



HAL
open science

INFLUENCE DE LA STRUCTURE ET DE LA MORPHOLOGIE DU POLYMERE SUR LE DEVELOPPEMENT ET LA PROPAGATION DES ARBORESCENCES D'EAU

Vohangivola Raharimalala

► **To cite this version:**

Vohangivola Raharimalala. INFLUENCE DE LA STRUCTURE ET DE LA MORPHOLOGIE DU POLYMERE SUR LE DEVELOPPEMENT ET LA PROPAGATION DES ARBORESCENCES D'EAU . Energie électrique. Institut National Polytechnique Grenoble (INPG), 1987. Français. <NNT : >. <tel-01619337>

HAL Id: tel-01619337

<https://hal.science/tel-01619337v1>

Submitted on 19 Oct 2017

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

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



HAL Authorization

THESE

présentée par

RAHARIMALALA Vohangivola

pour obtenir le titre de DOCTEUR

de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Spécialité : GENIE ELECTRIQUE)

=====

**INFLUENCE DE LA STRUCTURE ET DE
LA MORPHOLOGIE DU POLYMERE SUR
LE DEVELOPPEMENT ET LA PROPAGATION
DES ARBORESCENCES D'EAU**

=====

Soutenue le : 19 Juin 1987

devant la composition d'examen :

Président	N. FELICI
Examineurs	H. AUCLAIR
	J.J. DE BELLET
	J.C. FILIPPINI
	Y. POGGI
	F. RIETSCH

Thèse préparée au sein du Laboratoire
d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques
(C.N.R.S.)

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
 <u>CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE</u>	
I - <u>GENERALITES SUR LES ARBORESCENCES D'EAU</u>	6
I - 1 Types d'arborescences d'eau	8
I - 2 Etapes d'évolution des arborescences d'eau	10
a) Amorçage ou incubation	10
b) Propagation	10
c) Evolution vers le claquage	10
I - 3 Méthodes d'investigation	11
1 - 3 - 1 Expérimentation sur câble	11
1 - 3 - 2 Modèles de Laboratoire	12
1 - Modèle à champ uniforme	12
2 - Modèle à champ divergent	12
I - 4 Mécanismes de propagation des arborescences d'eau proposés	13
I - 5 Hypothèse électromécanique émise au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques .	
I - 5 - 1 Principe de l'hypothèse	16
I - 5 - 2 Travaux expérimentaux à l'appui de l'hypothèse	18

TABLE DES MATIERES (suite)

	Pages
I - 6 Généralités sur la structure et la morphologie des polymères	20
I - 6 - 1 Structure macromoléculaire	20
A - Chaînes macromoléculaires	20
A - 1 Système en réseau ou réticulé	22
A - 2 Enchaînement des motifs monomères	22
A - 3 Configuration de la chaîne : tacticité	24
A - 4 Masse moléculaire d'un polymère	25
I - 6 - 2 Morphologie des polymères	27
A - Polymères amorphes ou vitreux	27
B - Polymères semi-cristallins	28
B - 1 Morphologie des polymères semi-cristallins	28
B - 1 - 1 Lamelles cristallines	28
B - 1 - 2 Sphérolites	28
B - 1 - 3 Molécules de liaison	30
B - 1 - 4 Taux de cristallinité	30

TABLE DES MATIERES (suite)

	Pages
B - 1 - 5 Evolution de la morphologie sous l'effet du traitement thermique	30
a) Traitement de recuit	33
b) Traitement de trempe	33
I - 7 Revue des travaux effectués sur les corrélations entre la structure, la morphologie, les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères	34
A - Influence de la structure cristalline	34
B - Influence du recuit sur le phénomène d'arborescence d'eau	35
C - Influence de la nature des polymères sur les arborescences d'eau	37
D - Influence de la nature des polymères sur la fissuration en fatigue	38
E - Influence de la masse moléculaire sur la fissuration en fatigue	38
F - Morphologie des polymères et fissuration mécanique	39
G - Conclusion	40

TABLE DES MATIERES (suite)

	Pages
II - 2 - 2 - 2 Moulage par	
compression	55
A - Description du	
moule	55
B - Mode opératoire	
du moulage	55
C - Difficultés	
rencontrées	57
II - 3 Contrôle et tri des échantillons	58
II - 4 Préparation des échantillons	59
II - 4 - 1 Recuit	59
A - Etude de l'influence du recuit	
sur la propagation des	
arborescences d'eau dans le but	
de minimiser les contraintes	
résiduelles	59
B - Minimisation de l'influence des	
contraintes mécaniques	
résiduelles	61
C - Variation de la morphologie des	
échantillons de Polybutène 1 ...	61
II - 4 - 2 Cas des matériaux réticulés	65
II - 4 - 3 Remplissage de l'aiguille d'eau avec	
la solution de NaCl	65

TABLE DES MATIERES (suite)

	Pages
II - 5 Dispositifs expérimentaux	66
II - 5 - 1 Dispositifs de visualisation et de mesure de la longueur des arborescences d'eau	66
II - 5 - 2 Montage électrique	68
II - 5 - 3 Cellules d'essai	68
II - 5 - 4 Dispositif de mesure automatique ...	70
II - 5 - 5 Dispositif de recuit	72
II - 5 - 6 Caractérisation des échantillons ...	72
II - 5 - 7 Dispositif d'observation de la morphologie du polymère et de la structure des arborescences d'eau ..	72
II - 6 Conditions expérimentales pour les essais électriques	73
II - 7 Caractérisation des courbes de propagation des arborescences d'eau	74
II - 8 Conditions expérimentales pour l'essai de fissuration mécanique en régime de fatigue et sous environnement	77

TABLE DES MATIERES (suite)

Pages

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III - 1	Influence du recuit sur la propagation des arborescences d'eau	79
A -	Action du recuit sur les contraintes résiduelles	79
B -	Action des conditions de recuit sur la propagation des arborescences d'eau	82
C -	Conclusion	83
III - 2	Influence de la masse moléculaire du polymère	89
III - 2 - 1	Matériaux utilisés	89
III - 2 - 2	Contrôle des paramètres morphologiques	90
III - 2 - 3	Résultats	91
III - 3	Influence de la réticulation du polymère	101
III - 4	Influence de la nature des polymères	104
A -	Etude de la cinétique de propagation des arborescences d'eau	104
B -	Observation de l'aspect macroscopique des arborescences d'eau	110

TABLE DES MATIERES (suite)

Pages

III - 5	Influence de la taille des sphérolites sur la cinétique de propagation et la structure des arborescences d'eau	120
A -	Différentes morphologies obtenues lors des traitements thermiques	120
B -	Cinétique de propagation des arborescences d'eau	123
C -	Aspect des arborescences d'eau dans les échantillons à différentes morphologies	123
D -	Localisation de l'endommagement dans la morphologie des polymères	127

TABLE DES MATIERES (suite)

Pages

CHAPITRE IV - INTERPRETATION ET DISCUSSION

IV - 1	Modèle de propagation des arborescences d'eau en relation avec le mécanisme de la rupture ...	133
A -	Modèle de craquelure	133
B -	Adaptation du modèle aux arborescences d'eau	133
IV - 2	Localisation des arborescences d'eau par rapport au sphérolite. Rôle des phases amorphes et cristallines	139
a)	Localisation des craquelures dans les polymères semi-cristallins en mécanique de la rupture	139
b)	Localisation des arborescences d'eau	139
c)	Rôle de la taille des sphérolites	147
d)	Rôles comparés des zones amorphes et des zones cristallines	149
e)	Conclusion	150
IV - 3	Corrélations entre les propriétés mécaniques d'un polymère et sa résistance à la propagation des arborescences d'eau	152
IV - 3 - 1	Effet de recuit	152
IV - 3 - 2	Effet de la masse moléculaire	153

TABLE DES MATIERES (suite)

	Pages
IV - 3 - 3 Influence de la nature des polymères	
A - Polymères de motifs de base différents	144
B - Amélioration des propriétés mécaniques du matériau	155
C - Effet de la réticulation	156
IV - 4 Conclusion générale	158
Bibliographie.....	162

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : Daniel BLOCH

Année universitaire 1985-1986

Vice-Présidents: B. BAUDELET
R. CARRE
H. CHERADAME
J.M. PIERRARD

Professeurs des Universités

BARIBAUD	Michel	ENSERG	JOUBERT	Jean-Claude	ENSIEG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
BAUDELET	Bernard	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
BEAUFILS	Jean-Claude	ENSEEG	LESIEUR	Marcel	ENSHG
BESSON	Jean	ENSEEG	LESPINARD	Georges	ENSHG
BLIMAN	Samuel	ENSERG	LONGEQUEUE	Jean-Pierre	ENSIEG
BLOCH	Daniel	ENSIEG	LOUCHET	François	ENSEEG
BOIS	Philippe	ENSHG	MASSELOT	Christian	ENSIEG
BONNETAIN	Lucien	ENSEEG	MAZARE	Guy	ENSIMAG
BONNIER	Etienne	ENSEEG	MOREAU	René	ENSHG
BOLYARD	Maurice	ENSHG	MORET	Roger	ENSIEG
BRISSENEAU	Pierre	ENSIEG	MOSSIÈRE	Jacques	ENSIMAG
BRUNET	Yves	ENSIEG	OBLÉD	Charles	ENSHG
BUYLE-BODIN	Maurice	ENSERG	PARIAUD	Jean-Charles	ENSEEG
CAILLERIE	Denis	ENSHG	PAUTHENET	René	ENSIEG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	PERRET	René	ENSIEG
CHARTIER	Germain	ENSIEG	PERRET	Robert	ENSIEG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	PIAU	Jean-Michel	ENSHG
CHERADAME	Hervé	UERM CPP	POLOUJADOFF	Michel	ENSIEG
CHERUY	Arlette	ENSIEG	POUPOT	Christian	ENSERG
CHIAVERINA	Jean	UERM CPP	RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
COHEN	Joseph	ENSERG	RENAUD	Maurice	UERM CPP
COUMES	André	ENSERG	ROBERT	André	UERM CPP
DURAND	Francis	ENSEEG	ROBERT	François	ENSIMAG
DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
FONLUPT	Jean	ENSIMAG	SAUCIER	Gabrielle	ENSIMAG
FOULARD	Claude	ENSIEG	SCHLENKER	Claire	ENSIEG
GANDINI	Alessandro	UERM CPP	SCHLENKER	Michel	ENSIEG
GAUBERT	Claude	ENSIEG	SERMET	Pierre	ENSERG
GENTIL	Pierre	ENSERG	SILVY	Jacques	UERM CPP
GUERIN	Bernard	ENSERG	SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
GUYOT	Pierre	ENSEEG	SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG	TROMPETTE	Philippe	ENSHG
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG	VEILLON	Gerard	ENSIMAG

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis	CHATELIN	Françoise
---------	-------	----------	-----------

Chercheurs du C.N.R.S.

CARRE	René	Directeur de recherche	DAVID	René	Maître de recherche
CAILLET	Marcel	"	DEPORTES	Jacques	"
FRUCHART	Robert	"	DRIOLE	Jean	"
JORRAND	Philippe	"	EUSTATHOPOULOS	Nicolas	"
LANDAU	Ioan	"	GIVORD	Dominique	"
ALLIBERT	Colette	Maître de recherche	JOUD	Jean-Charles	"
ALLIBERT	Michel	"	KAMARINOS	Georges	"
ANSARA	Ibrahim	"	KLEITZ	Michel	"
ARMAND	Michel	"	LEJEUNE	Gérard	"
RINDER	Gilbert	"	MERMET	Jean	"
BONNET	Roland	"	MUNIER	Jacques	"
BORNARD	Guy	"	SENATEUR	Jean-Pierre	"
CALMET	Jacques	"	SUERY	Michel	"
			WACK	Bernard	"

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur : Monsieur M. MERMET
Directeur des Etudes et de la formation : Monsieur J. LEVASSEUR
Directeur des recherches : Monsieur J. LEVY
Secrétaire Général : Mademoiselle M. CLERGUE

Professeurs de 1ère Catégorie

COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

Professeurs de 2ème catégorie

HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

Directeur de recherche

LESBATS	Pierre	Métallurgie
---------	--------	-------------

Maîtres de recherche

BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAVOINE	Philippe	Géologie
FOURDEUX	Angeine	Métallurgie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche

DRIVER	Julian	Métallurgie
GUILHOT	Bernard	Chimie
THOMAS	Gérard	Chimie

Professeur à l'UER de Sciences de Saint-Etienne

VERGNAUD	Jean-Maurice	Chimie des Matériaux & chimie industrielle
----------	--------------	--

Personnalités agréées à titre permanent à diriger
des travaux de recherche (Decision du conseil scientifique)

E.N.S.E.E.G

BERNARD	Claude	FOSTER	Panayotis	RAVAINE	Denis
CAILLET	Marcel	GALERIE	Alain	SAINFORT	Paul
CHATILLON	Catherine	HAMMOU	Abdelkader	SARRAZIN	Pierre
CHATILLON	Christian	MALMEJAC	Yves	SIMON	Jean-Paul
COULON	Michel	MARTIN GARIN	Régina	TOUZAIN	Philippe
DIARD	Jean-Paul	NGUYEN TRUONG	Bernadette	URBAIN	Georges

E.N.S.E.R.G

BOREL	Joseph			DOLMAZON	Jean-Marc
CHOVET	Alain			HERAULT	Jeanny

E.N.S.I.E.G

BORNARD	Guy	KOFMAN	Walter	MAZUER	Jean
DESCHIZEAUX	Pierre	LEJEUNE	Gérard	PERARD	Jacques
GLANGEAUD	François			REINISCH	Raymond

E.N.S.H.G

ALEMANY	Antoine	DARVE	Félix	ROWE	Alain
BOIS	Daniel	MICHEL	Jean-Marie	VAUCLIN	Michel

E.N.S.I.M.A.G

BERT	Didier	COURTIN	Jacques	FONLUPT	Jean
CALMET	Jacques	COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
		DELLA DORA	Jean		

U.E.R.M.C.P.P

CHARUEL	Robert
---------	--------

C.E.N.G

CADET	Jean	JOUVE	Hubert	PERROUD	Paul
COEURE	Philippe	NICOLAU	Yvan	PEUZIN	Jean-Claude
DELHAYE	Jean-Marc	NIFENECKER	Hervé	TAIEB	Maurice
DUPUY	Michel			VINCENDON	Marc

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T

DEMOULIN	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL	Gérard
DEVINE				PAULEAU	Yves

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Électrostatique et de Matériaux Diélectriques du C.N.R.S. à Grenoble.

Je remercie vivement Monsieur P. ATTEN, Directeur du Laboratoire jusqu'à l'année 1987, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de ce Laboratoire.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur N. FELICI, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le Jury de cette Thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Y. POGGI, Maître de Conférence à l'U.S.T.M.G., qui a assuré la direction de ce travail, je le prie de trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude pour les conseils qu'il n'a cessé de m'apporter.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Monsieur J.C. FILIPPINI, Directeur de Recherche du C.N.R.S., dont l'aide et le conseil m'ont été précieux.

Je remercie également Monsieur J.J. De BELLET, "Senior Engineer Project" de la Société B.P. CHEMICALS, pour les discussions enrichissantes que nous avons eu sur le sujet, ainsi que pour le soutien financier apporté, sans lequel la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible.

Que Monsieur F. RIETSCH, Professeur à l'Université de Lille et Monsieur H. AUCLAIR, Chef de Service Etude à la Société Cablière S.I.L.E.C. à Montereau, trouvent ici l'expression de mes remerciements, pour avoir accepté d'honorer de leur présence le Jury de cette Thèse.

