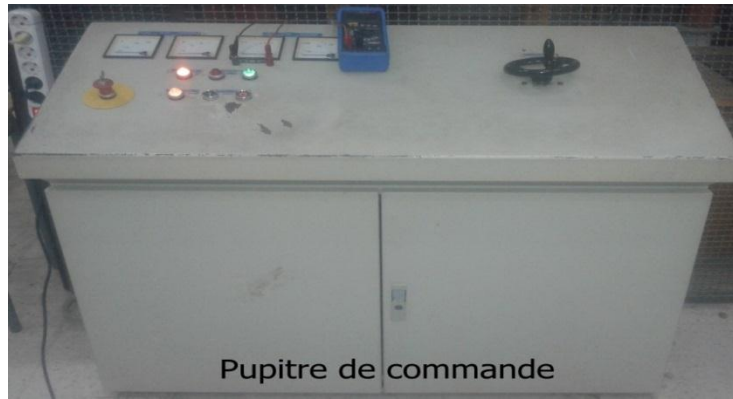


Fig.II.3 : Photographie du pupitre de commande.

II.6.1. Vieillessement sous champ électrique

Le vieillissement électrique du silicone est obtenu en plaçant des éprouvettes en sandwich entre deux électrodes planes avec une barrière fine (1 mm) pour éviter le contournement sous une tension alternative de $14 \text{ kV}_{\text{eff}}$ pendant différentes périodes allant de 2 à 18 heures avec un pas de 2 heures. Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour cette étude est représenté sur la figure (II.4). Les électrodes planes utilisées sont en cuivre, de 5 cm de diamètre et 1 cm d'épaisseur ayant le profil de Rogowski. L'électrode supérieure est reliée à la haute tension et l'électrode inférieure à la terre.

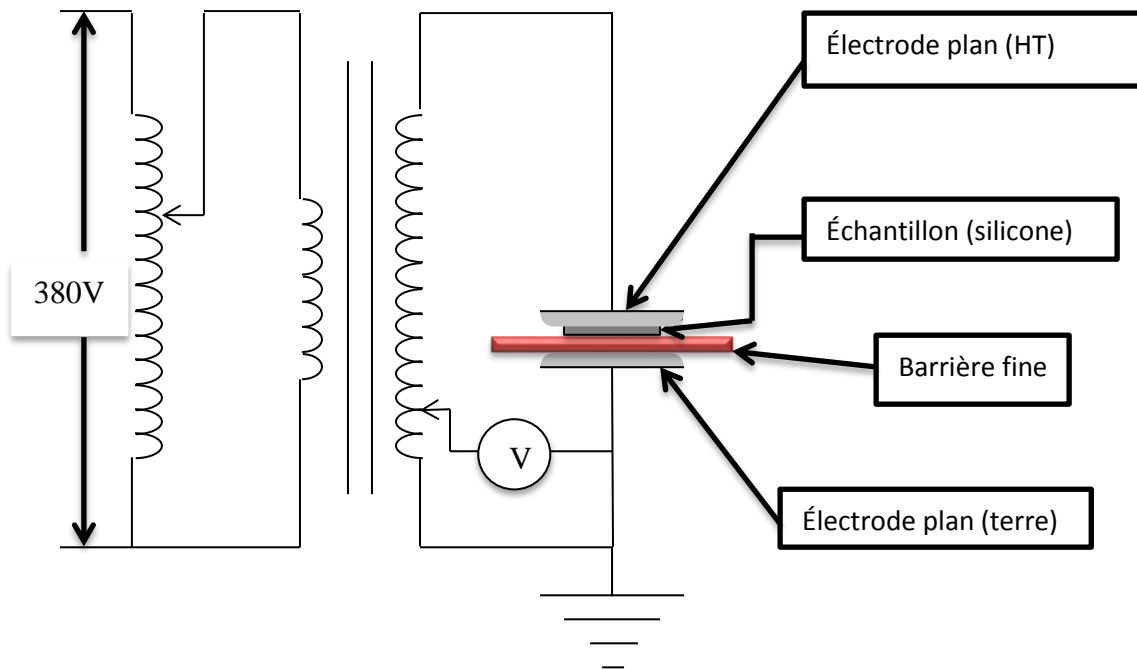
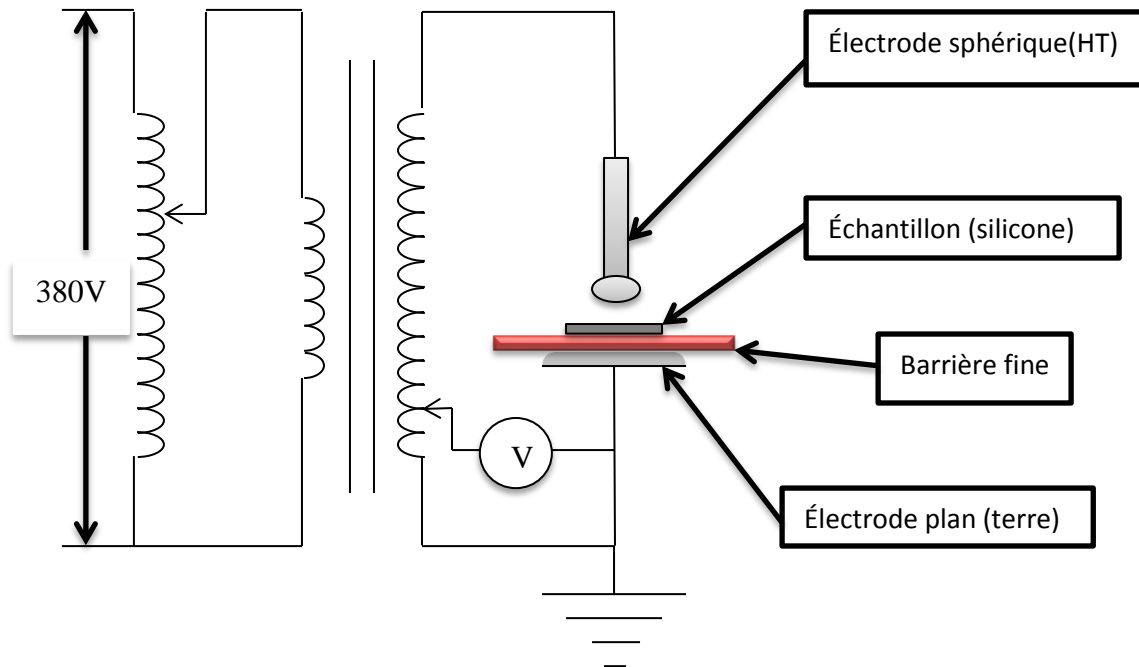


Fig.II.4 : Dispositif expérimental pour le vieillissement sous champ électrique.

(système plan-plan).

II.6.2. Vieillissement sous décharge électrique

Le vieillissement sous décharge électrique du silicone est obtenu en plaçant des éprouvettes entre deux électrodes (système sphère-plan) en gardant un intervalle d'air constant (3mm), avec une barrière fine (1 mm) pour éviter le contournement. Cela pour la même valeur de tension et de temps que le vieillissement sous champ électrique. Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour cette étude est représenté par la figure (II.5). L'électrode supérieure (sphère : 1,4 cm de diamètre) est reliée à la haute tension et l'électrode inférieure (plan : 5cm de diamètre et 1cm d'épaisseur) à la terre.



FigII.5 : Dispositif expérimental pour le vieillissement sous décharge électrique.
(système sphère-plan).

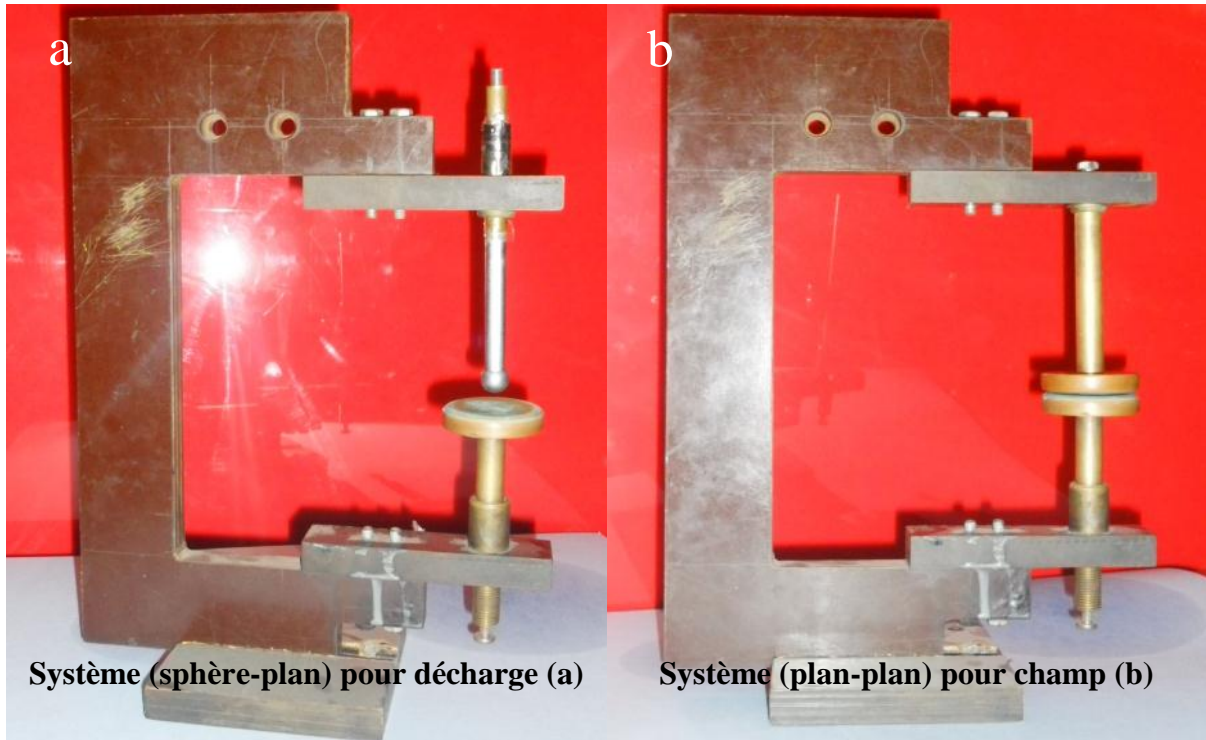


Fig.II.6. : Support des électrodes

II.7.1. Conditionnement des éprouvettes

Le conditionnement des éprouvettes se fait dans un dessiccateur (figure.II.6) pendant 20 heures pour chaque prélèvement.

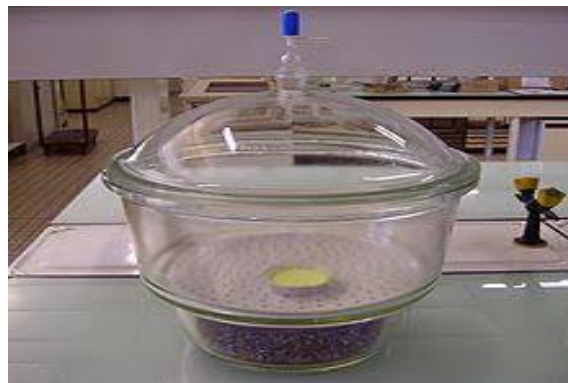


Fig.II.7. : Dessiccateur pour conditionnement des éprouvettes.

II.7.2. Dispositif pour les essais diélectriques

Les caractéristiques diélectriques des éprouvettes sont mesurées à l'aide d'un LCR mètre de type Instek –LCR 817. Cet appareil permet la mesure précise de la permittivité relative, du facteur de dissipation et de la résistivité transversale, sous faible tension (excède pas 2V), sur une gamme de fréquence allant de 12Hz à 10000Hz. Le LCR mètre est relié à une cellule de

mesure qui comporte deux électrodes cylindriques et identiques en bronze. Les éprouvettes soumises aux contraintes électriques sont placées dans cette même cellule connectée à l'analyseur d'impédance avec les câbles les plus courts possibles. Les propriétés diélectriques sont mesurées sous une tension de 1V avec des fréquences allant de 0.5KHz à 10KHz, avec un pas de 0,5kH.



Fig.II.8 : LCR mètre.

II.7.2.1. Mesures des propriétés diélectriques

Le facteur des pertes diélectriques, la résistance d'isolement et la capacité de l'éprouvette sont obtenus par une lecture directe sur le LCR mètre. La permittivité relative, l'indice de pertes diélectriques et la résistivité transversale vont être calculés par les relations qui vont suivre.

II.7.2.1.1. Permittivité relative

Nous avons déterminé la permittivité relative à l'aide de la relation (II.1)

$$\epsilon' = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

C : La capacité (F).

e : Epaisseur de l'isolant (m).

S : Surface de l'électrode (m²).

ϵ_0 : Permittivité de vide; $\epsilon_0=8,854.10^{-12}$ (F/m).

II.7.2.1.2 Indice de pertes diélectriques

Nous avons déterminé l'indice de pertes diélectrique à l'aide de la relation (II.2)

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg } \delta \quad (\text{II.2})$$

Avec :

ϵ' : Permittivité relative.

$\text{tg } \delta$: Facteur de pertes diélectriques.

II.7.2.1.3 Résistivité transversale

Nous avons déterminé la résistivité transversale à l'aide de la relation (II.3)

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

ρ : Résistance transversale ($\Omega \cdot \text{cm}$).

R : Résistance d'isolement (Ω).

S : Surface de l'électrode (cm²).

L : Epaisseur de l'éprouvette (cm).

II.7.3. Dispositifs pour les propriétés physico-chimiques

II.7.3.1. Evaluation de l'hydrophobicité

De nombreux travaux, réalisés en particulier sur les silicones ont montré que l'on pouvait très bien suivre l'évolution des propriétés de surface d'un matériau soumis à des contraintes électriques par cette méthode. Dans une étude réalisée sur des isolants d'EPDM et de silicone en service en plein air, T. Sörqvist et al [06], ont mis en évidence une grande corrélation entre l'évolution du courant de fuite et la perte du caractère hydrophobe de la surface. La perte du

caractère hydrophobe de surface est attribuée à la mise à nue des charges minérales, à l'apparition des fissures et de l'érosion en surface.

Pour mettre en évidence l'évolution de l'état de la surface de l'élastomère silicone on va procéder dans notre expérience à l'évolution du degré d'hydrophobicité. Cette dernière est caractérisée par la mesure de l'**angle de contact** qui se forme lorsqu'une substance liquide (goutte d'eau de 10ml) est déposée sur la surface de l'éprouvette étudiée, et aussi par le calcul de l'**énergie d'adhésion** en fonction de la durée d'application de la contrainte.

Afin d'étudier l'effet des différentes contraintes sur l'hydrophobicité du silicone, on va utiliser un dispositif dont le principe est celui d'un goniomètre. Ce dispositif comporte une micro-seringue, une torche, un support pour éprouvettes et une caméra à haute résolution.

Afin de déterminer la valeur de l'angle de contact, on a pris des photos de la goutte d'eau déposée sur l'éprouvette de silicone à l'aide d'une caméra numérique, ensuite on les a traitées avec le logiciel Autocad pour parvenir aux résultats.

Dans le cadre d'une surface lisse, on peut mesurer l'angle de contact θ d'une goutte d'eau déposée sur cette surface et déterminer si celle-ci est hydrophobe ou non.

La relation de Young-Dupré permet d'obtenir la valeur de cet angle de contact θ :

$$\cos \theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG} \quad (\text{II.4})$$

Où : γ_{SG} , γ_{SL} et γ_{LG} désignent les tensions superficielles des interfaces solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz. Cet angle doit être mesuré au point triple, c'est-à-dire au point où les trois interfaces se rencontrent.

Les résultats obtenus permettent de déterminer le caractère hydrophobe de la surface lisse. Si : $\theta < 90^\circ$ alors la surface est dite hydrophile, si $90^\circ < \theta < 150^\circ$ la surface est dite hydrophobe et si $\theta > 150^\circ$ la surface est dite super-hydrophobe [05].

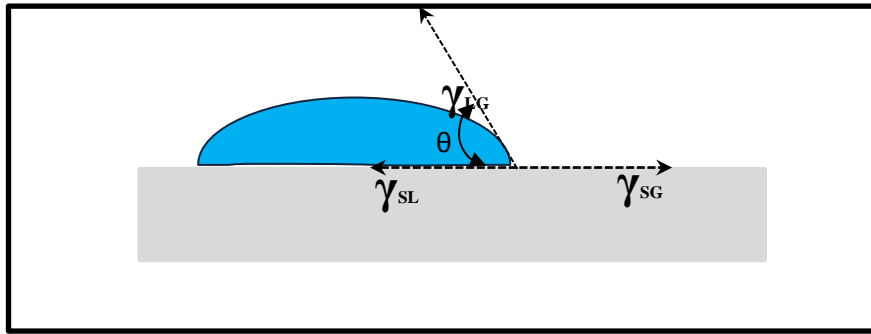


Fig.II.9: Mesure de l'angle de contact [05].

La variation du travail d'adhésion W_{SL} est calculée en utilisant le modèle de Young-Dupré (relation II.5) en fonction du temps de vieillissement.

$$W_{SL} = \gamma_{SL} (1 + \cos \theta) \quad (\text{II.5})$$

γ_{SL} : Energie superficielle correspondant à l'interface liquide-solide (pour l'eau : $\gamma_{SL} = 72.8$ mJ/mm²).

θ : Angle de contact.

II.7.3.2. Analyse MEB

La microscopie électronique à balayage (figure II.9) au laboratoire de chimie de l'UMMTO, est basée sur le principe de l'interaction d'électrons avec la matière. Il permet d'obtenir des images de la surface des échantillons avec une grande résolution et de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la chimie d'un objet solide.



Fig.II.10 : Microscope électronique à balayage.

II.8.Conclusion

Dans ce chapitre on a donné un aperçu sur les élastomères silicones, et on a présenté la fiche technique détaillée du matériau étudié, on a vu sa description générale, et toutes les propriétés qui le caractérisent (physiques, électriques et chimiques).

Par la suite on a exposé les différentes méthodes et dispositifs expérimentaux avec lesquels on a effectué le vieillissement sous champ et sous décharge, et avec lesquels on a pu mesurer les propriétés électriques et physico-chimiques de l'élastomère silicone, et on a aussi décrit la méthode d'analyse MEB (effectuée au laboratoire de chimie de l'UMMTO), et des dispositifs avec lesquels on s'est épaulé afin de parvenir aux résultats de l'expérience pour ensuite pouvoir les interpréter et en tirer des conclusions concernant les phénomènes physiques et physico-chimiques se produisant durant l'expérience.

Bibliographie du chapitre II

- [01] J. Dunogues, M. Pouchard, “Silicium”, ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 2011.
- [02] L. Carette, M. Pouchol, Silicones, dans : Traité plastiques et composites: Techniques de l'ingénieur, 2001, A3475.
- [03] "silicones." Microsoft® Encarta® 2009 . Microsoft Corporation, 2008.
- [04] Catalogue des matériaux de **Good Fellow**. Goodfellow.com/catalogue .
- [05] Projet Grunberger Maxime – Tchilinguirian Caroline. Université Nice Sofia-Antipolis – Physique.
- [06] T. Sörqvist and A. Vlastos. "performance and aging of polymeric insulators".*IEEE Transactions on Power Delivery*, 12(4), 1997.

III

Résultats et interprétations

Résumé : Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats relatifs à l'influence du vieillissement sous champ et sous décharge électrique sur les propriétés diélectriques et physico-chimiques de l'élastomère silicone utilisé dans une chaîne d'isolateurs. Une partie concerne l'interprétation des variations du facteur de pertes diélectriques, la permittivité relative, l'indice de pertes diélectriques et de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement et de la fréquence sous champ électrique. Une autre partie est consacrée à l'étude des variations des propriétés précédentes mais sous décharge électrique. L'évaluation de l'hydrophobicité qui comporte la mesure de l'angle de contact et le calcul du travail d'adhésion, l'analyse MEB et l'interprétation des résultats obtenus feront l'objet de la dernière partie.

Sommaire

III	Introduction	60
III.1	Variation des propriétés diélectriques.	60
III.1.1	Sous champ électrique	60
III.1.1.1	Facteur de pertes diélectriques.	60
III.1.1.2	Permittivité relative.	61
III.1.1.3	Indice de pertes diélectriques.	63
III.1.1.4	Résistivité Transversale.	65
III.1.2	Sous Décharge électrique.	66
III.1.2.1	Facteur de pertes diélectriques.	66
III.1.2.2	Permittivité relative.	68
III.1.2.3	Indice de pertes diélectriques.	69
III.1.2.4	Résistivité transversale.	71
III.2	Caractérisations physique et physico-chimique.	72
III.2.1	Evaluation de l'hydrophobicité	72
III.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	74
III.4	Conclusion.	75
	Bibliographie du chapitre III.	76

III. Introduction

Les caractéristiques fondamentales des solides isolants sont déterminées par leurs structures intrinsèques, mais les phénomènes superficiels sont intimement liés aux conditions de l'interface. Les processus physico-chimiques responsables de la dégradation de ces isolants sous contraintes électriques ne sont pas encore bien connus [01,02]. Peu de travaux ont permis d'expliquer les mécanismes fondamentaux et les phénomènes de dégradation de l'isolant soumis aux décharges surfaciques [03] et volumiques.