C'est avec un grand plaisir que je remercie tous les Personnels du Laboratoire pour leur soutien moral et dont la collaboration a permis la réalisation de ce travail :

En particulier, Monsieur G. LAULIER, Ingénieur du C.N.R.S., pour l'aide constante qu'il m'a apportée.

Mon manuscrit a été dactylographié avec efficacité et rapidité par Madame P. FABIANO. Qu'elle trouve ici l'expression de ma très sincère reconnaissance.

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, les câbles haute tension de transport d'énergie à isolation au papier imprégné et à l'huile ont été progressivement remplacés par des câbles à isolation synthétique extrudée.

Les isolants synthétiques possèdent en effet d'excellentes propriétés diélectriques et présentent de nombreux avantages économiques et technico-économiques : bas prix, facilité de mise en oeuvre et de pose, absence de maintenance, résistance aux agressions chimiques et à l'humidité [1].

Actuellement, les isolants synthétiques les plus utilisés dans le monde sont le polyéthylène réticulé (P.R.), le polyéthylène basse densité (P.E.B.D.), l'E.P.R. (éthylène - propylène - rubber). L'utilisation du polyéthylène haute densité (P.E.H.D.) est également à mentionner. Les P.R. et l'E.P.R. acceptent des températures de service et de surcharge plus élevées que celles des P.E.H.D. et P.E.B.D. : 90°C et 100°C contre respectivement 80°C et 90°C pour le P.E.H.D. et 70°C et 80°C pour le P.E.B.D..

Lors de la fabrication des câbles par extrusion, des défauts tels que des microvides ou des impuretés macroscopiques peuvent apparaître au sein de l'isolation. A la pointe des défauts conducteurs, le champ électrique appliqué est fortement amplifié. Ainsi ces défauts peuvent être des sites privilégiés d'amorçage de dégradation dans le matériau.

De par leur forme, de telles dégradations sont appelées arborescences.

On distingue deux types d'arborescences selon la présence ou non d'humidité au sein de l'isolation :

- 1 - Les arborescences qui apparaissent dans l'isolation sèche sont appelées arborescences électriques. Elles entraînent le claquage à court terme du câble (quelques jours à quelques mois).
- 2 - Les arborescences d'eau : les câbles de transport d'énergie électrique à isolation synthétique extrudée peuvent contenir de l'eau qui se propage le long de leur âme.

Cette pénétration d'eau peut se faire lors de la fabrication du câble, à cause d'un capotage défectueux de ses extrémités lors du stockage, ou lors de la pose et de réparation en terrain humide [2]. L'eau peut aussi traverser la protection extérieure de l'isolant. La présence simultanée de l'eau et d'un champ électrique intense provoque l'apparition du deuxième type d'arborescence nommé arborescence électrochimique ou plus communément "arborescence d'eau". Cette dernière a en général un aspect touffu dans le (P.E.). Elle a tendance à suivre les lignes de force du champ électrique.

Les arborescences d'eau peuvent entraîner le claquage à long terme du câble après quelques années à quelques dizaines d'années de survies. Elles peuvent donner naissance à des arborescences électriques [3, 4] qui provoquent le claquage à plus court terme du câble. Afin d'essayer de remédier à un tel danger, le phénomène d'arborescence d'eau a donné lieu à de nombreuses études aux résultats souvent contradictoires.

Il faut cependant remarquer la complexité de telles recherches car la formation et la propagation des arborescences d'eau sont le résultat de l'interaction synergique de mécanismes physiques, chimiques, mécaniques et structuraux [5].

Aussi les modèles proposés ne pouvant à la fois tenir compte de tous ces paramètres ne donnent qu'une description partielle de ce phénomène de dégradation.

Au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques (L.E.M.D.) a été formulée en 1978 l'hypothèse électromécanique [6, 7], selon laquelle la formation et la propagation des arborescences d'eau constituent un endommagement mécanique du matériau sous l'action des contraintes cycliques d'origine électrique. Des études sur l'analogie entre la propagation des arborescences d'eau et la fissuration sous contrainte et sous environnement en régime de fatigue ont été alors entreprises [7, 8].

Plusieurs arguments issus des résultats expérimentaux faisant intervenir la géométrie du défaut, l'amplitude et la fréquence du champ électrique, ont montré la possibilité d'une telle analogie [8, 9].

D'autre part, en mécanique de la rupture, on sait que les paramètres structuraux et morphologiques ont une action directe sur la résistance mécanique du matériau [10 à 13].

Contrairement aux recherches en mécanique de la rupture, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence des paramètres structuraux et morphologiques sur le développement et la propagation des arborescences d'eau [14 à 23].

De plus, des claquages prématurés de câble, particulièrement aux U.S.A. ont soulevé un problème d'intérêt fondamental, celui de la recherche de corrélations entre les mécanismes de claquage des isolations et la morphologie des matériaux utilisés [14, 15, 16]. De telles études visent à améliorer les propriétés diélectriques des isolations en agissant sur leur structure et leur morphologie. Elles doivent conduire à l'élaboration de matériaux industriels plus performants.

Le champ d'investigation est très large car de telles propriétés dépendent dans le cas des polymères semi-cristallins, comme le P.E., de la cristallinité du produit, de la taille des entités cristallines le composant, de la distribution, de la phase cristalline et de la phase amorphe, de la masse moléculaire, de la conformation des chaînes macromoléculaires et de leur taux de branchement, etc ... [17]. L'interaction de ces

différents paramètres rend l'étude difficile car il est peu aisé d'en isoler un sans faire varier les autres.

Ainsi, ce travail sera consacré à l'étude de l'influence des paramètres de structure et de morphologie des polymères sur la cinétique de propagation de l'arborescence d'eau, sur sa structure et son développement. Ces études ont pour but immédiat d'avancer dans la compréhension de ce phénomène de dégradation.

Dans un avenir un peu plus lointain, nous espérons qu'elles permettront d'élaborer de matériaux nouveaux plus résistants aux arborescences d'eau.

Ce travail comporte quatre Chapitres. Le Chapitre I traite des généralités sur les arborescences d'eau, de la structure et de la morphologie des polymères ainsi que de la présentation du problème.

Dans le Chapitre II sont exposées les méthodes expérimentales et les caractéristiques des matériaux.

Le Chapitre III est réservé à l'exposé des résultats expérimentaux classés comme suit :

- 1 - Influence des paramètres liés directement à la structure du polymère tel que le recuit, la masse moléculaire, la nature des polymères.
- 2 - L'influence de la réticulation qui est un paramètre lié à la fois à la structure et à la morphologie, dans le cas des polyéthylènes réticulés.
- 3 - L'influence de la morphologie à savoir la taille des sphérolites et le taux de cristallinité.
- 4 - La comparaison entre la résistance aux arborescences d'eau et la résistance mécanique des matériaux.

Le dernier Chapitre IV est consacré à la discussion et à une tentative d'interprétation des résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

Ce Chapitre sera avant tout bibliographique.

Tout d'abord, nous y décrirons une arborescence d'eau et les différentes étapes conduisant au claquage des isolations dû à ce phénomène de dégradation. Nous passerons en revue les différents mécanismes pouvant intervenir dans leur propagation tout en insistant sur l'hypothèse électromécanique et les différents travaux expérimentaux à l'appui de l'hypothèse, une deuxième partie sera consacrée à des généralités sur la description de la structure et de la morphologie des polymères.

Enfin, pour mieux situer le problème, nous rappellerons et analyserons les travaux déjà effectués concernant la corrélation entre la structure et la morphologie des polymères avec : d'une part, les propriétés diélectriques du matériau relatives aux arborescences électriques et aux arborescences d'eau, d'autre part, les propriétés mécaniques de ces matériaux.

I - GENERALITES SUR LES ARBORESCENCES D'EAU

La Figure 1 donne la construction d'un câble de transport d'énergie à isolation synthétique. Du fait de leurs excellentes propriétés diélectriques, les polyoléfines et notamment le polyéthylène, ont été choisies pour de telles isolations.

En France, les câbles à isolation synthétique (P.E.B.D.) sont utilisés en 63 kV ~ et 90 kV ~ depuis 1961 et 1964 respectivement, en 225 kV ~ depuis 1969 [24] et depuis 1985 en 400 kV.

Le type d'isolation varie d'un pays à l'autre. Le polyéthylène réticulé (P.R.) est largement utilisé jusqu'à 150 kV. Au-dessus de cette tension, le polyéthylène basse densité (P.E.B.D.) prend le relais.

Les câbles à isolation synthétique présentent de nombreux avantages par rapport aux câbles au papier imprégné. Ils présentent cependant l'inconvénient de subir une dégradation si l'isolation se trouve au contact de trace d'eau.

Cette dégradation connue sous le nom d'arborescence d'eau est dangereuse pour l'isolation. Notre travail est consacré à ce type de dégradation.

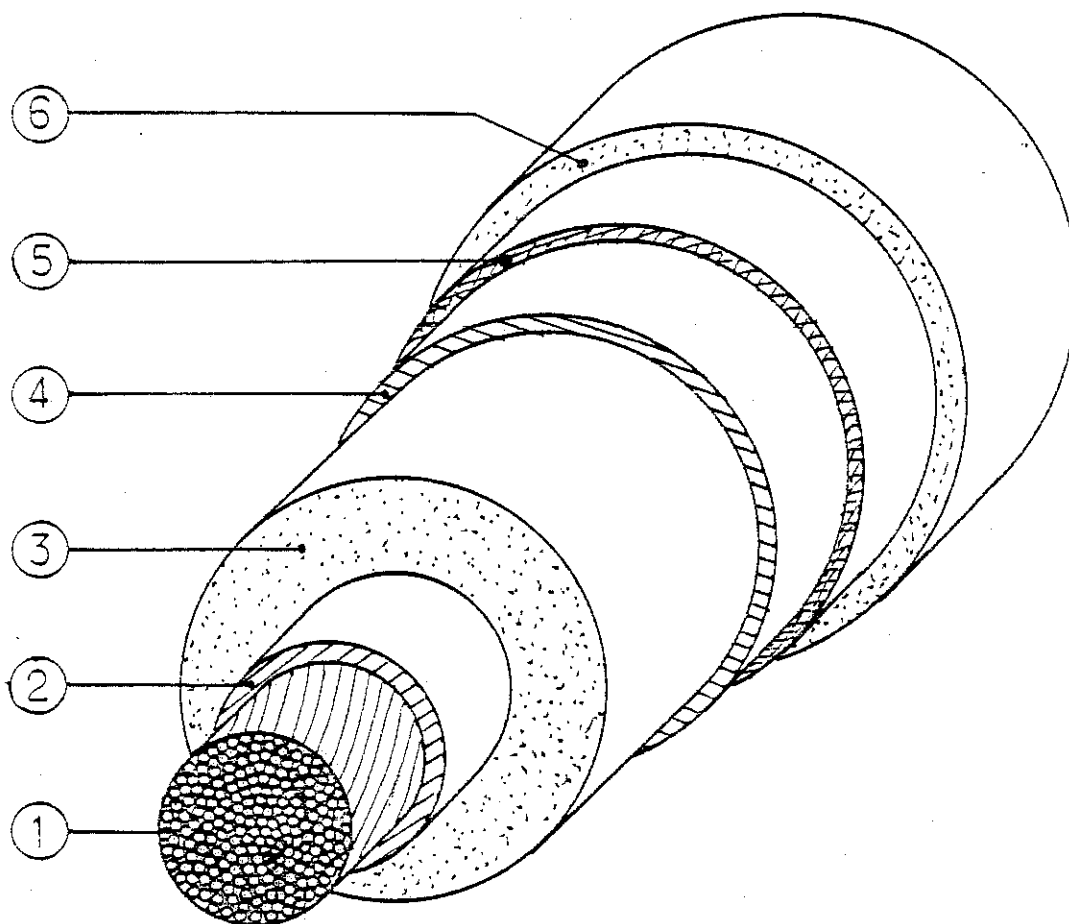


Figure 1 : Construction d'un câble (P.E.) à haute tension et très haute tension utilisé actuellement dans le réseau E.V.F..

- 1 - Ame conductrice en cuivre ou en aluminium appelé toron.
- 2 - Gaine synthétique dite "écran" semi-conducteur interne, constituée de P.E. contenant plus de 30 % de noir de carbone dont le rôle est de supprimer l'effet de brin.
- 3 - Enveloppe isolante en polyéthylène extrudé.
- 4 - Gaine synthétique : "écran" semi-conducteur externe, pelable pour 20 kV, et plus adhérent à l'enveloppe isolante pour 90 kV et plus.
- 5 - Ecran métallique en plomb ou constitué de ruban de cuivre permettant l'écoulement à la terre des courants de court circuit homopolaires, dans le cas du 20 kV, il est constitué par un écran en aluminium par dessus le semi-conducteur rainuré.
- 6 - Gaine de protection extérieure en polyéthylène ou en polychlorure de vinyl ayant une résistance élevée au vieillissement et aux intempéries, assurant la protection du câble.

I - 1 TYPES D'ARBORESCENCES D'EAU

On distingue deux sortes d'arborescences d'eau selon leur localisation dans l'isolation :

- 1 - Les arborescences en noeud-papillon qui partent des défauts existant au sein de l'isolation, Figure 2. Elles se développent de part et d'autre du défaut dans la direction du champ électrique [25].
- 2 - Les arborescences ouvertes, Figure 2, qui prennent naissance à partir des défauts ou d'inhomogénéités se trouvant sur des sites privilégiés, notamment au voisinage de l'écran semi-conducteur.

Les arborescences d'eau sont constituées de microcavités contenant de l'eau, non interconnectées, de taille de l'ordre du micron [3, 14, 26]. Elles présentent des aspects très variés : arbre, branches, buisson, fougère, plumes, etcElles se développent en général dans la direction du champ électrique. Les arborescences ouvertes atteignent des longueurs plus importantes que celles en noeud papillon.

On estime actuellement que ce deuxième type d'arborescence est le plus dangereux. En effet, leur présence diminue notablement la rigidité diélectrique du câble contribuant à raccourcir sa durée de vie [5, 27, 28].

D'autre part, elles peuvent donner naissance à des arborescences électriques et conduire inévitablement au claquage du câble.

C'est uniquement à ce type d'arborescence que sera consacré notre étude.