Afin de caractériser les dégradations que subit un élastomère silicone et pour l'analyse des phénomènes superficiels ayant lieu durant les décharges qu'il reçoit, on a réalisé une étude concernant les variations des propriétés diélectriques, une évaluation de l'hydrophobicité du matériau à savoir l'angle de contact et le travail d'adhésion, et enfin une analyse à l'échelle moléculaire à savoir l'analyse MEB.

III.1. Variation des propriétés diélectriques

III.1.1. Sous champ électrique

La première phase de notre caractérisation diélectrique concerne les variations des propriétés diélectriques de l'élastomère silicone après vieillissement sous champ électrique en fonction du temps de vieillissement et de la fréquence.

III.1.1.1 Facteur de pertes diélectriques

A l'aide du LCR mètre (Fig II.7), on a mesuré le facteur de pertes diélectriques, la capacité et la résistance volumique du diélectrique.

Les figures (III.1) et (III.2) nous illustrent respectivement les variations du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence.

Le facteur de pertes diélectriques présente des variations non monotones en fonction du temps de vieillissement sous une allure croissante puis décroissante après 8h de vieillissement, avec la présence de quelques pics qui sont dus à l'augmentation des groupes polaires en raison de l'augmentation de l'humidité dans le matériau [04]. Nous pouvons interpréter la croissance par l'effet de l'oxydation, cette dernière conduit à la formation des composés carbonylés électriquement dissymétriques qui souvent jouent un rôle très important dans la perturbation des propriétés diélectriques du matériau [05,06].

Pour les variations en fonction de la fréquence, on a obtenu des courbes décroissantes avec l'augmentation de la fréquence, ces dernières ont toutes la même allure. Cette diminution est attribuée à l'influence de la morphologie qui gouverne l'effet de la polarisation sur le facteur de pertes, autrement dit elle est due à l'atténuation du phénomène de la polarisation [07,08].

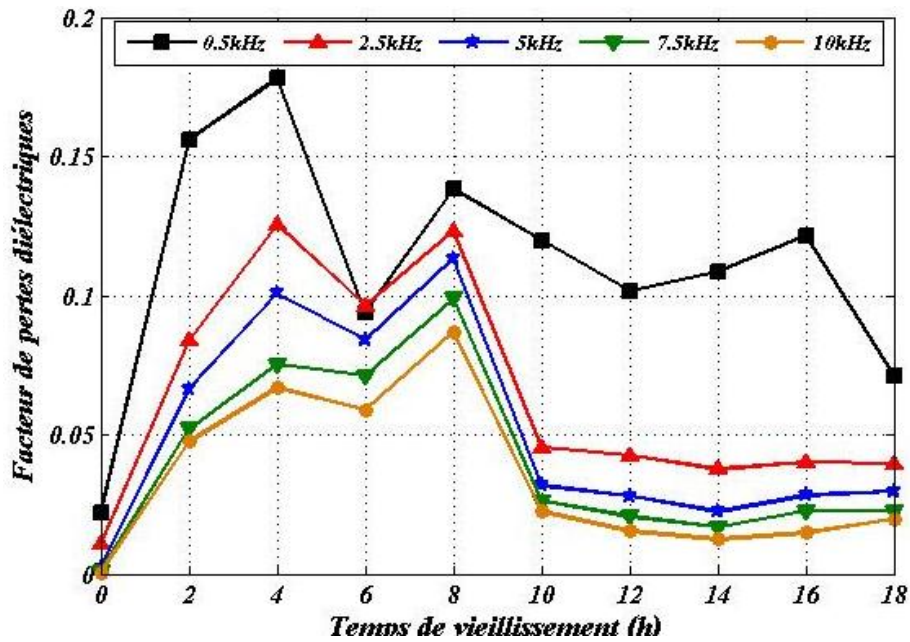


Fig III.1 : Variations du facteur de pertes diélectriques en fonction de la variation du temps de vieillissement (vieillessement sous champ).

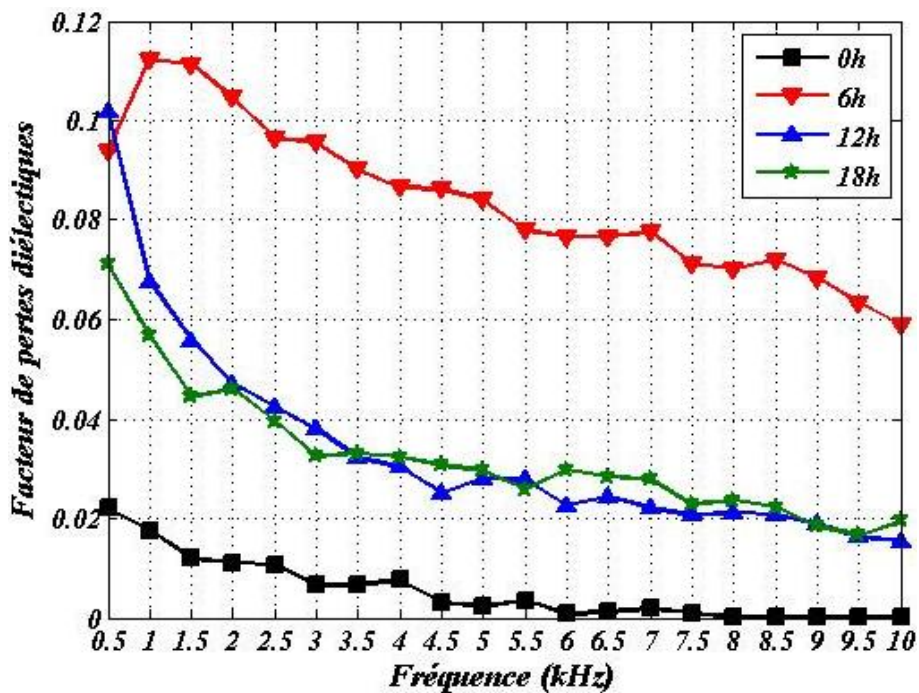


Fig III.2 : Variations du facteur de pertes diélectriques en fonction de la variation de fréquence (vieillessement sous champ).

III.1.1.2. Permittivité relative

La permittivité relative ϵ est calculée à l'aide de la relation (II.1) du deuxième chapitre précédent.

Les figures (III.3) et (III.4) nous illustrent respectivement les variations de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence.

On note que la constante diélectrique présente des croissances puis des décroissances en fonction du temps de vieillissement en ayant presque la même allure pour les différentes fréquences utilisées, elle diminue proportionnellement avec l'augmentation de la fréquence. Et comme illustré sur la figure on aperçoit une augmentation de la valeur de la permittivité relative après 2h de vieillissement jusqu'à 8h, après 8h on remarque une importante chute de la valeur de la constante qui atteint sa valeur minimale à 10h de vieillissement, pour ensuite augmenter légèrement jusqu'à la fin du traitement. Ces variations peuvent être expliquées par le réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation, car il est connu que le vieillissement électrique entraîne l'augmentation ou la diminution du degré de réticulation et de la structure chimique dans les polymères [09].

Pour les variations en fonction de la fréquence, on remarque que cette propriété présente une allure décroissante avant et après vieillissement, cette diminution est causée par la facilité de diffusion de l'oxygène lors de la soumission à la contrainte électrique, ce qui implique une augmentation de la vitesse de l'oxydation, qui à son tour peut conduire à la mouillabilité du matériau [10,02].

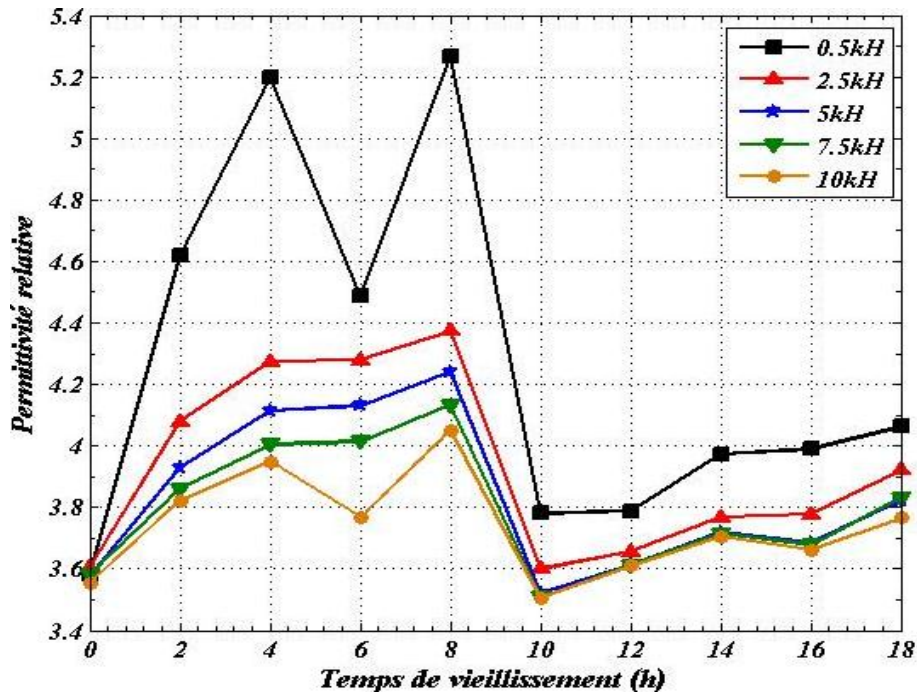


Fig III.3 : Variations de la permittivité relative en fonction de la variation du temps de vieillissement (vieillissement sous champ).

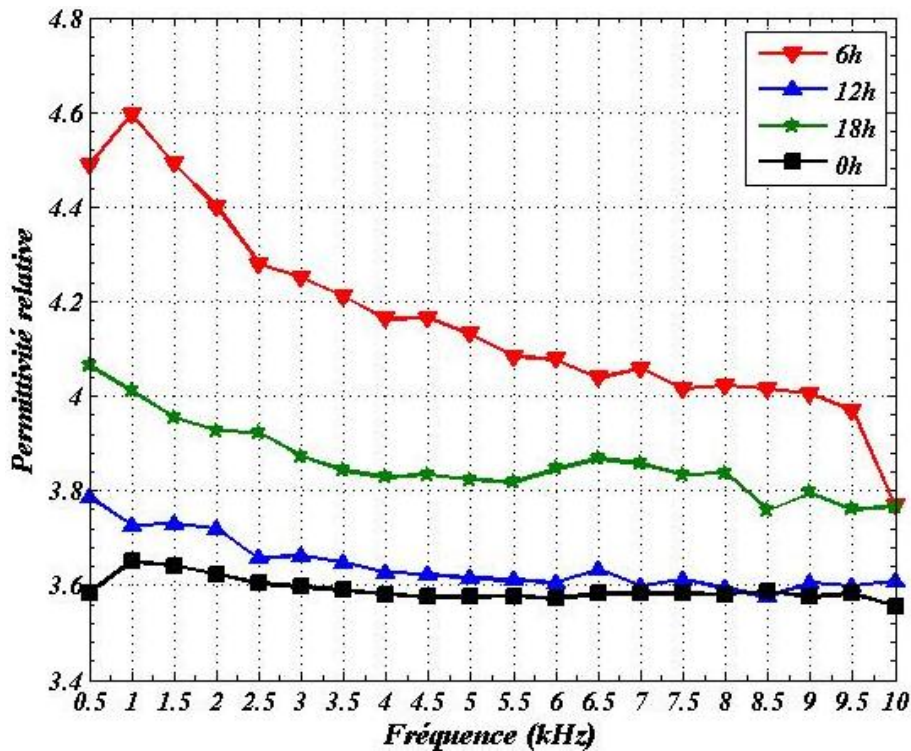


Fig III.4 : Variations de la permittivité relative en fonction de la variation de fréquence (vieillessement sous champ).