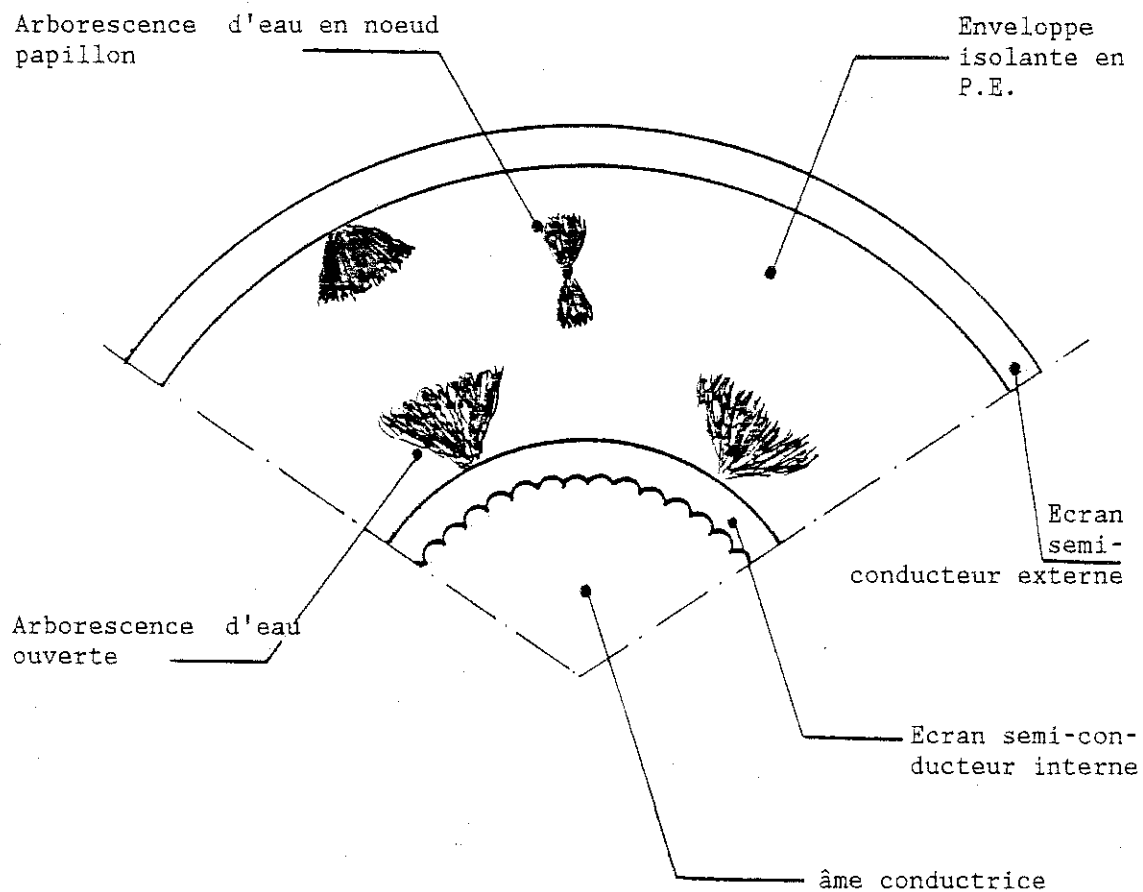


Figure 2 : Sites privilégiés d'amorçage des arborescences d'eau au sein de l'isolation du câble.

I - 2' ETAPES D'EVOLUTION DES ARBORESCENCES D'EAU

Tenter d'expliquer l'origine et le mécanisme du phénomène d'arborescence d'eau est une nécessité, afin d'augmenter la durée de vie des câbles. Si les différents auteurs préoccupés par ce problème n'ont pas réussi à établir un modèle satisfaisant, prenant en compte tous les paramètres susceptibles d'avoir un effet sur les arborescences d'eau, ils sont par contre unanimes à distinguer trois phases dans le développement de cette dégradation : amorçage ou incubation, propagation, évolution vers le claquage.

a) Amorçage ou incubation. La présence d'eau au niveau des défauts de l'isolation du câble est nécessaire pour les deux premières phases. Cette eau peut provenir de la fabrication, du stockage ou de la pose du câble. Elle peut également résulter de défauts de gaine postérieurs à l'installation du câble. A la faveur des cycles thermiques auxquels sont soumis les câbles, l'eau diffuse dans l'isolant.

Le champ électrique peut d'ailleurs accélérer un tel phénomène dans des câbles en service. L'amorçage proprement dit a lieu lorsqu'apparaissent les premières microcavités ayant la structure organisée caractéristique de l'arborescence [25].

b) Propagation : c'est la croissance de la structure orientée formée par les nouvelles microcavités contenant de l'eau.

c) Evolution vers le claquage. D'après les observations issues de l'examen des coupes dans l'isolation des câbles vieillissés en service ou lors des essais accélérés, le claquage n'intervient pas de manière brutale par la présence des arborescences d'eau. Il se produit à la faveur d'une étape intermédiaire au cours de laquelle l'arborescence d'eau donne naissance à une arborescence électrique qui conduit au claquage.

I - 3 METHODES D'INVESTIGATION

Parmi, les trois phases de développement des arborescences d'eau, la phase de propagation dure assez longtemps pour permettre une étude expérimentale plus accessible. C'est pour cela que les résultats expérimentaux sur ce sujet, aussi bien sur des câbles que sur des modèles de laboratoire sont nombreux. Cependant, il est difficile d'en tirer des conclusions déterminantes car les expériences ont été faites sur des polyéthylènes différents et dans des conditions très variées. Il était donc nécessaire de refaire de telles expériences sous les mêmes conditions expérimentales. Néanmoins, nous allons passer en revue les différentes méthodes d'investigations et nous choisirons la plus adaptée à notre problème.

I - 3 - 1 Expérimentation sur câble

L'étude se fait sur des câbles industriels ou des câbles miniaturisés [5]. Cette méthode tient beaucoup plus compte de la réalité car elle permet une investigation sur des câbles en service. Après découpage en tranche du câble, on obtient des informations sur la croissance des arborescences d'eau : par exemple concernant la longueur maximale, ainsi que leur nombre. Après essai, on peut également mesurer la variation de la tenue diélectrique du câble : permittivité relative ϵ_r , perte diélectrique $\text{tg}\delta$, temps et tension de claquage.

Le problème majeur posé par ce type d'expérimentation est la localisation du site d'amorçage des arborescences pour l'étude en continu de leur propagation, et aussi l'influence des autres paramètres induits par la mise en oeuvre du câble : (homogénéité de l'extrusion, qualité de la réticulation, des interfaces, ...).

I - 3 - 2 Modèles de Laboratoire [5]

On distingue deux sortes de modèles de laboratoire.

1 - Modèle à champ uniforme : L'échantillon se présente sous forme de film, de feuille, de plaque ou de pièce moulée en forme d'assiette. Les 2 électrodes, dont l'une est constituée par de l'eau sont planes. Les arborescences prennent naissance à l'interface eau-polymère, d'une façon aléatoire, à partir des défauts qui y sont préalablement présents ou créés (par exemple : des rayures).

Ce type d'expérimentation se rapproche plus de celui effectué sur câble, sans résoudre les problèmes liés à la localisation des arborescences et à l'observation en continu de leur propagation.

2 - Modèle à champ divergent : Le défaut est simulé à l'aide d'une électrode d'eau en forme d'aiguille. Ce modèle, bien que plus loin de la réalité, permet de localiser le site de l'amorçage de l'arborescence : l'extrémité de l'aiguille d'eau où le champ est fortement amplifié. L'observation se fait par découpage en tranche du polymère dans la zone dégradée pour les matériaux non transparents. Dans le cas contraire, et en lui imposant une géométrie particulière, nous avons mis au point au L.E.M.D. une méthode permettant de suivre d'une façon continue la croissance des arborescences d'eau.

Comme un des buts de notre étude est de comparer les performances relatives des différents matériaux utilisés, nous choisissons cette technique qui présente deux avantages incontestables : localisation bien déterminée de l'arborescence, observation en continu.

I - 4 MECANISMES DE PROPAGATION DES ARBORESCENCES
D'EAU PROPOSES

L'existence de plusieurs paramètres influençant l'amorçage et la croissance des arborescences d'eau rend complexe l'étude de ce phénomène. Ces paramètres sont de natures diverses [5] :

- électriques : champ et tension électrique, la fréquence, l'amplitude
- chimiques : présence d'ions, concentration de sel, nature de l'électrode métallique en contact de l'isolant, présence d'oxygène, sites oxydables du polymère (double liaison)
- mécaniques : contrainte interne, contrainte externe appliquée au matériau
- structurales et morphologiques : nature du polymère, masse moléculaire, morphologie, cristallinité, présence d'additifs
- température : gradient, cycle et amplitude

De très nombreux mécanismes tendant à expliquer la formation de l'arborescence par la création des microfissures, liés plus ou moins directement à l'action du champ électrique, ont été proposés [5]. Ces mécanismes se résument comme suit :

- Décharges partielles : La détection d'oxygène et d'émission lumineuse dans l'arborescence d'eau a conduit Y. NITTA et al. [30] à proposer comme mécanisme possible la formation des décharges partielles. Cependant, J.C. FILIPPINI et al. [31], malgré l'utilisation d'un dispositif expérimental très sensible de détection d'émission de lumière n'ont pu mettre en évidence un tel phénomène ni avant, ni pendant la propagation. Un tel mécanisme est donc à écarter.

- Mécanisme chimique et électrochimique : Certains auteurs tels que R. FOURNIE et al. [32, 41] ont proposé que des processus physicochimiques jouaient un rôle important pour expliquer le phénomène d'arborescence d'eau. Des réactions électrochimiques pourraient se produire en présence du champ électrique à l'interface eau-électrode. Il en résulterait la décomposition de l'eau et un dégagement gazeux d'oxygène et d'hydrogène serait alors à l'origine des arborescences d'eau et favoriserait sa propagation.

L'intervention d'un tel phénomène ne serait que secondaire selon des travaux effectués au L.E.M.D. [3, 71]. A l'issue d'une observation d'un taux d'oxydation élevé dans la zone contenant l'arborescence d'eau, un mécanisme lié à l'oxydation a été également évoqué [5, 72].

- Effet thermique : Certains auteurs comme T. TANAKA et al. [39] ont proposé que les microcavités remplies d'eau éclatent par échauffement local et dilatation de l'eau sous l'action des pertes diélectriques, ou de l'effet joule dans l'isolation entraînant ainsi un processus de fissuration. S. BAMJI et al. [36] ont cependant montré, par analyse enthalpique différentielle qu'il n'y a pas eu d'échauffement appréciable par effet joule dans la zone de l'échantillon avec arborescence. La fissuration résultant directement de l'échauffement diélectrique par effet joule de l'isolation n'est pas une explication probable pour expliquer l'endommagement mécanique associé à l'arborescence.

- Effets mécaniques des forces électriques. La majorité des hypothèses mécaniques faisant intervenir l'action des forces électriques fait appel aux phénomènes suivants : diélectrophorèse [35], électroosmose [38], électrostriction [39, 43], pression électrostatique [6, 7].

C. MEYER, N. FELICI, J.C. FILIPPINI ont proposé le mécanisme basé sur l'action directe de la pression électrostatique sur le polymère [6, 7]. En considérant que l'eau se comporte comme un conducteur ce qui est toujours le cas dans les conditions usuelles, le polymère subit la pression électrostatique due aux charges électriques présentes à l'interface eau-polymère [25].

Cette dernière hypothèse a été la base fondamentale de notre travail et sera mieux explicitée dans le prochain paragraphe.

Si certains mécanismes proposés, tel que celui des décharges partielles paraissent peu probable, les autres ne peuvent pas expliquer à eux tout seuls le phénomène de propagation et du développement des arborescences d'eau. Ils peuvent coexister ou se succéder tout au long de la vie des arborescences.

I - 5 HYPOTHESE ELECTROMECHANIQUE EMISE AU L.E.M.D.

L'hypothèse faite au L.E.M.D. en 1978 considère que l'arborescence d'eau est le résultat d'un endommagement du polyéthylène analogue aux détériorations se manifestant en mécanique de la rupture sous contrainte cyclique. Dans le cas de l'arborescence d'eau, la force électrique cyclique induite par le champ électrique intense existant sur un défaut jouerait un rôle analogue à la contrainte mécanique.

I - 5 - 1 Principe de l'hypothèse

A l'issue de la phase d'incubation, les défauts constitués de micro-fissures ou canaux se remplissent d'eau. Cette eau se comporte comme un conducteur à cause de la présence des impuretés ioniques. Sous tension électrique, l'interface eau-polymère est chargée électriquement. Ces charges induisent une pression électrostatique fortement amplifiée à l'extrémité des fissures ou canaux. Elle a comme expression :

$$p = 1/2 \epsilon_0 \epsilon_p (a E_0)^2 \quad [6]$$

ϵ_p étant la permittivité relative du polymère, "a" un coefficient d'amplification qui dépend de la géométrie du défaut. E_0 , le champ électrique moyen dans l'isolant. La contrainte mécanique d'origine électrique à l'extrémité peut atteindre une valeur élevée qui provoque, du fait qu'elle est cyclique, un endommagement mécanique du matériau comparable à celui résultant d'un phénomène de fatigue. Au début, on pensait que l'arborescence d'eau était constituée de canaux au bout desquels le champ électrique était fortement amplifié contribuant ainsi à faire avancer les canaux sous l'action de la force électrique. Cependant, des études de la structure de l'arborescence d'eau

FISSURATION MECANIQUE			PROPAGATION DES ARBORESCENCES D'EAU		
PARAMETRES LIES DIRECTEMENT A LA CONTRAINTE	Contrainte appliquée σ	Observations	PARAMETRES LIES DIRECTEMENT LIES AU CHAMP APPLIQUE	Champ électrique appliqué \vec{E}	Observations
	Intensité de contrainte augmente	$\frac{da}{dt}^{(1)}$ augmente		Intensité du champ électrique augmente en faisant croître la tension appliquée ou en diminuant le rayon de courbure du défaut	$\frac{dL}{dt}^{(2)}$ augmente
	Fréquence de la contrainte augmente	$\frac{da}{dt}^{(1)}$ augmente		Fréquence du champ électrique augmente	$\frac{dL}{dt}^{(2)}$ augmente
PARAMETRES LIES A LA STRUCTURE ET LA MORPHOLOGIE DU MATERIAU	Nature du matériau	Plus le matériau est ductile, plus la résistance à la fissuration augmente	PARAMETRES LIES A LA STRUCTURE ET LA MORPHOLOGIE DU MATERIAU	Nature du matériau	Paramètres à étudier pour examiner la validité de notre hypothèse électromécanique
	Masse moléculaire augmente	La résistance à la fissuration augmente		Masse moléculaire	
	Taille des sphérolites diminuent	La résistance à la fissuration s'améliore		Taille des sphérolites	

TABLEAU 1 : Tableau comparatif des résultats de l'influence des paramètres liés à la contrainte, de structure et de morphologie du matériau sur la fissuration mécanique et la propagation des arborescences d'eau.

(1) a : Longueur de la fissure.

(2) L : Longueur de l'arborescence d'eau.

[14, 26] ont montré que celle-ci n'était pas constituée de canaux, mais des microcavités contenant de l'eau, non interconnectées, et alignées globalement dans la direction des lignes du champ électrique. Ces observations ont permis une évolution du modèle [25, 44] en supposant que le phénomène d'arborescence d'eau était plutôt apparenté à la formation, en mécanique de la rupture, de microvides et de craquelures et non à la fissure elle-même.

I - 5 - 2 Travaux expérimentaux à l'appui de l'hypothèse

Des expériences réalisées au L.E.M.D., en faisant varier des paramètres liés à la contrainte électrique tels que : intensité et fréquence de la tension électrique appliquée, géométrie du défaut, ont montré que l'action de ces paramètres sur la propagation des arborescences d'eau était analogue à l'influence des paramètres équivalents (intensité et fréquence de la contrainte mécanique) en mécanique de la rupture [8, 9, 45], Tableau 1.

Par contre si des expériences faisant intervenir la structure, la morphologie et la nature des polymères ont été réalisées en mécanique de la rupture, l'influence de ces paramètres n'a pas été étudiée dans le cas des arborescences d'eau (Tableau 1). Notre travail est donc destiné à combler une telle lacune. Nous essayerons de déterminer les corrélations existant entre morphologie et structure du polymère d'une part et localisation et propagation des arborescences d'eau d'autre part. Nous examinerons les résultats expérimentaux afin de voir s'ils confirment l'analogie électromécanique, à moins qu'ils n'en fixent des limites.

Pour mieux situer notre étude, nous allons passer en revue et analyser les travaux qui ont déjà été effectués sur les corrélations existant entre la structure, la morphologie des

polymères, leurs propriétés diélectriques et leur résistance aux arborescences d'eau.

Parallèlement, les études faites sur la corrélation entre les paramètres structuraux et morphologiques du polymère et ses propriétés mécaniques en régime de fissuration nous sera un outil précieux pour la poursuite de ce travail.