III.1.1.3. Indice de pertes diélectriques

Les figures (III.5) et (III.6) Nous illustrent respectivement les variations de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence.

Comme l'indice de pertes diélectriques est le produit de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques, alors il présente pratiquement presque la même allure de variation avec différentes amplitudes que ces derniers. L'utilisation de cette propriété présente l'avantage de réunir en un seul terme deux particularités du matériau, ainsi elle nous renseigne sur la puissance perdue dans le polymère.

Nous remarquons que tout comme dans la permittivité relative, l'indice de pertes diélectriques diminue proportionnellement avec l'augmentation du temps de vieillissement en ayant presque la même allure pour les différentes fréquences utilisées. Et comme il se voit sur la figure on aperçoit une augmentation de sa valeur dès les premières 2h de vieillissement jusqu'à 8h, après 8h on remarque une importante chute de la valeur de la constante qui atteint sa valeur minimale à 10h de vieillissement, pour ensuite prendre une certaine stabilité allant jusqu'à la fin de la contrainte. La croissance ou la décroissance correspondent à l'énergie perdue par effet joule dans le matériau [11,12,13].

L'indice de pertes diélectriques présente des diminutions avec l'augmentation de la fréquence, et prend différentes amplitudes selon le temps de vieillissement. On peut attribuer ce résultat au phénomène de relaxation dipolaire prenant naissance dans le matériau [14,15].

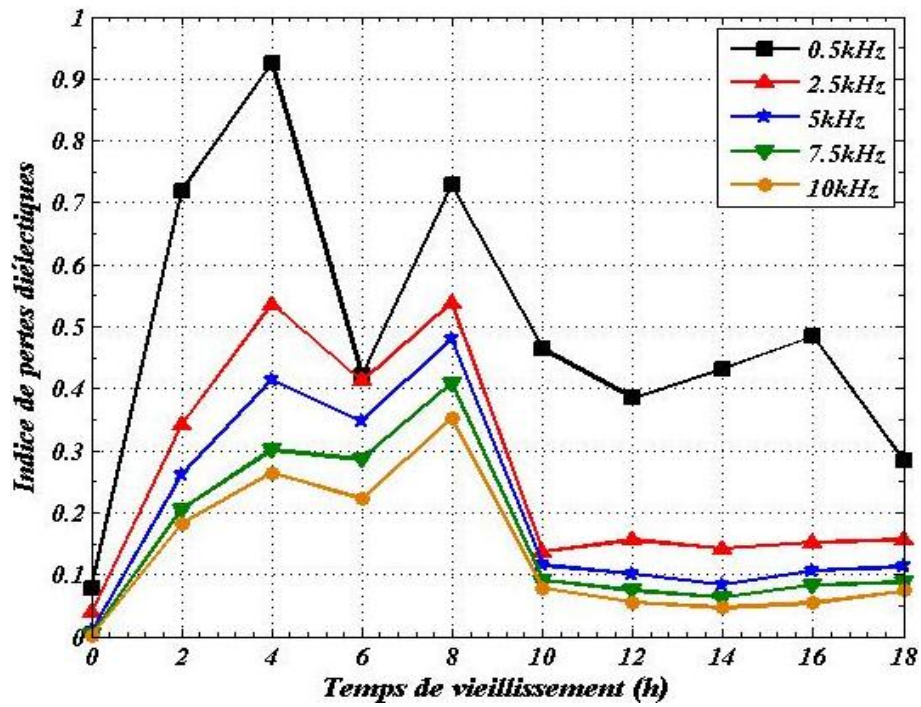


Fig III.5 : Variations de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la variation du temps de vieillissement (vieillessement sous champ).

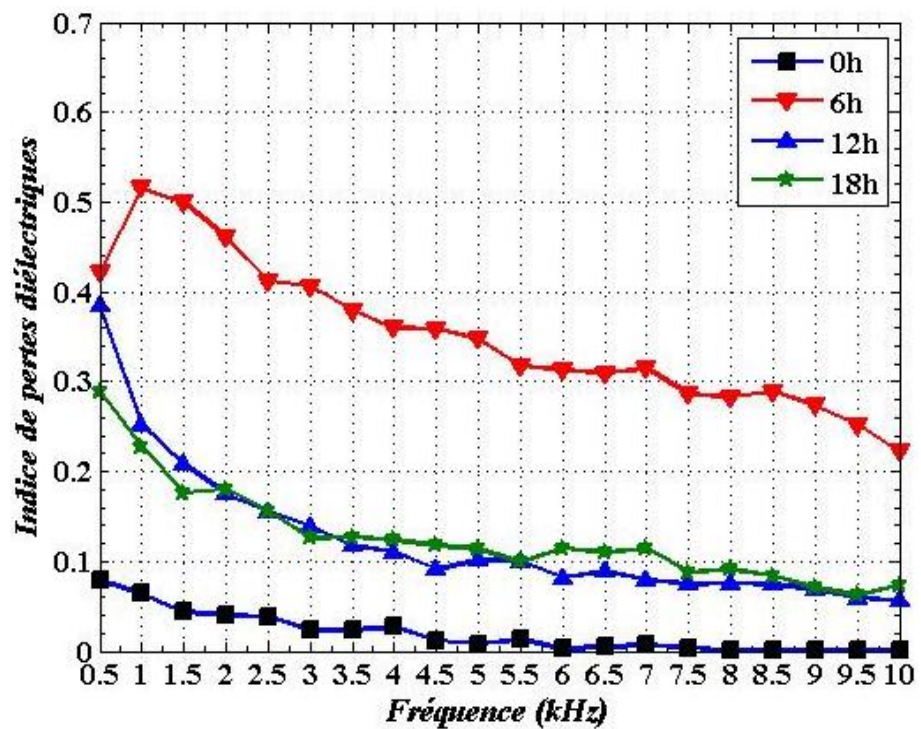


Fig III.6: Variations de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la variation de fréquence (vieillessement sous champ).

III.1.1.4. Résistivité Transversale

Nous présentons les résultats de la variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence respectivement sur les figures (III.7) et (III.8).

Nous constatons que la résistivité transversale présente des diminutions sous une allure décroissante en fonction du temps de vieillissement. Ces diminutions sont d'autant plus importantes que la fréquence augmente. D'une manière générale, elle varie de 19,86 et 06,39 Ohm.cm après 18h sous champ à 2.5kHz, et entre 09,52 et 02,63 Ohm.cm, 05,61 et 01,46 Ohm.cm, 03,81 et 0,96 Ohm.cm après 18h à 5kHz, 7,5kHz et 10kHz respectivement.

Pour les variations en fonction de la fréquence on constate que la résistivité transversale diminue aussi avec l'augmentation de la fréquence, les valeurs minimales de cette dernière sont celles enregistrées à l'état vierge et elles varient entre 11,9 et 0,09 Ohm.cm, puis elle augmente et atteint de plus importantes valeurs variant respectivement de 91,77 à 02,68 Ohm.cm, 101,9 à 0,78 Ohm.cm et 60,21 à 0,96 Ohm.cm à 10kHz après 6h, 12h et 18h.

La décroissance de la résistivité (augmentation de la conductivité) est due à la génération des porteurs de charges causées par la réaction de dégradation, et à l'augmentation de la mobilité de ces porteurs au cours du temps [16].

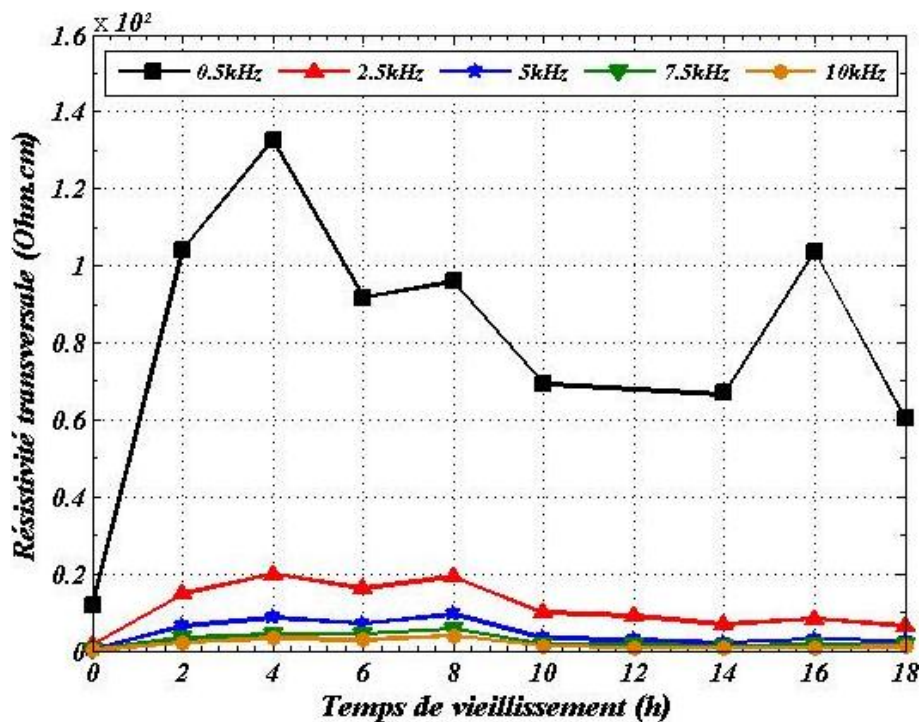


Fig III.7: Variations de la résistivité transversale en fonction de la variation du temps de vieillissement (vieillissement sous champ).

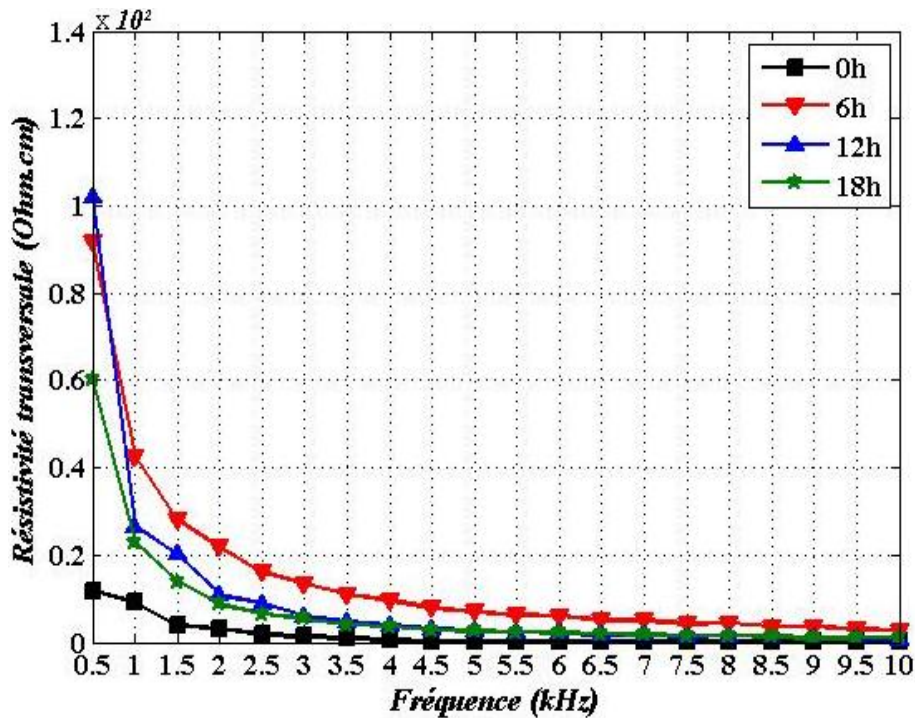


Fig III.8 : Variations de la résistivité transversale en fonction de la variation de fréquence (vieillissement sous champ).

III.1.2. Sous décharge électrique

La deuxième phase de notre caractérisation diélectrique concerne les variations des propriétés diélectriques de l'élastomère silicone après vieillissement sous décharge électrique en fonction du temps de vieillissement et de la fréquence.

III.1.2.1 Facteur de pertes diélectriques

Tout comme dans la première phase, le facteur de pertes diélectriques, la capacité du diélectrique et la résistance d'isolement du diélectrique sont mesurés à l'aide du LCR mètre (Fig II.7).

Les figures (III.9) et (III.10) nous illustrent respectivement les variations du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence.

Le facteur de pertes diélectriques présente des variations sous une allure croissante en fonction du temps de vieillissement, avec la présence de quelques pics de relaxation. Ceci est dû à la création de composés carbonylés formés suite au phénomène de l'oxydation [17].

Pour les variations en fonction de la fréquence, on a obtenu des courbes, de même allure, décroissantes au fur et à mesure que la fréquence augmente, cette diminution est due à l'atténuation du phénomène de la polarisation [07,08].

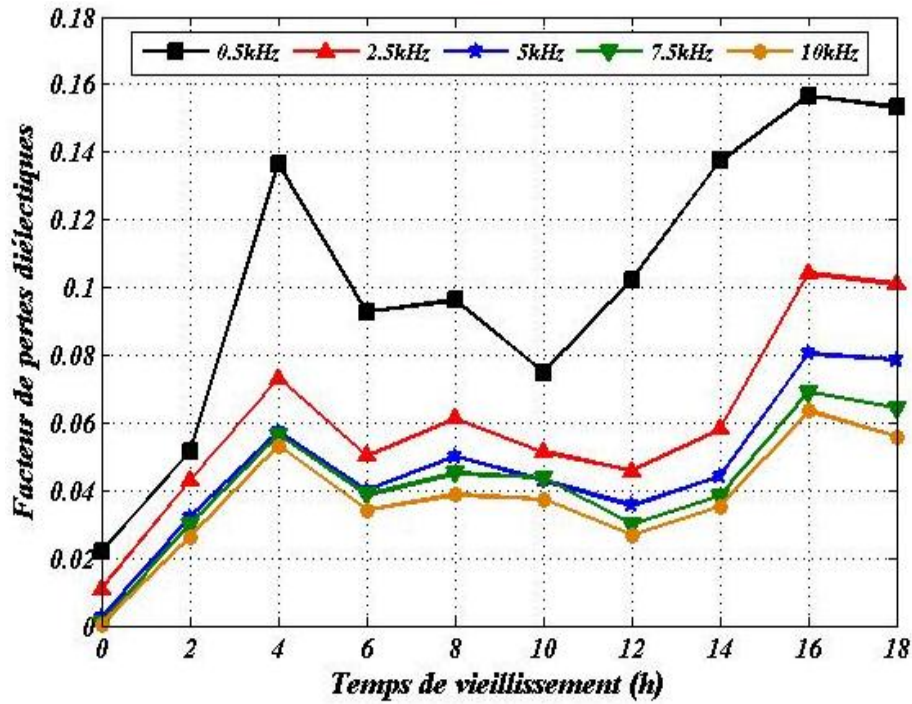


Fig III.9 : Variations du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement (vieillissement sous décharge).

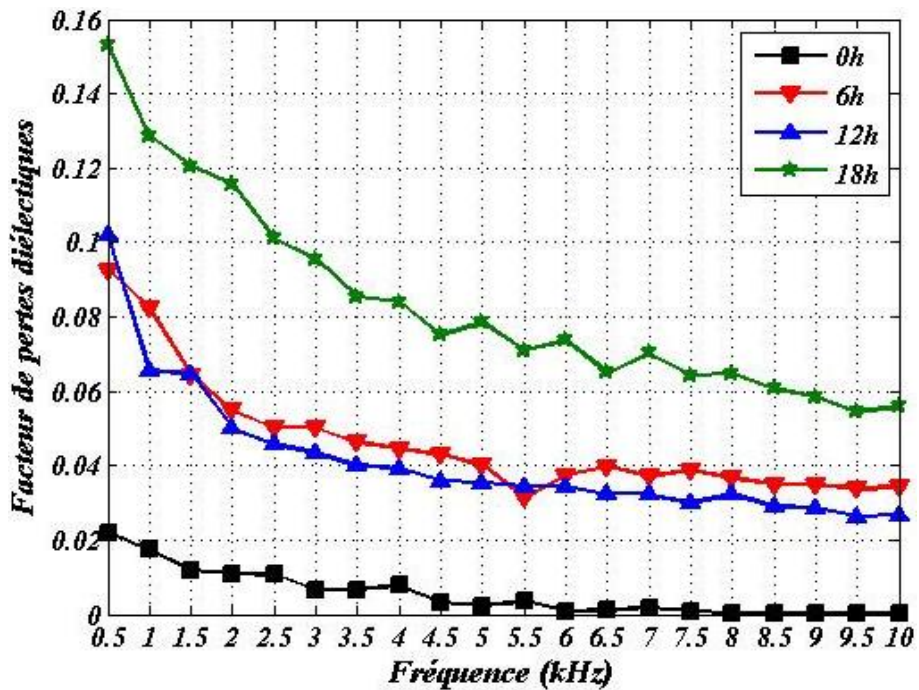


Fig III.10 : Variations du facteur de pertes diélectriques en fonction de la variation de fréquence (vieillissement sous décharge).

III.1.2.2. Permittivité relative

Les figures (III.11) et (III.12) nous illustrent respectivement les variations de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence.

Nous remarquons que la constante diélectrique augmente simultanément avec l'augmentation du temps de vieillissement en ayant la même allure pour les différentes fréquences utilisées. Son amplitude diminue avec l'augmentation de la fréquence. Ceci s'explique par l'augmentation des groupements polaires et à la formation de quelques défauts structuraux à la suite des scissions de chaînes [18,19].

On remarque que la constante diélectrique présente une allure décroissante en fonction de la variation de fréquence, cette dernière enregistre des amplitudes plus importantes pour des temps de vieillissement plus élevés. Cette décroissance peut être expliquée par le réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation [20].

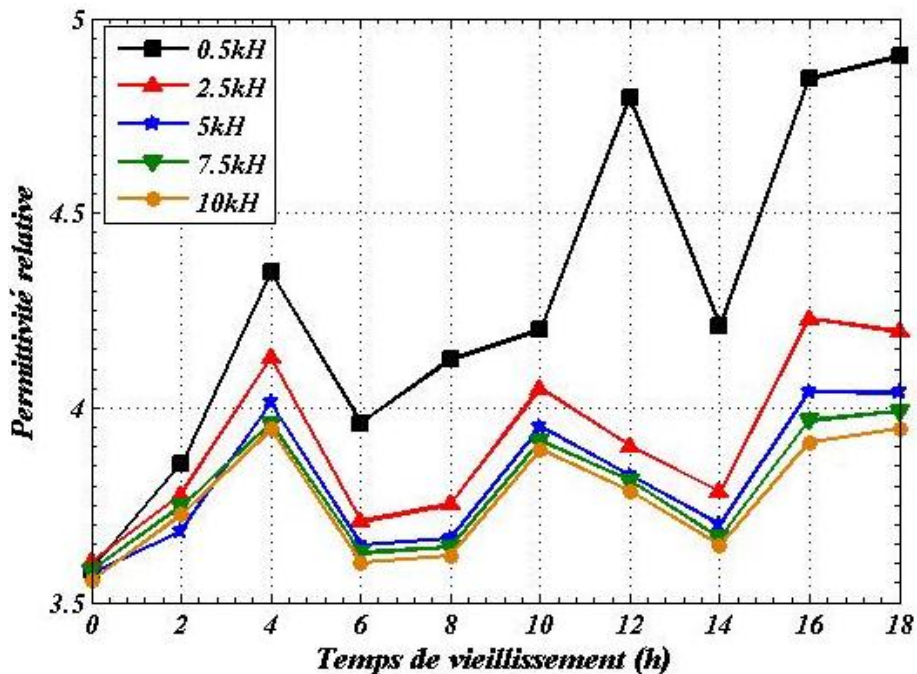


Fig III.11: Variations de la permittivité relative en fonction de la variation du temps de vieillissement (vieillissement sous décharge).