Auparavant, nous rappellerons quelques notions simples mais fondamentales, utiles pour la compréhension de cette étude, concernant la structure et la morphologie des chaînes macromoléculaires du polymère.

I - 6 GENERALITES SUR LA STRUCTURE ET LA MORPHOLOGIE DES POLYMERES

Dans ce Chapitre, nous ne donnerons que les généralités sur la structure et la morphologie des polymères qui seront nécessaires à la compréhension de l'interprétation des recherches faites dans le cadre de ce travail.

Dans un même temps, nous nous familiariserons avec certains termes relatifs aux polymères : (masse moléculaire, sphérolite, taux de cristallinité, phase amorphe, lamelle cristalline, fibrille lamellaire) utilisés fréquemment tout au long de cette étude.

Schématiquement, la "structure" concerne la construction des chaînes de molécules, des polymères, tandis que la morphologie caractérise l'arrangement de ces molécules entre elles pour donner l'état final du matériau [46, 47].

I - 6 - 1 Structure macromoléculaire

A - Chaînes macromoléculaires

Dans sa forme la plus générale, un polymère est constitué de longues chaînes macromoléculaires. Les chaînes sont formées par l'assemblage d'un grand nombre de motifs unitaires, appelés aussi motifs monomères, liés entre eux par l'intermédiaire des liaisons covalentes. Les macromolécules peuvent être d'origine naturelle (cellulose, protéine, ...), ou elles peuvent être produites synthétiquement par polyaddition ou polycondensation [46, 47]. Illustrons un tel assemblage pour les polymères que nous utiliserons (Tableau 2).




Polymère	Monomère initial	Motif monomère	Chaîne macromoléculaire
Polyéthylène PE	Ethylène : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	- $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ -	$\text{-(CH}_2 - \text{CH}_2\text{)}_n$
Polypropylène PP	Propylène : $\text{CH}_3 \text{CH} = \text{CH}_2$	- $\text{CH}_2 - (\text{CH}_3) \text{CH}$ -	$\text{-(CH}_2 - (\text{CH}_3) \text{CH}\text{)}_n$
Polybutène 1 PB ₁	Butène 1 : $\text{CH}_2 \text{CH} = \text{C}_2\text{H}_5$	- $\text{CH}_2 \text{CH} (\text{C}_2\text{H}_5)$ -	$\text{-(CH}_2 \text{CH} (\text{C}_2\text{H}_5)\text{)}_n$
Polystyrène PS	Styrène : Vinyl Benzène $\text{CH} = \text{CH}_2$ 	- $\text{CH}_2 - \text{CH}$ - 	$\text{-(CH}_2 - \text{CH}\text{)}_n$ 

TABLEAU 2 : Exemples de polymères avec leur motif monomère ainsi que l'assemblage de ces derniers.

Selon le nombre de liaisons covalentes que les monomères peuvent avoir entre eux et sous certaines conditions expérimentales, d'autres éléments de chaînes plus ou moins longs peuvent se brancher sur les chaînes macromoléculaires [47]. Par exemple, le P.E.B.D. présente une ramification tous les 10 à 20 atomes de carbone, tandis que le P.E.H.D. seulement tous les 100 à 1000 atomes [48].

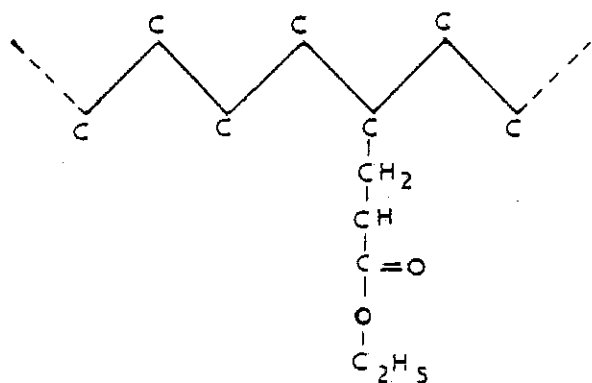
A - 1 Système en réseau ou réticulé

Les macromolécules sont qualifiées de tridimensionnelles lorsque les liaisons covalentes se développent dans les 3 directions de l'espace. De telles macromolécules peuvent être obtenues par réactions chimiques interchaînes appelées réticulation [49]. Un nombre plus ou moins important de segments de chaînes sont alors liés entre eux par des liaisons covalentes, selon le taux de réticulation imposé après la polymérisation.

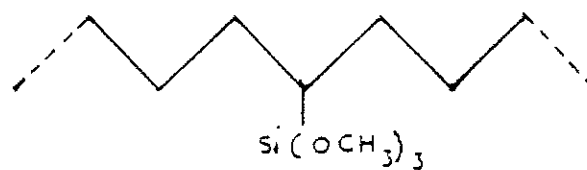
A - 2 Enchaînement des motifs monomères [46, 47, 49]

1 - Homopolymère : Quand les chaînes macromoléculaires proviennent d'un seul type de motif monomère, le matériau est appelé homopolymère : Tableau 2.

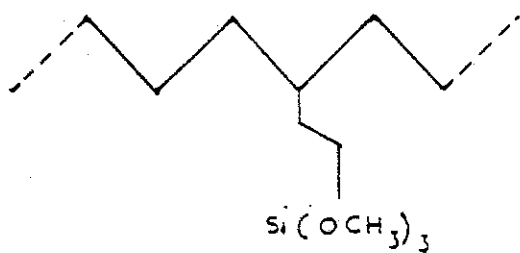
2 - Copolymère : On appelle copolymère, un composé macromoléculaire résultant de la polymérisation de deux monomères appelés comonomères. Selon la disposition relative des motifs monomères, on distingue : - les copolymères statistiques pour lesquels on obtient une répartition aléatoire des deux motifs monomères le long des chaînes ; - les copolymères alternés qui présentent une alternance régulière des deux motifs ; les copolymères séquencés greffés correspondant à la fixation de séquences de polymères d'un motif sur un tronc de polymère de l'autre motif (Figure 3-a, b, c).



a- copolymère Ethylène - Ethyl - Acrylate
E.E.A



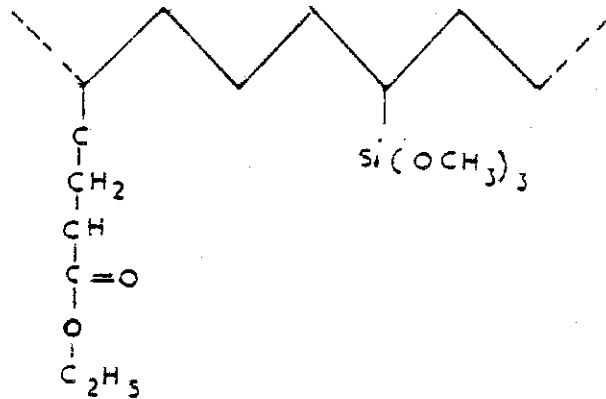
b- Copolymère Ethylène Silane
E.V.T.M.S



c- S.I.O.P.L.A.S. E
Silane greffé

Figure 3 : Quelques exemples de copolymères utilisés dans ce travail.

3 - Terpolymère : C'est un composé macromoléculaire résultant de l'association de 3 comonomères différents :

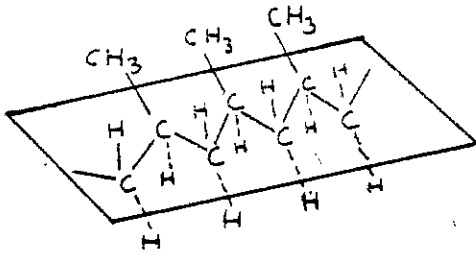


Terpolymère Ethylène/E.E.A/Silane

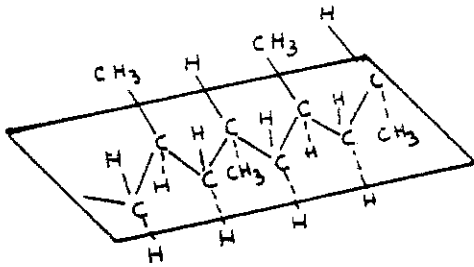
Remarque : L'addition d'un comonomère dans un polymère semi-cristallin cause généralement une chute notable de la cristallinité accompagnée d'une réduction de la rigidité mécanique et du point de fusion du matériau [46].

A - 3 Configuration de la chaîne : tacticité

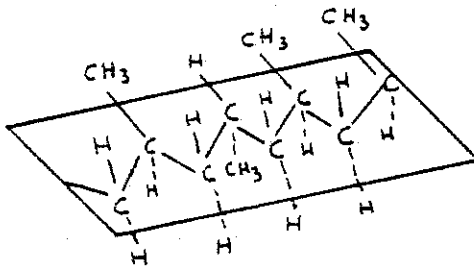
La configuration ou tacticité décrit les arrangements des atomes dans l'espace. On ne peut changer la configuration qu'en détruisant ou en reformant les liaisons covalentes [47]. Les schémas de la Figure ci-dessous illustrent les différentes configurations sur le polypropylène, matériau que nous avons utilisé [50].



1- Isotactique : Les groupes methyl (CH_3) se trouvent du même côté de la chaîne de carbonnes.



2- Syndiotactique : Les groupes methyl (CH_3) se trouvent alternativement dans le côté opposé par rapport à la chaîne de carbonnes.



3- Atactique : les groupes methyl (CH_3) se placent d' une façon aléatoire d'un côté ou d'un autre de la chaîne de carbonnes.

A - 4 Masse moléculaire d'un polymère

Les chaînes macromoléculaires qui constituent les polymères sont plus ou moins branchées et de longueur différentes. Il est alors nécessaire de caractériser un échantillon par la distribution de sa masse moléculaire moyenne [51] : Figure 4.

En posant : M_1 = masse moléculaire du motif monomère
 $M_i = iM_1$ = la masse moléculaire de l'ensemble des
 macromolécules de degrés de polymérisation
 i c'est-à-dire le nombre de motifs
 monomères dans la chaîne
 N_i = le nombre de macromolécule de l'ensemble i
 $W_i = N_i M_i$ la masse moléculaire de l'ensemble i

On définit la masse moléculaire moyenne :

$$\text{- en nombre } \bar{M}_n = \frac{\sum W_i M_i}{\sum N_i}$$

$$\text{- en poids } \bar{M}_p = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Si toutes les chaînes moléculaires sont de même longueur, ces deux expressions donnent le même résultat. Dans un polymère donné, les longueurs des chaînes moléculaires sont différentes, alors la masse moléculaire moyenne en poids est supérieure à la masse moléculaire moyenne en nombre. Le rapport \bar{M}_p/\bar{M}_n exprime la répartition de la masse moléculaire dans l'échantillon [52].

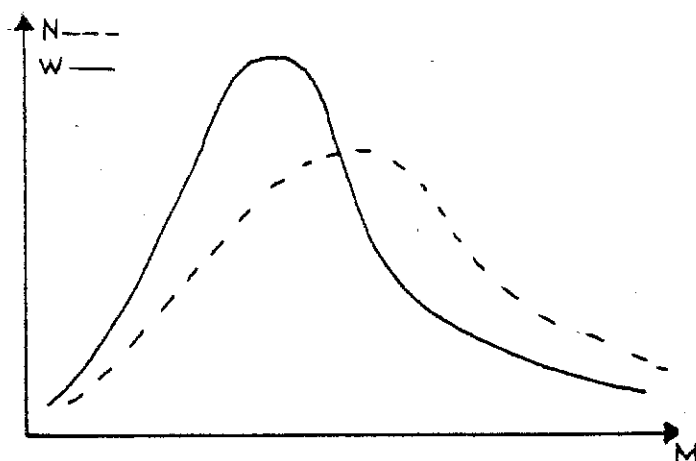


Figure 4 : Schéma de la distribution de la masse moléculaire du polymère.
 N : Concentration en nombre des chaînes dont la masse moléculaire est comprise entre M et $M + dM$.
 W : Concentration en poids des chaînes dont la masse moléculaire est comprise entre M et $M + dM$.

Les masses moléculaires peuvent être mesurées par de nombreuses techniques [53] :

- la viscosité de solution de polymère donne une masse moléculaire proche de M_p
- la chromatographie de solution par perméation sur gel donne la courbe de distribution des masses moléculaires en poids
- la masse moléculaire en nombre peut être évaluée par osmométrie.

I - 6 - 2 Morphologie des polymères

Bien que les propriétés fondamentales du matériau soient déterminées par sa structure moléculaire, les propriétés de l'ensemble sont contrôlées par l'arrangement de ses molécules [50].

Dans la plupart des polymères organiques naturels ou synthétiques, l'organisation des chaînes n'est que partielle, voire inexistante. On distingue deux types différents de morphologie : - les polymères semi-cristallins, - les polymères amorphes ou vitreux.

A - Polymères amorphes ou vitreux

Dans de tels polymères, par exemple le polystyrène (P.S.), les chaînes macromoléculaires sont entremêlées aléatoirement lors de la solidification. On dit qu'elles ont une conformation en pelote statistique.

B - Polymères semi-cristallins

Dans ces polymères (polyéthylène P.E., polypropylène P.P., polybutène 1 P.B.₁....), il y a coexistence d'entités cristallines ordonnées dans une matrice amorphe désordonnée dont la conformation a été mise en évidence par des expériences de diffraction des rayons x [47, 51].

B - 1 Morphologie des polymères semi-cristallins

Les entités cristallines de base de la cristallisation statique des polymères semi-cristallins sont la lamelle cristalline à l'échelle de 100 Å et le sphérolite à l'échelle du micron.

B - 1 - 1 Lamelles cristallines.: Les lamelles sont des entités cristallines dans lesquelles les chaînes sont repliées. (Figure 5). L'épaisseur de ces lamelles varie de 100 à 300 Å suivant la nature du polymère. La direction des chaînes est parallèle à l'épaisseur, la cristallinité est inférieure à 100 %. La zone amorphe en surface contient les repliements, les bouts de chaînes, les défauts du réseau cristallin [46, 47, 48, 54].

B - 1 - 2 Sphérolites : Les lamelles cristallines s'associent en fibrilles lamellaires. Leur croissance se fait à partir de l'état fondu, autour d'un germe. Cette croissance est radiale et l'entité obtenue a la forme d'une sphère appelée sphérolite dans un échantillon massif : Figure 6. Il existe deux possibilités de germination du sphérolite : la germination homogène (autogermination), et la germination hétérogène. Cette dernière

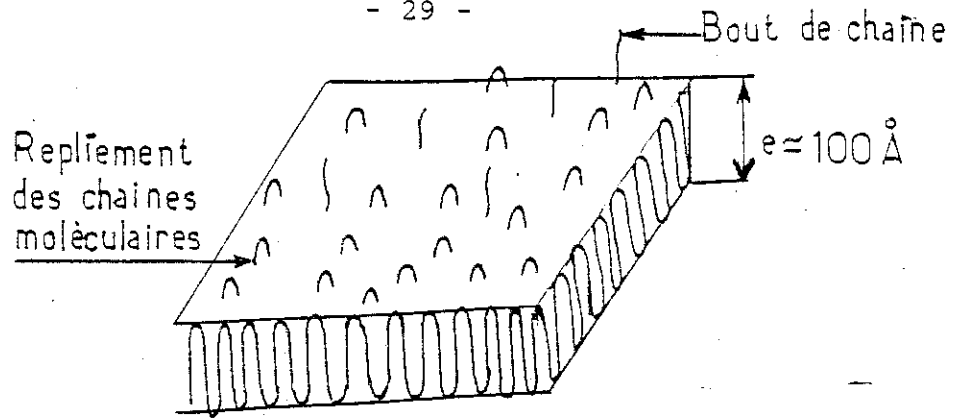


Figure 5 : Schéma d'une lamelle cristalline.

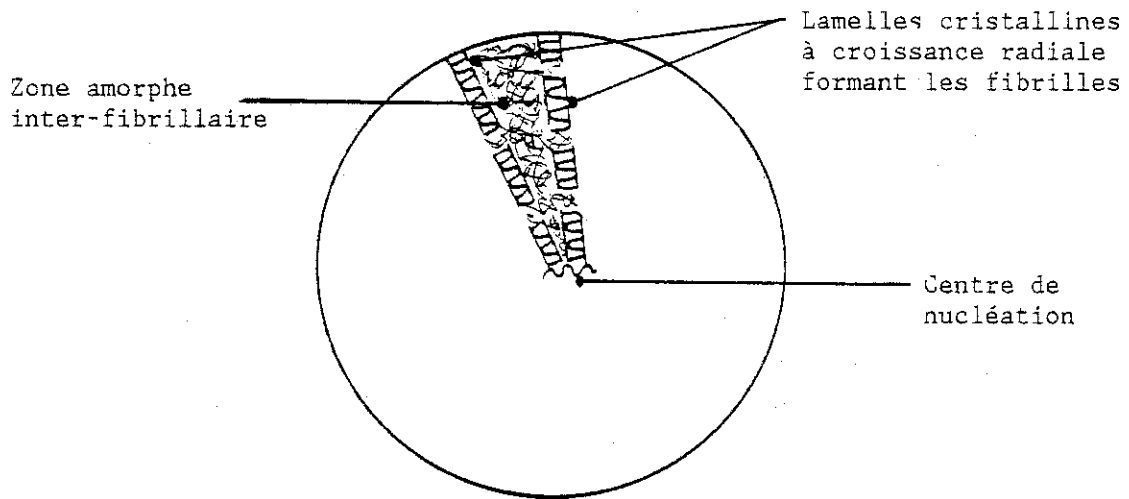


Figure 6 : Schéma d'un sphérolite.

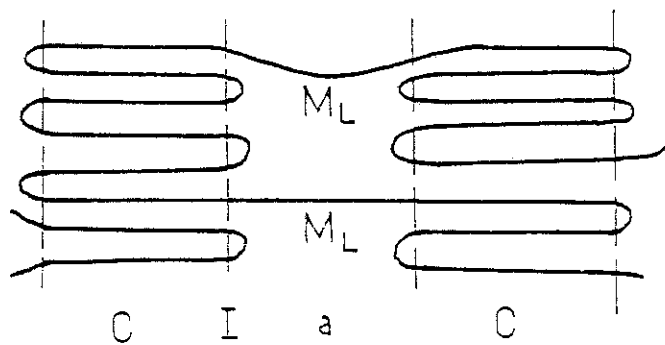


Figure 7 : Schéma des molécules de liaisons M_L reliant les lamelles cristallines à chaîne repliée C.

a : zone amorphe ; I : contour des lamelles.

peut avoir lieu en présence des impuretés ou au contact de la paroi du moule [46, 47, 50].

Les sphérolites sont biréfringents. Au microscope optique, entre 2 nicols croisés, ils ont l'aspect d'une croix de Malte sombre sur fond clair : Photos 1 et 2.

Les lamelles ne sont visibles qu'au microscope électronique tandis que leur agglomération en fibrille est visible au microscope optique.

B - 1 - 3 Molécules de liaison : Il a été montré que les lamelles entre elles, les fibrilles lamellaires entre elles et les sphérolites entre eux sont respectivement reliés par des segments de chaînes à travers la partie amorphe : Figures, 7, 8, 9. Ces segments de chaînes sont appelés molécules de liaison.

B - 1 - 4 Taux de cristallinité : Le taux de cristallinité X d'un polymère semi-cristallin se définit comme le rapport de la masse de sa phase cristalline et de la masse totale du polymère

$$X = \frac{\text{masse de la partie cristalline}}{\text{masse totale du polymère}} \quad \%$$

De nombreuses techniques sont utilisées pour la détermination du taux de cristallinité : diffraction des rayons X, mesure de densité par dilatométrie, mesures calorimétriques ... [29, 54].

B - 1 - 5 Evolution de la morphologie sous l'effet du traitement thermique : Pour un matériau donné et indépendamment de sa vitesse de cristallisation, il est possible de faire varier ou évoluer la morphologie du polymère en le soumettant à différents traitements thermiques.

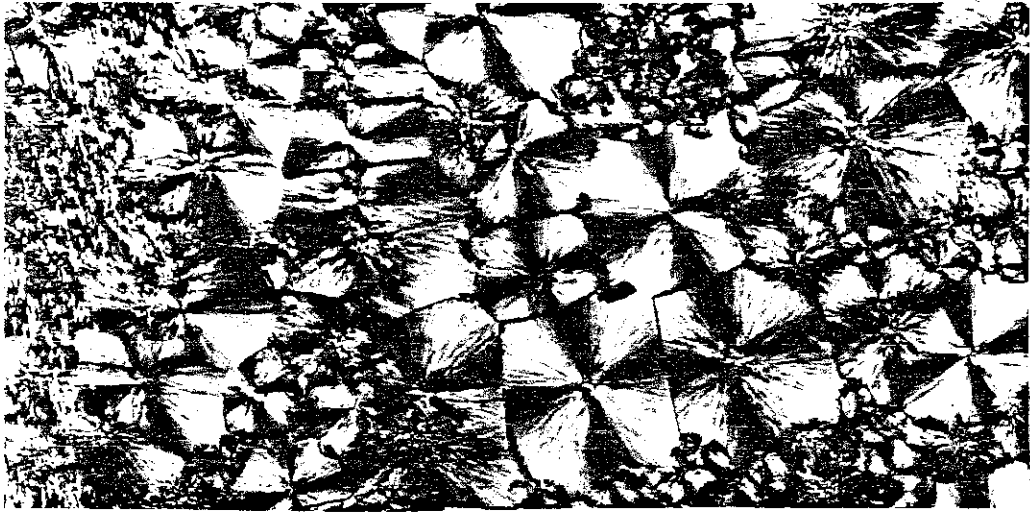


Photo 1 : Sphérolites dans du P.B.₁.
Grossissement : 130.

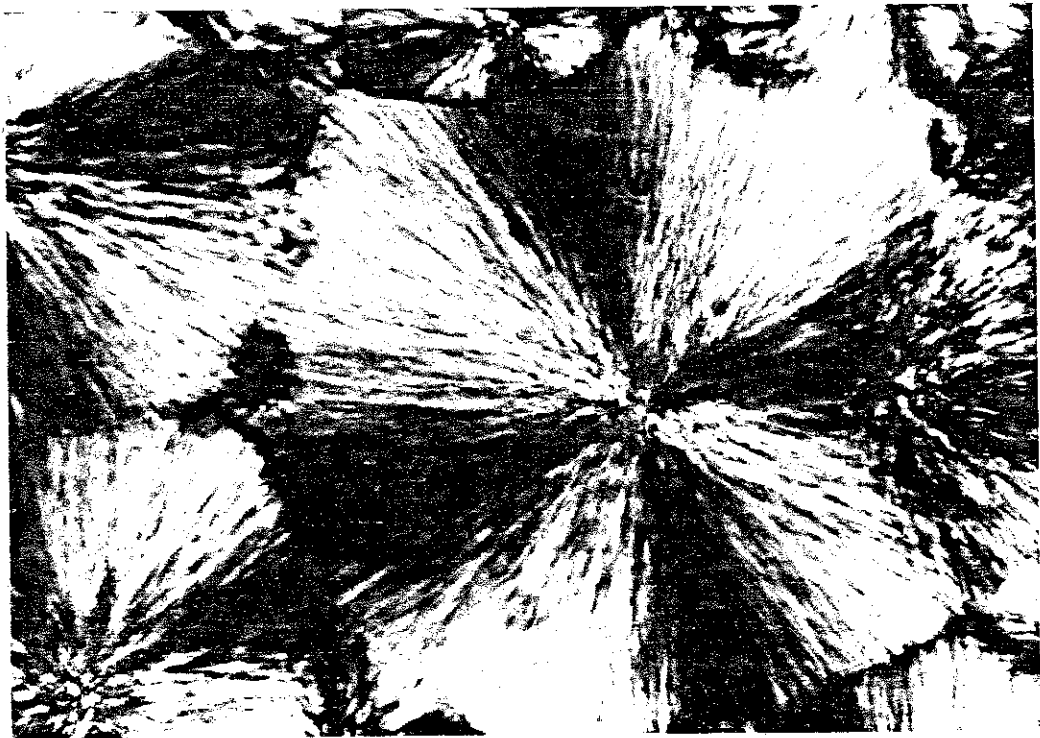


Photo 2 : Sphérolite dans le P.B.₁.
Grossissement : 570.

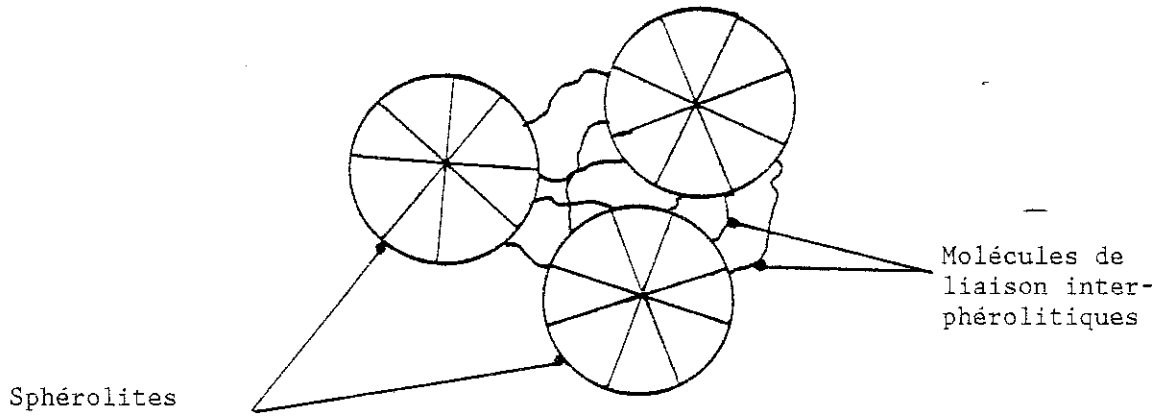


Figure 8 : Représentation schématique des molécules de liaison inter-sphérolitique.

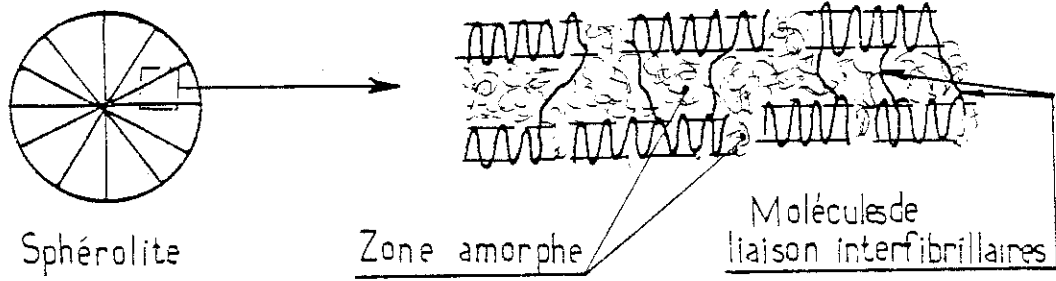


Figure 9 : Schéma des molécules de liaison inter-fibrillaire.

a) Traitement de recuit. Le recuit consiste à porter pendant un certain temps un polymère déjà cristallisé à la température T_r comprise entre la température de cristallisation T_c et celle de fusion T_f : $T_f < T_r < T_c$ [55]. L'épaisseur d'une lamelle cristalline peut augmenter si la température de cristallisation croît [65, 66]. Il en est de même si l'on effectue un recuit entre T_c et T_f . L'épaississement est d'autant plus important que la température de recuit est plus élevée et que le temps de recuit est plus long.

Lors du recuit, on assiste à la fusion de petites lamelles, mal formées qui se recristallisent par la suite pour donner des entités cristallines plus grosses.

Ce genre de traitement est employé soit pour faire évoluer la morphologie soit pour éliminer les contraintes internes apparues lors de la mise en forme de l'échantillon, [55, 56, 57]. Ces contraintes internes ont des effets néfastes sur le comportement mécanique et électrique des matériaux. Elles sont des sites privilégiés d'amorçage de craquelures mécaniques [56] ou d'arborescences d'eau [39].

b) Traitement de trempe. C'est le refroidissement le plus rapide possible que l'on puisse faire subir à un matériau entre deux températures T_1 et T_2 avec T_2 très inférieur à T_1 . La structure du matériau, stable à T_1 se trouve ainsi figée dans un état métastable à la température inférieure T_2 . Un polymère fondu trempé à une température inférieure à sa température de transition vitreuse peut conserver son aspect amorphe.

I - 7 REVUE DES TRAVAUX EFFECTUES SUR LES CORRELATIONS ENTRE LA STRUCTURE, LA MORPHOLOGIE, LES PROPRIETES DIELECTRIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES

A - Influence de la structure cristalline

Dans le cas des arborescences électriques, différents auteurs [58, 59], en employant différentes techniques sont d'accord pour conclure que la dégradation se fait par avancement d'un canal sous l'effet des décharges partielles qui s'y manifestent. Il a été montré que ces canaux suivent de préférence les zones amorphes que sont les contours des sphérolites. Des mesures sur le film de P.P. [59] ont également révélé :

- d'une part que la rigidité diélectrique des sphérolites est de 660 kV/mm contre 300 kV/mm pour les espaces intersphérolitiques
- d'autre part que la rigidité diélectrique du matériau augmente lorsque la taille des sphérolites diminue :
230 kV/mm pour des sphérolites de 45 à 60 μm contre
495 kV/mm pour des tailles de 5 à 7 μm

Il ne faut cependant pas hâtivement en conclure que c'est la taille des sphérolites qui contrôle directement la rigidité diélectrique du matériau. A notre avis, la plus faible rigidité diélectrique mesurée dans le cas de gros sphérolites est due à un taux plus élevé d'impuretés, de défauts, de chaînes de bas poids moléculaires se localisant dans les zones amorphes inter et intrasphérolitiques représentant alors des zones de moindre résistance mécanique.

Dans le cas des arborescences d'eau, les études des corrélations entre structure et morphologie du polymère et propagation des arborescences d'eau ne font que commencer. Parallèlement à nos travaux [22, 23, 44], des études visant à localiser l'endommagement du polyéthylène relativement aux paramètres structuraux et morphologiques ont été faits par microscopie électronique [18, 19, 20, 61]. Le Tableau 3 résume les résultats obtenus par L.J. ROSE et al. [19].

B - Influence du recuit sur le phénomène
d'arborescence d'eau

Jusqu'ici, l'effet de recuit ne semble avoir été étudié que sur des P.R. [62, 70]. Ces études avaient pour but de voir si un câble porté à une température de plus de 100°C en régime de surcharge pendant une quinzaine de minutes voit son comportement ultérieur vis-à-vis des arborescences d'eau modifié par ce traitement.

En fait, les résultats sont contradictoires et ceci est peut être dû à la diversité des morphologies des P.R. selon le niveau de réticulation. Pour éviter de telles ambiguïtés, nous avons préféré étudier l'effet de recuit sur le P.E.B.D. dont la morphologie et la structure sont beaucoup plus simples que celles du P.R..