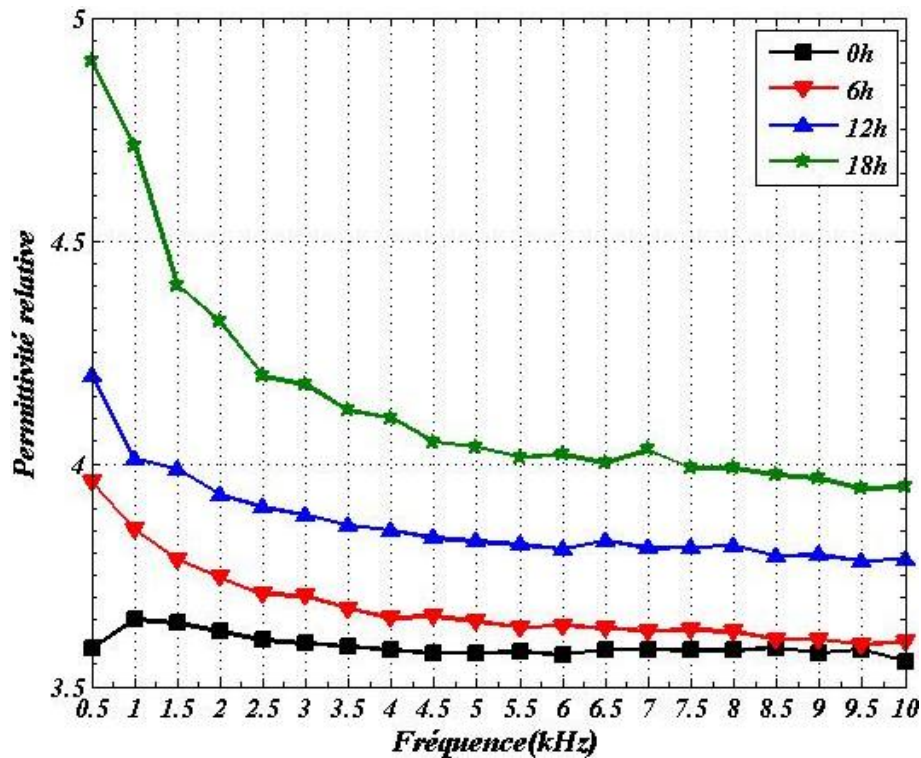


Fig III.12 : Variations de la permittivité relative en fonction de la variation de fréquence (vieillessement sous décharge).

III.1.2.3. Indice de pertes diélectriques

Les figures (III.13) et (III.14) Nous illustrent respectivement les variations de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence.

Nous remarquons que tout comme dans la permittivité relative, l'indice de pertes diélectriques varie en fonction du temps de vieillissement (croissance puis décroissance et croissance) en ayant presque la même allure avec différentes amplitudes pour les différentes fréquences utilisées. Et comme il se voit sur la figure on aperçoit une augmentation de sa valeur jusqu'à 4h, après 4h on remarque une chute de la valeur de cette dernière qui atteint ses valeurs minimales à 6h et 12h de vieillissement, pour ensuite augmenter jusqu'à la fin du vieillissement. L'indice de pertes diélectriques nous renseigne sur la puissance perdue dans le polymère, donc cette augmentation est synonyme de l'augmentation de la puissance perdue dans le matériau [21].

Tout comme dans la permittivité relative, pour les variations en fonction de la fréquence, la valeur de l'indice de pertes diélectriques diminue avec l'augmentation de la fréquence, comme il est remarquable que son amplitude augmente avec l'augmentation du temps de vieillissement.

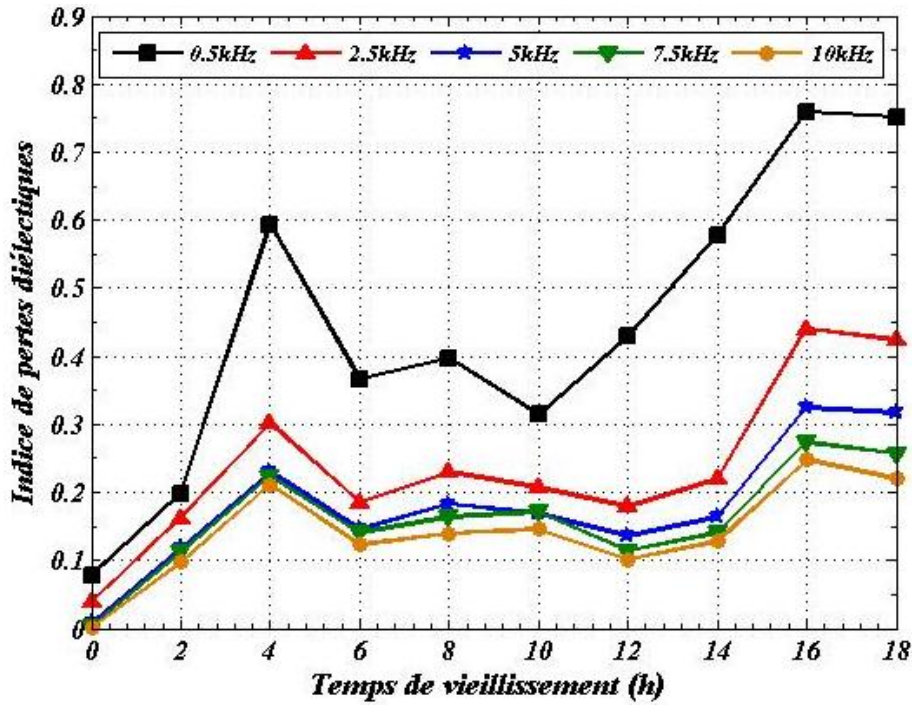


Fig III.13 : Variations de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la variation du temps de vieillissement (vieillissement sous décharge).

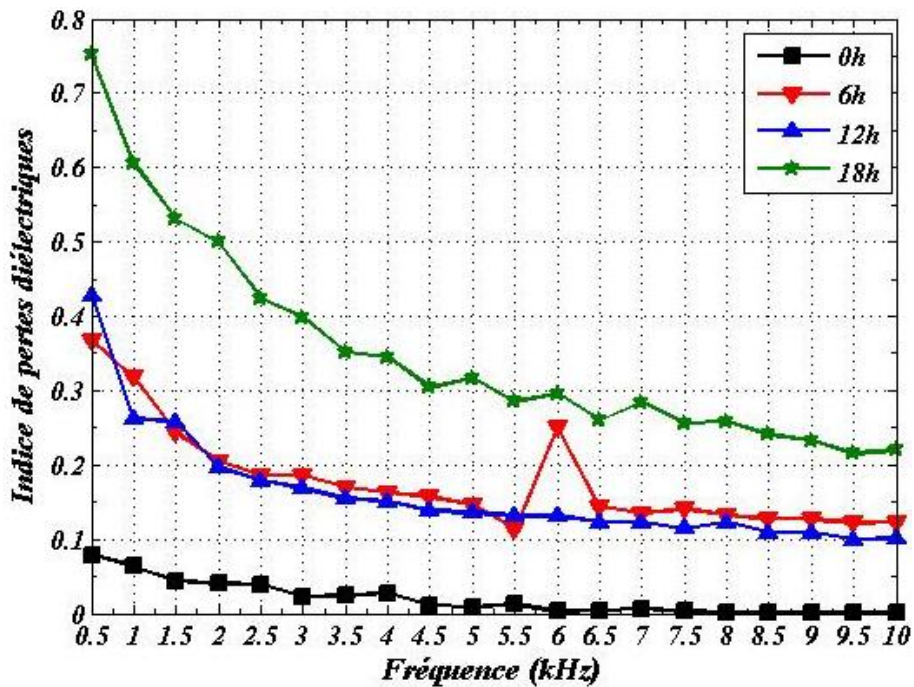


Fig III.14 : Variations de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la variation de la fréquence (vieillissement sous décharge).

III.1.2.4. Résistivité transversale

Les résultats de la variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence sont présentés respectivement sur les figures (III.15) et (III.16).

On constate que la résistivité transversale présente de légères croissances en fonction du temps de vieillissement. Ces croissances sont d'autant plus importantes que la fréquence augmente, des croissances qui sont pratiquement dues à la réticulation du matériau.

Pour les variations en fonction de la fréquence on remarque que la résistivité transversale présente une allure décroissante avant et après la mise sous décharge électrique avec des valeurs plus marquées avant le vieillissement. Cette diminution est attribuée à la disparition de la polarisation suite à l'accumulation des charges d'espace sur la surface.

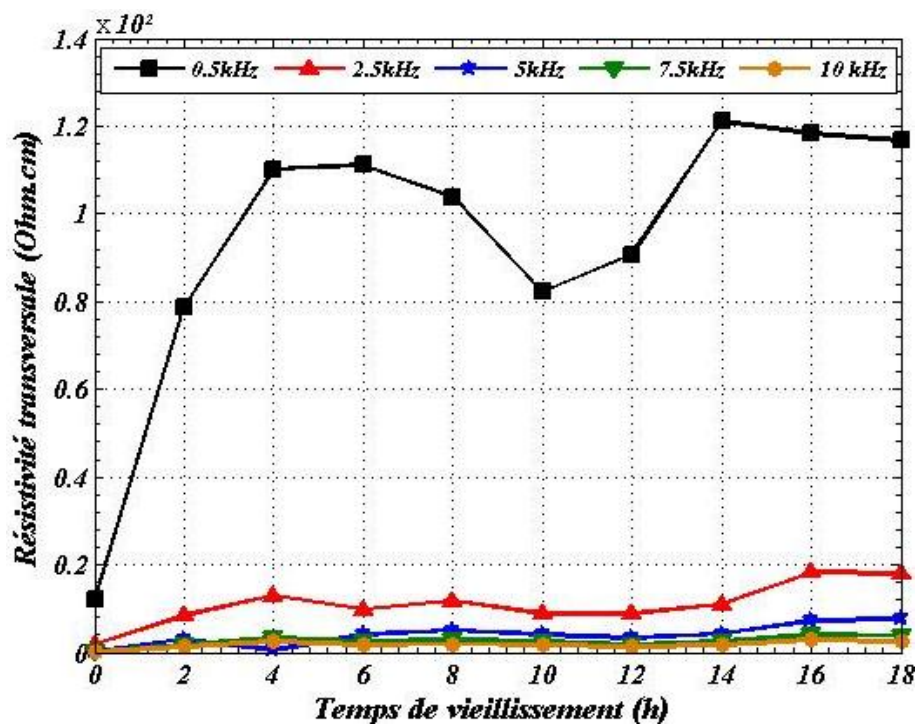


Fig III.15 : Variations de la résistivité transversale en fonction de la variation du temps de vieillissement (vieillissement sous décharge).

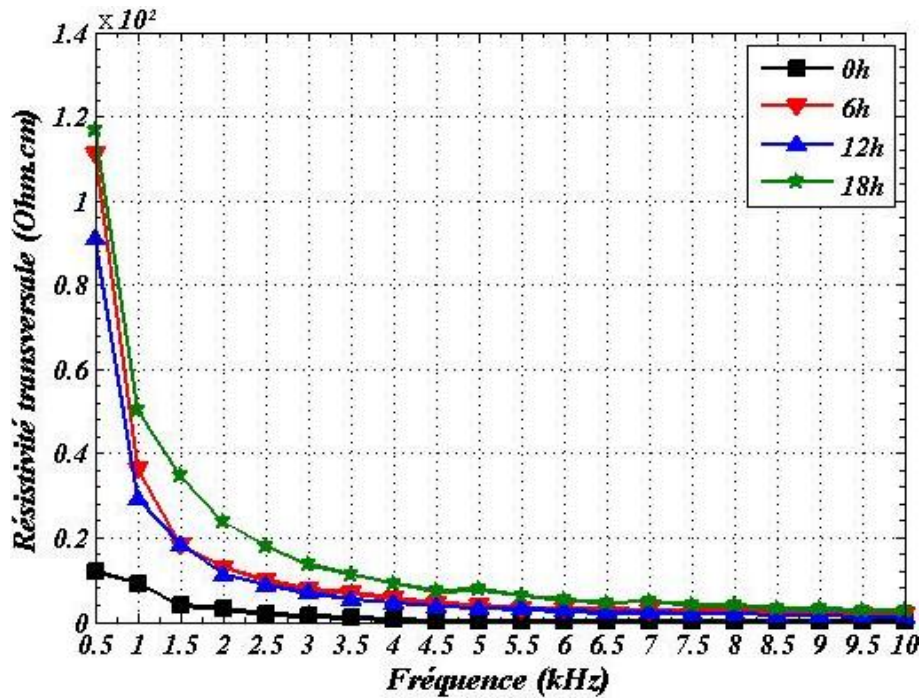


Fig III.16 : Variations de la résistivité transversale en fonction de la variation de fréquence (vieillessement sous décharge).