Matériaux	Morphologie	(1) W.T. G.R. %	Structure de l'endommagement	Comportement en traction sous contrainte à 65°C
A : PEBD	très fines lamelles	100	microcavités de taille de moins de 0,1 µm, certaines sont connec- tées pour former des canaux	à peu près le même comportement
B : Copolymère : PEBD + polymères modifiés	très fines lamelles	18	microcavités isolées de taille allant jusqu'à 0,2 µm. Régions endommagées très locali- sées, pas de formation de canaux	
C : PE Linéaire + Antioxydant	sphérolites 2 à 5 µm de taille	21	chaînes de microcavités qui tendent à se développer dans les régions inter- sphéroliti- ques	
D : PE Linéaire + Antioxydant (PE Haute densité)	sphérolites 2 à 5 µm de taille	12	densité de microcavités très faibles observées seulement à 2 µm de l'électrode. La plupart de l'endom- magement est seulement à l'état ini- tial précé- dant la cavitation	

(1) W.T. G.R. : "Water tree growth rate", facteur caractérisant la vitesse de croissance d'eau selon ASHCRAFT [21].

TABLEAU 3 : Corrélation entre la structure, la morphologie, les propriétés mécaniques et la résistance aux arborescences d'eau de divers polymères à base de polyéthylène [19].

C - Influence de la nature des polymères sur les arborescences d'eau

Des études pour obtenir une corrélation entre la vitesse de propagation des arborescences d'eau et la nature des polymères ont été également effectués. G. CAPPACIO et al. [20] ont remarqué une différence de forme et de longueur d'arborescence d'eau dans trois polymères réticulés de natures différentes dont les résines de base sont respectivement : P.E.B.D., copolymère à base de P.E.B.D., P.E.B.D. linéaire. La longueur des arborescences d'eau dans ces matériaux, pour un temps donné, est respectivement dans l'ordre décroissant. Les auteurs ont évoqué une relation entre la nature, la propriété mécanique de ces trois matériaux ainsi que leur comportement vis-à-vis des arborescences d'eau.

De même, A.C. ASHCRAFT [21] a comparé la vitesse de propagation des arborescences d'eau dans différents polymères : P.E.B.D., E.P.D.M.*, P.S., P.R. et P.E.B.D. soumis à différents traitements. Il a observé que certains matériaux tel que le P.B.₁, sont beaucoup plus sensibles aux arborescences d'eau que dans le P.E.B.D. et que le P.S. l'est moins. Cependant, aucune explication n'a été donnée quant à l'influence de la nature des polymères sur la propagation des arborescences d'eau.

*E.P.D.M. : Ethylène - Propylène - Diène - Modified.

D - Influence de la nature des polymères sur la fissuration en fatigue

Dans un article de revue présenté par F.X. de CHARENTENAY [11], on trouve que des polymères de différente nature (P.M.M.A.* , P.E.B.D., A.B.S.* , P.C.* , P.P.) manifestent des résistances différentes à la propagation des fissures en régime de fatigue. Il n'y a pas d'explication satisfaisante pour ce comportement, néanmoins l'auteur fait remarquer que la résistance à la fissuration en fatigue augmente quand le caractère ductile des produits augmente.

E - Influence de la masse moléculaire sur la fissuration en fatigue

F.X. de CHARENTENAY et al. [10, 11] ont aussi étudié l'influence de la masse moléculaire du polymère sur la fissuration en fatigue dans le P.E.H.D.. L'expression la plus simple pour décrire la fissuration en fatigue est l'équation de

Paris : $\frac{da}{dN} = C \Delta K^m$ où $\frac{da}{dN}$ représente l'accroissement de la

longueur de la fissure rapportée au nombre de cycle.

$\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$ (K facteur d'intensité de contrainte), C et m des constantes du matériau. En étudiant des P.E.H.D. de diverses masses moléculaires les auteurs ont constaté que le coefficient m diminue quand la masse moléculaire augmente. De même, les valeurs obtenues pour la constante C montrent que la résistance à la fissuration est d'autant plus élevée que la masse moléculaire est grande.

*P.M.M.A. : Poly (methyl methacrylate).

A.B.S. : Acrylonitryl - Butadiene - Styrène Copolymer.

P.C. : Polycarbonate.

De leur côté J.A. SAUER et al. [12, 67] ont travaillé sur le P.E. et le P.S. et sont arrivés aux résultats suivants : dans le P.E. et le P.S., un accroissement de la masse moléculaire entraîne une prolongation de la durée de vie des matériaux vis-à-vis de la fissuration.

F - MORPHOLOGIE DES POLYMERES ET FISSURATION
MECANIQUE

Des études de l'influence de la morphologie sur la fissuration dans le P.P. isotactique ont été entreprises par K. FRIEDRICH [13]. Des échantillons de différentes morphologies sont obtenus par traitement thermique.

Les valeurs des résistances spécifiques à la fissuration au sein du matériau de chaque chemin de fissures possible sont classées par ordre croissant comme suit : - les interfaces polygonales des gros sphérolites, - les interfaces des sphérolites englobés dans les fines matrices cristallines, - les chemins transsphérolitiques, radiaux et tangentiels, - des chemins à travers les zones centrales des sphérolites, - des chemins à travers les fines matrices cristallines.

Dans le même contexte, E. WEYNANT et al. [63, 64] ont étudié le comportement mécanique sous traction de films de P.B.1, de différentes morphologies. Le comportement mécanique des éprouvettes varie considérablement selon les microstructures cristallines. Pour des petits sphérolites, dont le taux de cristallinité est bas, le matériau est mou et ductile alors qu'il est dur et cassant dans le cas de gros sphérolites. La comparaison du comportement des échantillons sur les courbes de contraintes de déformation a montré qu'une augmentation du taux de cristallinité et du diamètre du sphérolite confère au matériau un comportement dur et cassant et accroît sa fragilité (zone intersphérolitique à rupture fragile). Les auteurs ont conclu que la séparation interlamellaire qui a lieu en premier dans les régions équatoriales, perpendiculaires à l'axe de la contrainte est responsable des phénomènes observés.

G - CONCLUSION

En ce qui concerne le phénomène d'arborescence d'eau, les travaux effectués, malgré les résultats souvent contradictoires, ont permis de mettre en évidence le rôle important des paramètres liés à la structure et la morphologie des polymères sur ce phénomène de dégradation. Cependant, on ne peut en tirer de conclusions précises et satisfaisantes. La question des corrélations entre les caractéristiques morphologiques des polymères et de leur résistance à la propagation des arborescences d'eau reste posée.

Dans ce qui suit, on examine quelques aspects du problème en étant guidé par les analogies existant entre la propagation des arborescences d'eau et celles des endommagements mécaniques du polymère : craquelures, cavitation, fissuration. La question posée est alors : dans quelle mesure et dans quelle limite peut-on considérer le phénomène des arborescences d'eau comme un endommagement mécanique du matériau sous l'effet des

contraintes cycliques d'origine électrique, apparenté aux phénomènes donnant lieu aux craquelures et aux fissures dans le polymère soumis à des contraintes mécaniques.

Nous allons tenter de résoudre le problème en étudiant, non seulement la cinétique de propagation des arborescences d'eau qui représente un aspect du problème, mais aussi en examinant l'évolution de la structure de la dégradation au sein du matériau.

Notre étude portera sur plusieurs matériaux de différentes natures (semi-cristallins et amorphes), et de propriétés mécaniques différentes (résistance à la fissuration).

Plus particulièrement, l'étude du phénomène d'arborescence d'eau dans le polymère semi-cristallin, tel que le P.B.₁^{*}, où on peut faire varier facilement la morphologie par traitement thermique, nous permettra de localiser la dégradation par rapport à la morphologie.

*P.B.₁ : Polybutène 1.

CHAPITRE II

METHODES D' INVESTIGATION

TABLEAU 4 : Caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux utilisés.

Polymères	Nature et Composition des matériaux	Provenance	Densité	Indice de fluidité I.F. (g/10 mn)	Taux de cristallinité %	Température de fusion [°C]	Résistance à la rupture Kgf/cm ²	Elongation à la rupture %
P.E. 11	Polyéthylène basse densité	ATOCHEM	0,923	2,3 (1)	-	111	140 (4)	550
P.E. 12	Polyéthylène basse densité	ATOCHEM	0,922	0,25 (1)	-	111	180 (4)	650
P.E. 19	Polyéthylène basse densité avec anti-oxydant	ATOCHEM	0,918	20 (1)	-	107	90 (4)	200
P.E. 20	Polyéthylène basse densité avec anti-oxydant	ATOCHEM	0,921	0,15 (1)	-	111	210 (4)	700
P.S.	Polystyrène atactique	B.P. Chemicals	1,05	-	-	-	480 (5)	1,8
P.E.H.D.	Polyéthylène haute densité	B.P. Chemicals	0,955	5	84	132	280	> 400

(1) Norme A.S.T.M. 1238

(3) 190°C 21,6 Kg

(4) Norme A.S.T.M. D 638

(5) ISO R 527

TABLEAU 4 Bis : Caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux utilisés.

Polymères	Nature et Composition des matériaux	Provenance	Densité	Indice de fluidité I.F. (g/10 mn)	Taux de cristallinité %	Température de fusion [°C]	Résistance à la rupture Kg/cm ²	Elongation à la rupture %
P.P.	Polypropylène isotactique	B.P. Chemicals	0,902	3 (7)	75	163	305	600
P.E.A.	Copolymère E.E.A. (6)	B.P. Chemicals	0,938	5	26	92	130	> 800
P.E.B.	Terpolymère Si/E.E.A./P.E.	B.P. Chemicals	0,923	3,2	34	103	145	800
P.E.C.	Polyéthylène basse densité	B.P. Chemicals	0,920	2	43	105	150	700
P.E.D.	Polyéthylène basse densité contenant quelques pour cents d'E.E.A. (6)	B.P. Chemicals	0,923	2	-	-	150	800
P.E.E.	Polyéthylène basse densité contenant quelques pour cents de linéaire	B.P. Chemicals	0,923	2	-	-	-	-
P.B.1	Polybutène 1	ALDRICH	0,910	20	43	-	-	-

(6) E.E.A. : Ethylène - Ethyl - Acrylate
 (7) 230° 2,16 KG

II - 0 CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX UTILISES

Les caractéristiques sont donnés par les tableaux 4 et 4bis.

II - 1 INTRODUCTION

L'étude que nous avons entreprise, nécessite de faire des observations comparatives de l'influence que pourrait avoir la nature, la structure et la morphologie d'un polymère sur le phénomène de propagation des arborescences d'eau à la température ambiante.

De telles observations devront être faites sous microscope optique et en continu, de façon à ne pas couper la tension lors des mesures afin de ne pas risquer de modifier les phénomènes. Pour obtenir les arborescences d'eau, nous avons adopté une méthode analogue à celle utilisée en mécanique de la rupture où la fissure étudiée se propage à partir d'un "défaut" constitué par une amorce de fissure entaillée dans une éprouvette. Pour cela, nous nous sommes inspirés du modèle de laboratoire proposé par Y. NITTA [30], consistant à faire croître une arborescence à l'extrémité d'une aiguille d'eau, modèle que nous avons amélioré pour permettre l'observation en continu sous champ électrique.

Cette aiguille d'eau est constituée par l'empreinte dans le polymère d'une pointe métallique dont l'extrémité a un rayon de courbure bien défini. Afin d'éviter des amorces de fissures pouvant se former dans l'échantillon et qui seraient autant de sites parasites d'amorçage d'arborescences, nous avons préféré obtenir cette empreinte par moulage plutôt que par enfoncement.

Nos éprouvettes ont été conçues de telle façon que les expériences soient réalisées dans une géométrie pointe-plan (Figure 11).

Cette méthode en champ divergent est la seule qui permet de simuler le défaut reproductible, de localiser facilement l'arborescence et de suivre sa progression en continu. Ainsi les mesures de propagation des arborescences d'eau présenteront l'avantage d'être réalisées sur une même arborescence, au lieu de les faire statistiquement sur un grand nombre d'entre elles, observées, après découpage à partir d'éprouvettes mises simultanément sous tension et successivement prélevées. La dispersion des résultats expérimentaux nous a obligé à mesurer la longueur des arborescences en fonction du temps sur dix échantillons en moyenne soumis aux mêmes conditions expérimentales.

II - 2 FABRICATION DES ECHANTILLONS

II - 2 - 1 Description de l'éprouvette

L'échantillon a été conçu de manière à permettre l'observation de l'arborescence par transparence tout au long de sa croissance : Figure 10. Il est réalisé par moulage. Selon la nature et la morphologie du polymère, nous avons utilisé trois formes d'éprouvettes que nous désignerons par A, B, C :

A - La forme A (Figure 12) la plus utilisée, est facilement obtenue par injection. La partie supérieure, constituée d'un réservoir d'eau de 2 cm³ permet un approvisionnement permanent en eau de l'empreinte de l'aiguille. Cette dernière se trouve dans la partie inférieure de l'échantillon constitué d'un parallélépipède dont l'épaisseur (3 mm) permet à la fois d'éviter des claquages parasites et d'observer, par transparence, la pointe de l'électrode d'eau, ainsi que l'arborescence.

La distance entre l'extrémité de la pointe et la base de l'échantillon est de 2,5 mm. L'empreinte de l'aiguille a un diamètre de 1 mm se prolongeant par un cône d'angle au sommet de 30° ou 60°, terminé par un arrondi dont on peut choisir le rayon de courbure "R" compris entre 5 µm et 15 µm.

Le choix fait de l'angle au sommet du cône de 60° permet d'éliminer plus facilement les bulles se formant en bout d'empreinte lors du remplissage.

L'élimination de ces bulles est en effet nécessaire car elles peuvent être le siège de décharges partielles perturbant le phénomène à étudier en donnant naissance à des arborescences électriques.

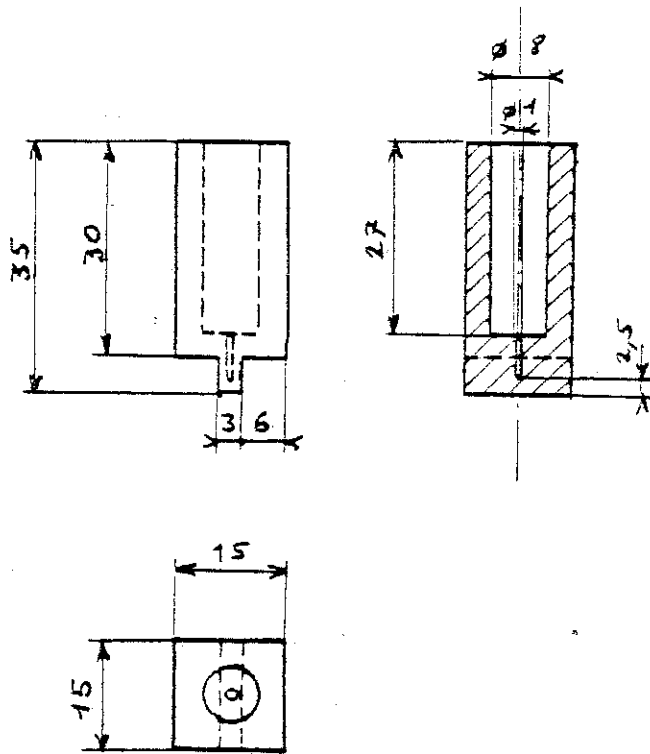


Figure 10 : Schéma de la forme de base des échantillons utilisés.

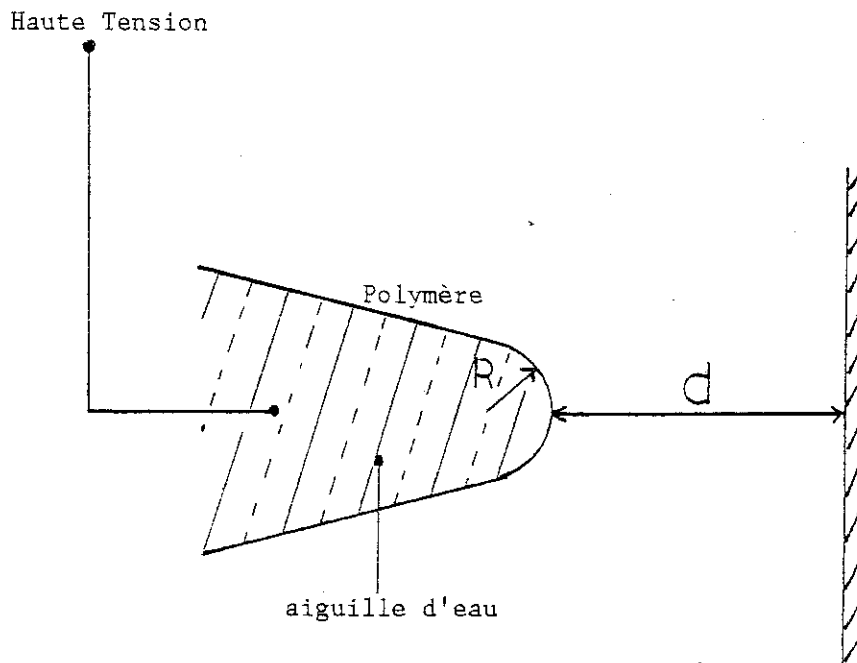


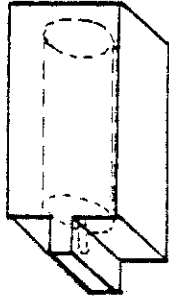
Figure 11 : Electrodes pointe-plan.

B - La forme B (Figure 12) est une autre version de la forme A. Elle est constituée de deux parties séparables 1 et 2. La partie 1, moulée par injection constitue le réservoir d'alimentation en eau. La partie 2 est une plaquette parallélipédique contenant l'empreinte de l'aiguille métallique. Cette plaquette moulée par compression, est ensuite insérée et collée dans le réservoir avec de la colle Araldite. L'ensemble, une fois montée, possède les mêmes caractéristiques dimensionnelles que l'échantillon de forme A.

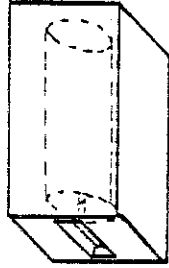
Dans une telle géométrie, la partie inférieure de l'échantillon étant séparable et de faible volume permet d'obtenir de façon plus homogène, diverses morphologies du polymère constituant la partie active de l'échantillon : celle contenant l'électrode d'eau.

Nous utiliserons une telle forme d'échantillon premièrement dans le cas des polymères réticulés, deuxièmement pour des expériences nécessitant des tailles de sphérolites bien définies en moyennes.

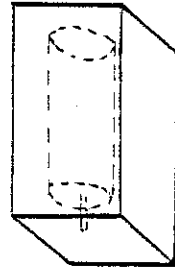
C - La forme C (Figure 12) est spécifique au polystyrène. En effet, le démoulage des échantillons constitués dans un tel matériau a été rendu difficile à cause des problèmes soulevés par la présence du plan de joint entre la partie contenant l'aiguille et le réservoir. Il a été nécessaire de modifier le moule afin de supprimer ce plan de joint, ce qui nous a conduit à des échantillons parallélipédiques. Cette modification n'a eu aucune incidence sur la valeur du rayon de courbure de la pointe, et de la distance pointe-plan. L'observation n'a pas été gênée car malgré son épaisseur, l'échantillon est parfaitement transparent.



Forme A



Forme B



Forme C

Figure 12 : Schéma des trois formes d'éprouvettes utilisées.

II - 2 - 2 Moulage des éprouvettes

II - 2 - 2 - 1 Moulage par injection

A - Description du moule

Les échantillons sont moulés à l'aide d'une machine industrielle à injection (marque ARBURG, type ALL ROUNDER).

La machine est divisée en deux parties principales :

- 1 - Le pot, de forme cylindrique, à fond conique, est régulé thermiquement. Un piston permet d'y injecter le polymère fondu.
- 2 - Le moule est fait en deux parties : une partie fixe dont la température contrôlable donne sa forme extérieure à l'échantillon. Une partie mobile, commandée par un système hydraulique muni de l'aiguille métallique, donne à l'échantillon sa forme intérieure.

Le moulage par injection permet une production en série des éprouvettes, reproductibles, de 30 à 40 échantillons par heure, contrairement à celui par compression : 1 échantillon par heure et par moule. Il présente le désavantage de nécessiter un contrôle périodique de la qualité de la pointe et de l'empreinte.

B - Technique de moulage

Les paramètres de la machine à injection que nous pouvons contrôler, lors du cycle de moulage sont les suivants :

- la température du pot : T_p ($^{\circ}\text{C}$)
- le temps pendant lequel le matériau fondu injecté dans le moule reste sous la pression du piston : T_{sp} (seconde)
- la température du moule : T_m ($^{\circ}\text{C}$)
- le temps total sous lequel l'échantillon reste dans le moule jusqu'à éjection : T_t (seconde)

Pendant le cycle de moulage, le moule et le pot sont portés respectivement à des températures adaptées à chaque matériau.

B - 1 Difficultés rencontrées lors du moulage

De nombreuses difficultés sont apparues lors du moulage des échantillons. Elles se résument comme suit :

- a) L'échantillon reste collé dans le moule.
- b) L'empreinte de l'aiguille métallique peut être tordue, étirée, ou subir un retrait important (Figure 13).
- c) La structure de la matière au niveau de l'électrode d'eau a un aspect orienté. Un tel état modifie d'une façon importante la croissance de l'arborescence d'eau. Une des causes possibles de cette orientation, décrite par la Figure 14, est due à la nature très complexe de l'écoulement viscoélastique du polymère lors de son injection dans le moule.

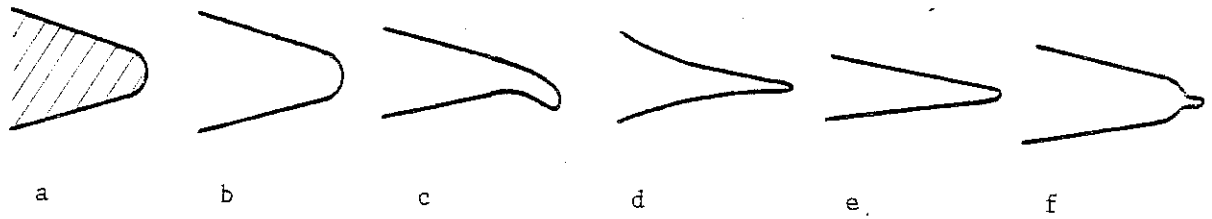
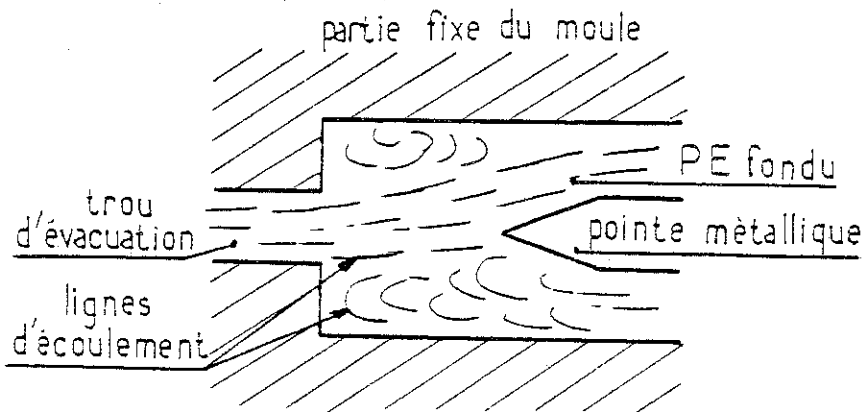


Figure 13 : Différentes formes d'empreintes obtenues lors du moulage.
a : Aiguille métallique ; b : Empreinte normale ;
c, d, e, f : Empreintes déformées : tordue, étirée ou de retrait important.



Figures 14 : Cause possible de la formation des lignes d'orientation au niveau de la pointe lors du moulage.

Ces difficultés sont plus ou moins accentuées suivant les matériaux. Nous allons les passer en revue pour chaque polymère : P.E. 11 ; P.E. 12 ; P.E. 19 ; P.E. 20 : les difficultés rencontrées fréquemment sont surtout du type a et b.

P.E.H.D. : Les difficultés sont du type b. Il a été très difficile d'obtenir des rayons de courbure de pointe ayant la valeur imposée. Les empreintes avaient tendance à s'effiler.

D'autre part, les échantillons obtenus étaient opaques, ceci a soulevé des difficultés pour le contrôle de la qualité de l'homogénéité de l'échantillon et du rayon de courbure de la pointe. Le contrôle n'a pu se faire que par prélèvements périodiques et coupes d'échantillons entre 2 prélèvements.

P.E.A. : Les granulés, forme sous laquelle nous est livré le matériau, ont tendance à se coller avant leur pénétration dans le pot.

Il a donc fallu surveiller en permanence le remplissage de la machine à injection. La difficulté du type "a" a été souvent rencontrée.

P.E.B. : Le principal problème rencontré est du type c.

P.P. : C'est le produit qui a présenté les difficultés les plus importantes. Le moulage par injection d'échantillons de forme habituelle (forme A) nécessite un démontage du moule pour chaque démoulage, la difficulté est essentiellement du type a.

P.S. : Une des difficultés de moulage de ce polymère a été déjà mentionnée lors du choix de la forme des éprouvettes en polystyrène.

B - 2 Conditions finales de moulage et qualités des échantillons

Pour tenter de surmonter les difficultés précitées, nous avons joué sur les 4 paramètres contrôlables du pot : T_p , T_m , T_{sp} , T_t .

Après de très longs tâtonnements, pouvant aller de quelques jours à quelques semaines, les conditions permettant d'obtenir des échantillons les plus parfaits possibles ont été définies. Nous les donnons dans le Tableau 5 suivant :

Matériaux	T_p (°C)	T_m (°C)	T_{sp} (seconde)	T_t (seconde)	Transparence des échantillons	Taux de réussite %
P.E. 11	200	14 - 15	10	20	assez bonne	90
P.E. 12	240	17	10	20	bonne	90
P.E. 19	200	16	10	20	bonne	90
P.E. 20	180	16	10	20	assez bonne	90
P.E.A.	195	13,5 - 15	15	30	faible	80
P.E.B.	225	15	15	40	nulle	10
P.E.C.	160	15	15	30	très bonne	90
P.E.D.	180	14 - 15	15	30	très bonne	90
P.P.	245	20	20	40	médiocre	10
P.S.	240 - 245	75	25	50	excellente	80

TABEAU 5 : Conditions de moulage par injection de chaque matériau et qualité des échantillons obtenus.

II - 2 - 2 - 2 Moulage par compression

Les échantillons de P.B.₁ et de P.P. sont moulés par compression sous forme de plaquette : forme B, Figure 12-B.

A - Description du moule

Le plan du moule est présenté sur la Figure 15. Il permet de réaliser une seule plaquette par moulage. Le moule en acier est de forme cylindrique. L'assemblage des différentes pièces (1) à (5) donne lieu à un évidement central correspondant aux dimensions extérieures de la plaquette. Cet évidement sert à la fois de réceptacle à la pièce porte-pointe (3) munie de sa pointe (4) et à la matière sous forme de granulés. Deux feuilles d'aluminium (5) placées sous la face inférieure la pièce (1) et sur sa face supérieure permet d'améliorer l'état de surface de l'échantillon, ce qui facilitera son insertion dans le réservoir.

B - Mode opératoire du moulage

*Quelques grains de polymères (P.B.₁ ou P.P.) sont placés dans le moule.

*Le moule est ensuite placé dans un four porté à une température de 160°C ou de 220°C respectivement pour des moulages à base de P.B.₁ ou de P.P.. Un thermocouple placé au sein du produit et relié à un thermomètre électronique permet de contrôler la température du matériau. Lorsque la température du produit atteint 127°C ou 180°C, qui sont les températures respectives de fusion du P.B.₁ et du P.P., le moule est retiré du four et placé sous une presse (type BECKMANN, modèle 16 Ton Press). Le moulage de la plaquette s'effectue par compression du

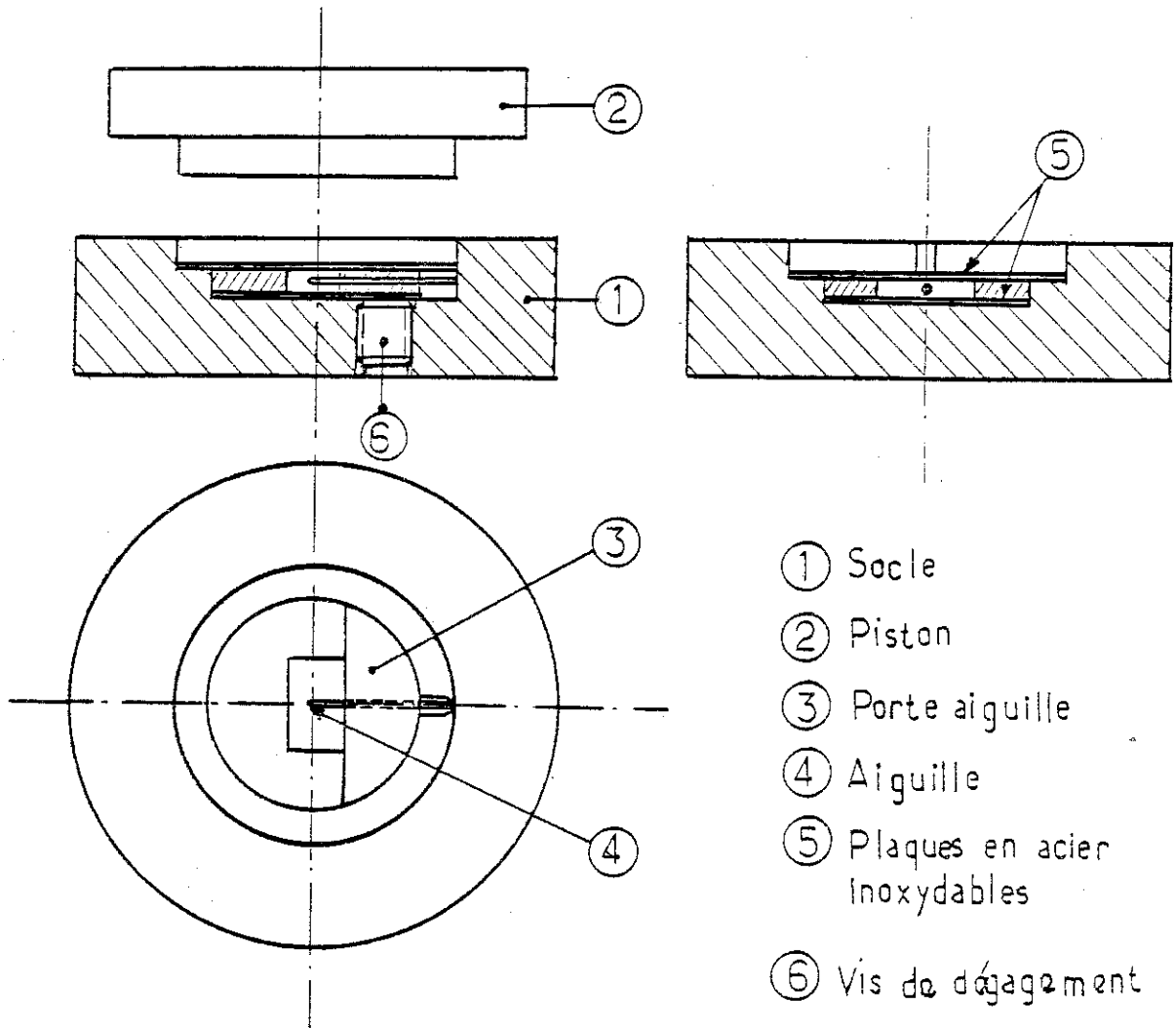


Figure 15 : Schéma du moule à compression.

matériau. La pression lue sur le cadran est portée progressivement jusqu'à une valeur de 15 bars, ce qui donne après calcul, une pression de 1123 bars sur le polymère. Puis on laisse décroître lentement la pression jusqu'à la pression atmosphérique à température ambiante.