III.2. Caractérisations physique et physico-chimique

III.2.1. Evaluation de l'hydrophobicité

Les figures (III.17) et (III.18) nous montrent respectivement l'évolution de l'angle de contact et du travail d'adhésion (énergie) des échantillons de l'élastomère silicone en fonction du temps pour les deux types de vieillissements effectués.

La figure (III.17) nous montre qu'à l'état vierge les deux échantillons sont plus hydrophobes avec un angle de contact de 81° . Suite au vieillissement électrique nous remarquons que l'angle diminue lentement avec des valeurs un peu plus significatives pour l'échantillon vieilli sous champ. On remarque qu'après 12h de contrainte il y'a une diminution jusqu'à 68° sous champ et 69° sous décharge. Après cette durée l'angle commence à accroître progressivement et atteint 75° après 16h sous champ et après 14h sous décharge.

La diminution de l'angle de contact peut être attribuée aux changements subis par la surface au cours du vieillissement. En fait, des études antérieures ont montré que la mouillabilité est régie par deux facteurs: l'un est le facteur chimique de la surface solide et du liquide; l'autre est le facteur géométrique des surfaces solides [22]. Heger et *al.* [23] ont attribué la perte d'hydrophobicité de l'EPDM au cours du vieillissement électrique à la perte des groupes méthyles. Venkatesulu et Thomas [24] ont montré que l'augmentation de l'hydrophilie du caoutchouc de silicone soumis à la décharge couronne est due aux changements chimiques de la surface, comprenant l'oxydation et la formation de groupes hydroxyles. D'autres part, Vas et Thomas [25] ont attribué la diminution de l'angle de contact du caoutchouc de silicone au remplacement des groupes non polaires -CH par les groupes polaires -OH.

De la figure (III.18) on note que le travail d'adhésion présente une allure croissante en fonction du temps, il augmente de 84,19 mJ/mm² à l'état vierge jusqu'à 96,5 mJ/mm² sous décharge et jusqu'à 91,64 mJ/mm² sous champ.

Nous constatons que le temps de traitement modifie les propriétés d'adhérence. La diminution de l'angle de contact implique l'augmentation de $\cos \theta$, donc de l'énergie de l'adhésion. Le travail de l'équipe Zisman [26,27] a montré que l'angle de contact d'un liquide sur un solide est influencé par la composition chimique de la surface. L'oxydation de la surface des échantillons augmente la composante dipolaire des forces d'adhésion, ce qui implique l'augmentation de W_{SL} .

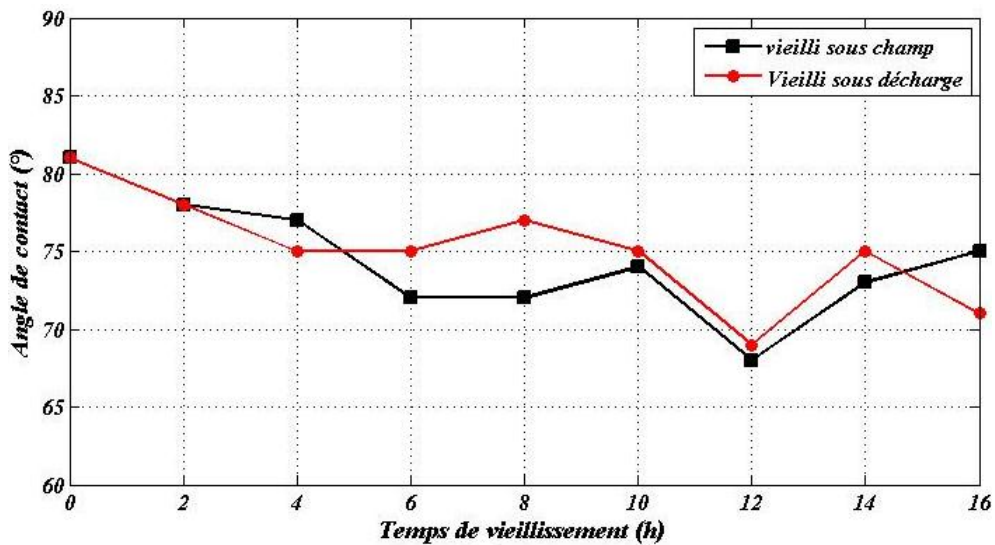


Fig III.17 : Variations de l'angle de contact en fonction du temps de vieillissement.

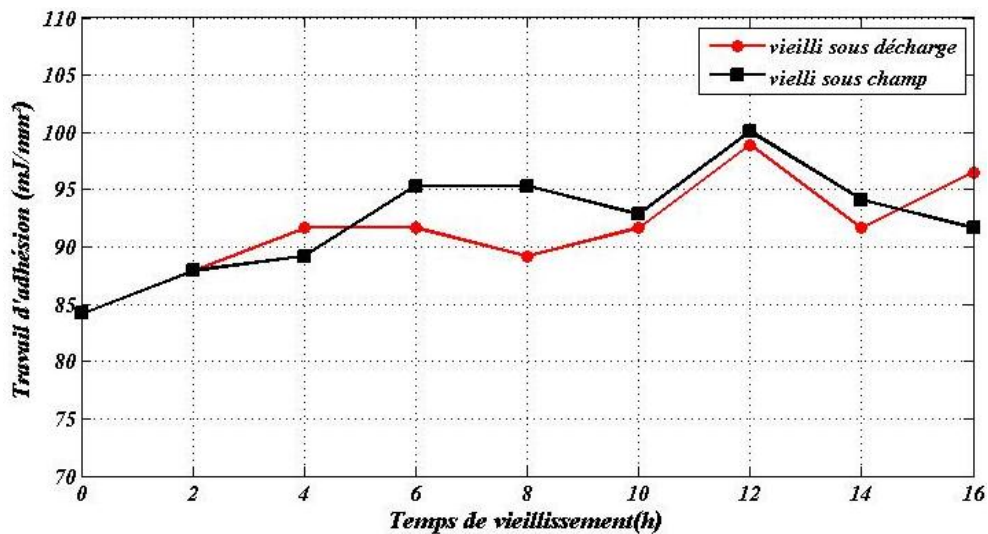


Fig III.18 : Variations du travail d'adhésion de l'eau en fonction du temps de vieillissement.

III.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour l'analyse de la surface, et afin de comprendre et d'identifier l'origine et les changements des propriétés électriques et physico-chimiques du matériau soumis aux contraintes électriques, on a opté pour l'utilisation du microscope électronique à balayage qui est un dispositif de microscopie électronique pour l'observation des surfaces.

La figure (III.19) montre avec un agrandissement de 500x les micrographies d'un échantillon vierge (a), et des échantillons soumis pendant 18h à 14kv sous champ électrique (b) et sous décharge électrique (c). L'échantillon vierge présente une surface lisse et homogène exempté de toute dégradation, tandis que les échantillons soumis aux contraintes électriques présentent bel et bien des zones ayant subi des dégradations qui semblent affecter plus grièvement l'échantillon soumis à la décharge car sa surface est plus atteinte. On remarque l'apparition de surfaces rugueuses et de fissures ce qui confirme l'impact du vieillissement sur la morphologie du polymère et sur sa structure chimique.

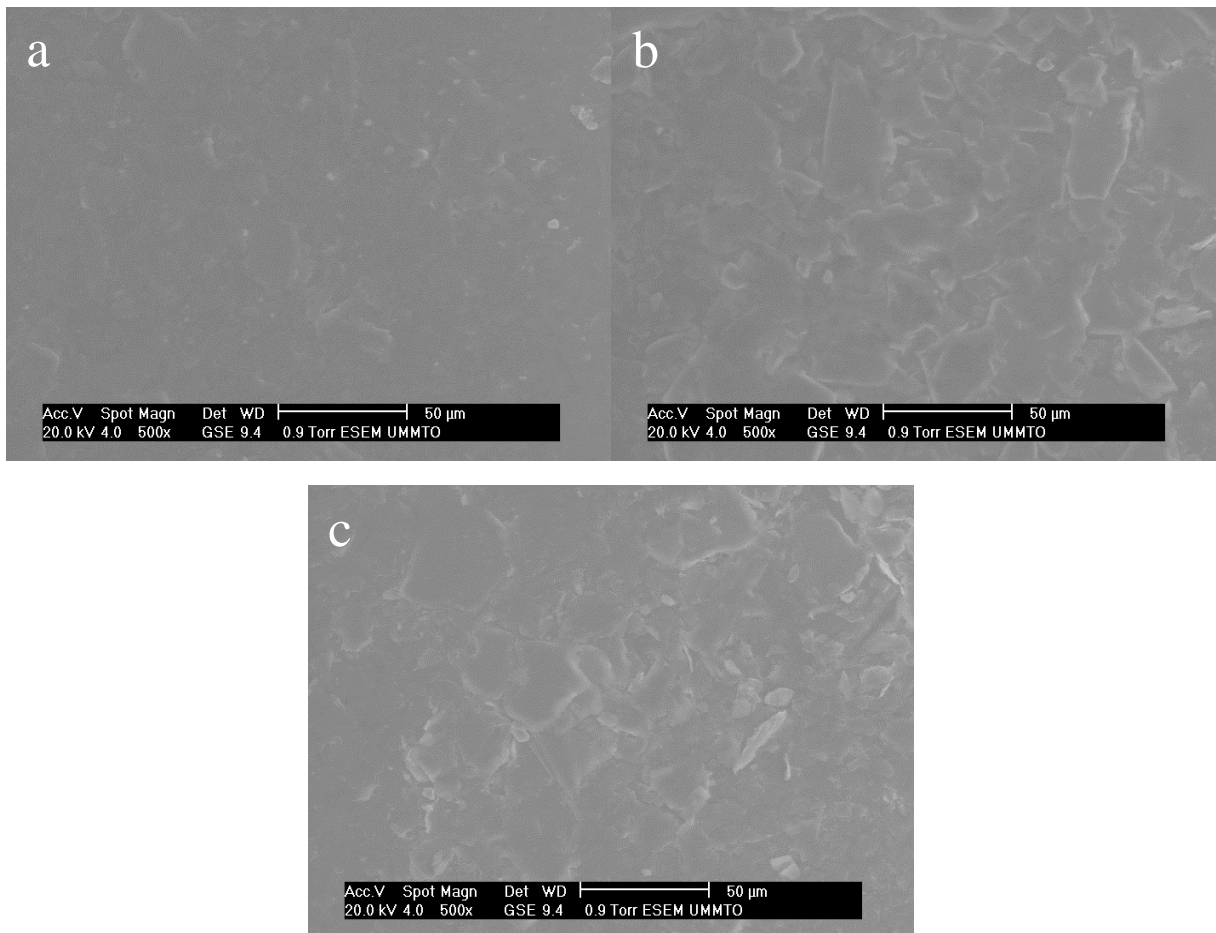


Fig III.19 : Micrographies de l'élastomère silicone, (a) : vierge, (b) : vieilli sous champ, (c) : vieilli sous décharge.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets du vieillissement électrique sur un élastomère silicone et on a mis en évidence les phénomènes de dégradation suites à des contraintes sous champ et sous décharge couronne en fonction du temps et de la fréquence.

On s'est focalisé sur le comportement diélectrique du matériau, avec le suivi de l'évolution des différentes propriétés diélectriques pendant toute la durée du traitement pour les deux cas de vieillissement, et on a fini par constater que ces dernières présentent bien des changements comparé à leur état initial (vierge), et c'est à partir de ce changement qu'on a pu conclure l'influence des contraintes électriques sur les propriétés diélectriques de l'élastomère silicone.

La mesure de l'angle de contact et le calcul du travail d'adhésion nous ont permis de connaître le degré d'hydrophobicité du matériau après avoir été soumis sous champ et sous décharge électrique. L'hydrophobicité diminue avec l'augmentation de la durée du vieillissement, d'où on peut conclure que le changement d'état de la surface du polymère a influencé sur l'angle de contact et le travail d'adhésion.

La détérioration de l'état de surface du polymère étudié a été mise en évidence par la technique d'analyse MEB. Les micrographies obtenues confirment bien que la surface du silicone a subi des dégradations à la fin des contraintes, car il y'a eu apparition de surfaces rugueuses et de fissures dont la présence n'a pas été marqué à l'état vierge.

Bibliographie du chapitre III

- [1] G. Zhang, W Zhao, Y. Sun and Z. Yan, “Surface discharge phenomena of silicon in atmospheric air” Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2003.
- [2] M.A. Handala, O. Lamrous, Surface degradation of styrene acrylonitrile exposed to corona discharge, *European Transactions on Electrical Power*, Vol. 18, No. 5, pp.494-505, July 2008.
- [3] E.H. Belhitech, “Etude de la dégradation d’un solide isolant soumis aux décharges électriques de surface”, p.49, UMMTO 2012.
- [4] Y. Yang, D. Yin, R. Xiong, J. Shi, F. Tian, X. Wang, Q. Lei, *FTIR and dielectric studies of electrical aging in polyimide under AC voltage*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, No. 2, pp. 574-581, April 2012.
- [5] J. Verdu, “Vieillissement des plastiques”, AFNOR Technique, Edition Eyroles, Paris 1984.
- [6] A.Motori, G.C. Montanari, S. Gubanski, “Low-Frequency dielectric properties for diagnosis of aging in polymeric cables”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pp. 1715-1724, 1996.
- [7] F. Kremer, A. Schönhals, “Broadband dielectric spectroscopy”, Springer Company, Berlin, Germany, 2003.
- [8] A. Hedir, M. Moudoud. M. A. Handala, F. Bellabas, *Effet du champ électrique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l’isolation des câbles de haute tension*, 10^{ème} Conférence de la Société Française d’Electrostatique (SFE), 29-31 Aout 2016, Poitiers-France.
- [9] M. Katz, R.J. Theis, *New high temperature polyimide insulation for partial discharge resistance in harsh environments*, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol.13, No. 4, pp. 24-30, 1997.
- [10] M. Reuter, E. Gockenbach, H. Borsi, “Dielectric spectroscopy of multistress aged XLPE-cable insulation for examination of synergic effects”, IEEE, Proceeding of International

Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 277-280, Kitakyushu, Japan, June 5-9 2005.

[11] B.X. Du, J. Li, *Electrical and mechanical ageing behaviors of used heat-shrinkable insulation tubes*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, No. 4, pp. 1875-1881, August 2014.

[12] A. Hedir, M. Moudoud, *Effect of ultraviolet radiations on medium and high voltage cables insulation properties*, International Journal of Engineering and Technology, Vol. 8, No. 5, pp. 2308-2317, October-November 2016.

[13] M. Plopean, P.V. Notingher, C. Stancu, S. Grigorescu, *Electrical ageing of polyethylene power cables insulation subjected to an electric field in the presence of water*, The 7th International Conference on Advanced Topics and Electrical Engineering, 12-14 May 2011, Bucharest, Romania.

[14] E. Tuncer, S.M. Gubanski, *Electrical properties of filled silicone rubber*, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 12, No. 8, pp. 1873-1897, 2000.

[15] C. Yuan, C. Xie, L. Li, X. Xu, S.M. Gubanski, Z. He, *Dielectric response characterization of in-service aged sheds (U) HVDC silicone rubber composite insulator*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 23, No. 3, pp. 1418-1426, June 2014.

[16] A. Motori, F. Sandrolini, G.C. Montanari, "Chemical, physical and microstructural properties of thermally aged XLPE cable models", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 764-768, Beijing, China, September 12-16 1988.

[17] L. Boukezzi, A. Boubakeur, S. Rondot, O. Jbara, C. Laurent, *Characterization tests and analysis of cross-linked polyethylene (XLPE) used in high voltage cables insulation under thermal constraint*, 2014 International Conference on Electrical and Technologies in Maghreb (CISTEM), 3-6 November 2014, Tunis, Tunisia.

[18] S. Raghu, K. Archana, C. Sharanappa, S. Ganesh, H. Devendrappa, *Electron beam and gamma ray irradiated polymer electrolyte films: Dielectric properties*, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 9, No. 2, pp. 117-124, April 2016.

[19] N.L. Singh, A. Qureshi, F. Singh, D.K. Avasthi, *Effect of swift heavy ion irradiation on dielectrics properties of polymer composite films*, Materials Science and Engineering: B, Vol. 137, No. 1-3, pp. 85-92, February 2007.

[21] M. Nedjar, "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de H.T", Thèse de Magister, U.T.O, Tizi-Ouzou, Décembre 1991.

[20] E. Belhiteche, M.A. Handala, N. Kireche, F. Zeboudj, H. Goudjil, « Caractérisation de polymères soumis à une décharge couronne », Laboratoire Haute Tension, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

[22] B.S. Hong, J.H. Han, S.T. Kim, Y.J. Cho, M.S. Park, T. Dolukhanyan, C. Sung. *Antireflective silica thin films with super water repellence via a solgel process*, Thin Solid Films, Vol. 351, pp. 274-279, 1999.

[23] G. Heger, H.J. Vermeulen, J.P. Holtzhausen, W. L. Vosloo, *A comparative study of insulator materials exposed to high voltage AC and DC surface discharges*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, pp. 513-518, Vol. 17, No. 2, April 2010.

[24] B. Venkatesulu, M.J. Thomas, *Corona aging Studies on Silicone Rubber Nanocomposites*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, No. 2, pp. 625-634, April 2010.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement électrique et physico-chimique d'un élastomère silicone utilisé dans une chaîne d'isolateurs. On a effectué une évaluation de ce comportement sous une tension alternative de 14kV avec une variation du temps de la mise sous contrainte (de 0h à 18h avec un pas de 2h) et de la fréquence. Dans une part, nous avons étudié les propriétés diélectriques, et dans une autre part analysé avec les différentes techniques physiques et physico-chimiques les dégradations subies par le polymère sous l'action des contraintes électriques.

Dans le premier chapitre nous avons fait un survol sur les polymères, on a défini ce qu'un polymère, donné leurs types de classification et les différentes propriétés qui les caractérisent. Ensuite on a parlé de l'utilisation des polymères comme isolateurs et accessoires pour câbles dans le transport de l'électricité. Pour clore le chapitre on a abordé le phénomène de vieillissement des isolants électriques, partie dans laquelle on a évoqué les différents phénomènes ayant lieu lorsqu'un isolant est soumis à des contraintes électriques, à savoir les mécanismes de dégradation, la rupture, l'apparition des arborescences, les charges d'espace, la polarisation et l'érosion.

Dans le second chapitre on a présenté les silicones et les élastomères silicones en citant leurs utilisations dans l'isolation électrique. Puis on a donné la fiche technique détaillé de l'élastomère silicone étudié, cette dernière est fournie par la société Good Fellow qui en est le fabricant, elle contient une description générale du matériau et nous informe de ses différentes caractéristiques. On a terminé le chapitre par la présentation des éprouvettes utilisées durant nos essais, du dispositif expérimental utilisé, ensuite on a détaillé sur les deux types de vieillissement électrique (sous champ et sous décharge) réalisés (au laboratoire de Haute Tension du département d'électrotechnique, UMMTO). Pour finir le chapitre on a cité les

techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation électrique et physico-chimique de l'élastomère silicone étudié.

Enfin le troisième et dernier chapitre. Cette partie est consacrée à la présentation et la discussion des résultats relatifs au comportement électrique et physico-chimique de l'élastomère silicone. Les résultats de la variation des propriétés diélectriques ont démontrés que le matériau a bel et bien été affecté par les contraintes électriques auxquelles il était soumis, car on a bien noté que les propriétés diélectriques présentent des changements en fonction du temps de vieillissement et de la fréquence, ces changements sont probablement dus à l'effet de polarisation, les changements de la structure chimique dans le polymère, le degré de réticulation et l'oxydation dans le matériau. Par la mesure de l'angle de contact et le calcul du travail d'adhésion on a pu constater que la surface de l'élastomère est touchée car on a enregistré des diminutions de l'angle de contact et des augmentations du travail d'adhésion au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente, et on a aussi conclu que le temps de traitement agit aussi sur les propriétés d'adhérence. L'analyse MEB nous a démontré que la surface du polymère s'est détériorée, on a pu constater que le vieillissement sous décharge a affecté le plus la surface du matériau comparé à l'échantillon vierge et à celui qui a vieilli sous champ, car on a observé une surface rugueuse avec des fissures sur l'échantillon soumis aux décharges contrairement aux autres échantillons qui n'ont pas présenté ce type de dégradations, d'où on a pu constater que le vieillissement sous décharge agit sur la surface du matériau et que le vieillissement sous champs agit sur son volume.