*Le démoulage se fait à la température ambiante. Un système de vis (6) permet de dégager la plaquette munie de la pointe métallique. Celle-ci sera enlevée en prenant de grandes précautions, afin d'éviter d'en détériorer l'empreinte.

*Les aiguilles servant à réaliser les empreintes dans le polymère utilisé pour fabriquer la plaquette sont des aiguilles japonaises (OGURA), en acier inoxydable, le diamètre du corps est 1 mm, l'angle au sommet du cône terminal est de 60° et le rayon de courbure utilisé est de 10 µm.

C - Difficultés rencontrées

La faible valeur du rayon de courbure de l'aiguille rend leur utilisation délicate. On n'obtient pas toujours des empreintes ayant en leur extrémité la même forme que celle de l'aiguille et pour réussir à obtenir une éprouvette ayant un rayon de courbure bien défini, il est nécessaire de faire plusieurs moulages.

La difficulté majeure rencontrée lors du moulage du P.B.1 est l'apparition des bulles d'air au sein de l'échantillon. Elles peuvent atteindre quelques millimètres de diamètre. On rejette les échantillons ayant des bulles près de l'empreinte de l'aiguille afin d'éviter les claquages à leur niveau, 30 à 40 % des échantillons sont ainsi éliminés pour les P.B.1 et 5 à 10 % pour le P.P..

II - 3 CONTROLE ET TRI DES ECHANTILLONS

Avant d'être soumis aux essais électriques, les échantillons subissent les contrôles suivants :

1 - Etat de l'empreinte : Dans le cas des échantillons transparents, le rayon de courbure des empreintes a été contrôlé sous microscope optique avec un grossissement de 500. Nous avons rejeté les échantillons dont l'empreinte portait des défauts ainsi que ceux dont le rayon de courbure ne correspondait pas à la valeur choisie avec une tolérance de $\pm 1 \mu\text{m}$.

Pour les échantillons non transparents, ce contrôle s'est fait par prélèvement, puis, à posteriori, sur les coupes pour l'observation des arborescences.

2 - Mesure de la distance inter-électrode : Nous avons gardé les échantillons dont la distance inter-électrode est de 2,5 mm $\pm 0,1$ mm.

3 - Observation de la structure au niveau de la pointe : Les échantillons ayant près de la pointe de l'empreinte des zones qui présentent une structure orientée (lignes d'écoulement ...) sont rejetés.

II - 4 PREPARATION DES ECHANTILLONS

I - 4 - 1 Recuit

Le traitement de recuit des échantillons est utilisé pour :

- Etudier et minimiser l'influence de contraintes mécaniques résiduelles établies durant le moulage.
- Etudier son influence sur la propagation des arborescences d'eau en faisant varier la morphologie des matériaux.

A - Etude de l'influence du recuit sur la propagation des arborescences d'eau dans le but de minimiser les contraintes résiduelles

Les matériaux utilisés sont le P.E. 11 et P.E. 12.

Pour mieux examiner et analyser l'influence du recuit sur la propagation des arborescences d'eau, quatre paramètres principaux ont été mis en jeu :

- le dégazage ou non des échantillons ainsi que sa durée
- l'ambiance du traitement de recuit
- la température ainsi que la durée de recuit
- le temps de refroidissement des échantillons

La courbe de la température de recuit en fonction du temps est donnée par la Figure 16. Le Tableau 7 nous donne les conditions liées aux quatre paramètres cités plus haut, qui nous serviront pour l'expérience du Paragraphe III - 1 - B sur l'influence du recuit sur la propagation des arborescences d'eau.

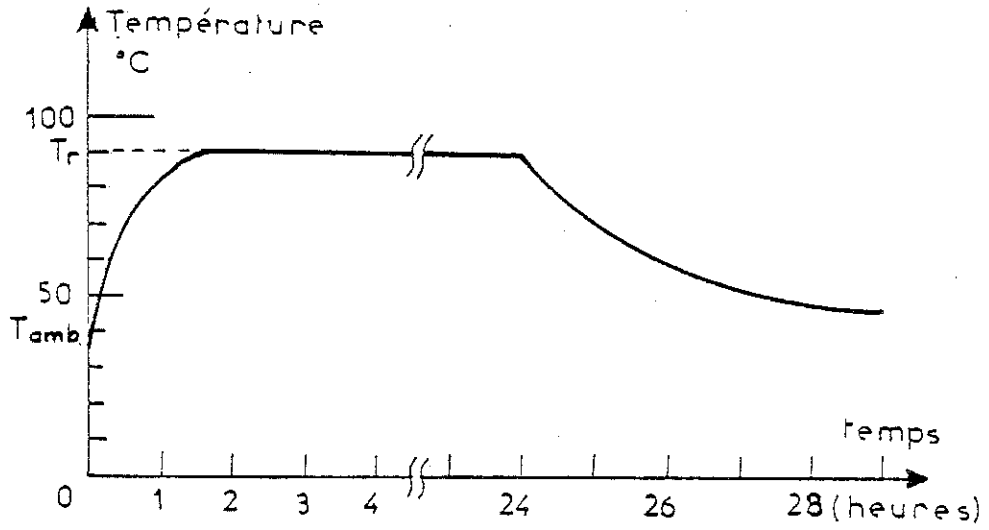


Figure 16 : Courbe de la température de recuit en fonction du temps pour l'étude de l'effet de recuit.

T_r : Température de recuit.

B - Minimisation de l'influence des contraintes mécaniques résiduelles

Afin de minimiser la présence, donc l'influence néfaste de contraintes mécaniques résiduelles ayant pu apparaître lors du moulage, les échantillons ci-dessous ont été recuits. La durée de ce recuit est de 48 heures sous une température dépendant de la nature de l'échantillon comme l'indique le Tableau 6.

Matériaux	P.E.A.	P.E.B.	P.S.	P.E.H.D.	P.P.
Température de recuit °C	65	70	80	80	100

TABEAU 6 : *Température de recuit de différents matériaux.*

Afin d'éviter tout risque néfaste d'oxydation, les échantillons ont été dégazés dès leur moulage pendant 24 heures et les recuits ont été réalisés sous atmosphère d'azote.

C - Variation de la morphologie des échantillons de Polybutène 1

La variation de morphologie (taille des sphérolites) a été effectuée par traitement thermique. Quatre modes de traitements différents ont été effectués, dont les courbes de température sont données par la Figure 17, de façon à obtenir quatre morphologies différentes que nous désignerons respectivement par M_1 ; M_2 ; M_3 ; M_4 du même matériau qui est le P.B.1.

TABLEAU 7 : Conditions de traitement de recuit pour le Paragraphe III - 1 - B.

Matériaux	Groupe d'échantillons	Rayon de courbure de la pointe μm	Angle au sommet de la pointe	Dégazage	Durée de dégazage	Traitement de recuit	Ambiance de recuit	Température de recuit $^{\circ}\text{C}$	Durée de recuit	Temps de refroidissement	Nombre d'échantillons testés
P.E. 11	A	15	30°	Néant	-	Néant	-	-	-	-	4
P.E. 11	B	15	30°	Néant	-	Oui	Air ambiant	80	24 h	2 h	4
P.E. 11	C	15	30°	Oui	10 mn	Oui	Azote	80	24 h	2 h	4
P.E. 11	D	15	30°	Oui	10 mn	Oui	Azote	90	24 h	2 h	4
P.E. 11	A ₁	8	60°	Oui	4 j	Oui	Azote	80	24 h	2 h	12
P.E. 11	B ₁	8	60°	Néant	-	Néant	-	-	-	-	12
P.E. 12	C ₁	8	60°	Oui	4 J	Oui	Azote	80	24 h	2 h	12
P.E. 12	D ₁	8	60°	Néant	-	Néant	-	-	-	-	12
P.E. 11,	A ₂	8	60°	Oui	5 j	Oui	Vide	90	7 j	2 h	9
P.E. 11	B ₂	8	60°	Oui	5 j	Oui	Vide	90	24 h	2 h	9
P.E. 11	C ₂	8	60°	Néant	-	Néant	-	-	-	-	9

Les opérations de traitement thermique sont réalisées à partir de la phase fondue sous atmosphère d'azote sur des plaquettes de P.B.₁.

M₁ : L'échantillon est directement trempé dans la glace à 0°C : courbe n° 1 de la Figure 17.

M₂ : L'échantillon est sorti à l'air ambiant et cristallise sous l'effet de l'inertie thermique du moule. On le démoule quand la température du moule atteint 90°C : courbe n° 3 de la Figure 17.

M_N : Par convention, M_N indiquera la morphologie des échantillons qui n'ont pas reçu de traitement thermique.

M₃ : L'échantillon fondu est remis dans un autre four à 130°C, qui est à une température voisine de celle de fusion du P.B.₁. On éteint le four. L'échantillon cristallise lentement sous l'effet de l'inertie thermique du four. Quand la température de 90°C est atteinte, on retire l'échantillon et on le démoule tout de suite : courbe n° 2 de la Figure 17.

M₄ : L'échantillon reste dans le four à 160°C, on éteint celui-ci et l'échantillon cristallise très lentement sous l'effet de l'inertie thermique du four : courbe n° 4 de la Figure 17.

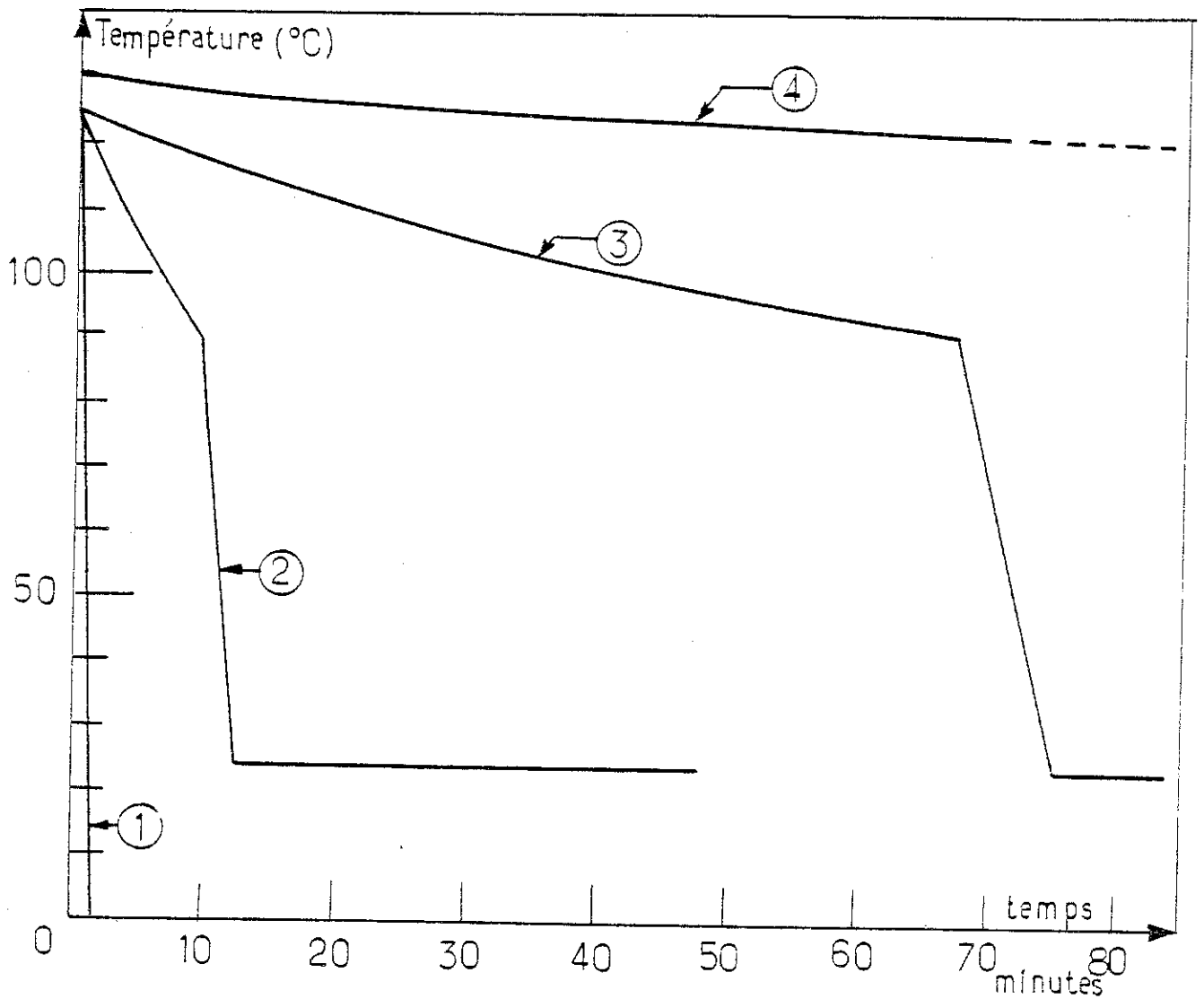


Figure 17 : Courbes de température des traitements thermiques des échantillons de P.B., pour la variation de morphologie.

- 1 : Trempe à 0°C.
- 2 : Trempe à l'air ambiant.
- 3 : Cristallisation lente.
- 4 : Cristallisation très lente.

II - 4 - 2 Cas des matériaux réticulés

La réticulation des matériaux ayant été obtenue par voie chimique, il est nécessaire d'éliminer l'acétophénone et l'alcool cumylique principaux sous produits volatiles des réactions de réticulation et qui ont un effet retardateur mais non durable dans le temps sur la propagation des arborescences d'eau [5].

Afin d'éliminer ces produits, les échantillons réticulés, moulés par compression sous forme de plaquette, ont été dégazés dans une étuve HERAEUS pendant 503 heures, sous vide de 1 mm de Hg et sous une température de 60°C.

II - 4 - 3 Remplissage de l'aiguille d'eau avec la solution de NaCl

Les échantillons triés ayant subi ou non les traitements thermiques sont remplis avec une solution de NaCl à 0,1 M/L. Les bulles d'air restant au fond de l'empreinte et représentant autant de sites de décharges partielles (phénomènes parasites à éviter) sont chassées en tapant doucement sur l'échantillon. La disparition des bulles est vérifiée au microscope optique. Les échantillons sont ensuite fermés avec des bouchons en téflon ou en polyéthylène munis de l'électrode en platine. Ils sont enfin disposés sur le banc d'essai.

II - 5 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II - 5 - 1 Dispositifs de visualisation et de mesure de la longueur des arborescences d'eau

On observe la propagation des arborescences d'eau et on mesure leur longueur à travers un microscope, par l'intermédiaire d'une caméra vidéo. L'image ainsi donnée est visualisée sur un écran de télévision. Le schéma général du dispositif est représenté par la Figure 18.

Le système comporte une source de lumière avec un condenseur, un microscope (grossissement de l'objectif 4, oculaire : 12,5), une caméra vidéo noir et blanc reliée à un téléviseur. L'image peut être grossie 50 à 500 fois.

La mesure de la longueur L de l'arborescence d'eau en fonction du temps est le résultat d'une moyenne prise selon trois directions (Figure 19). La première dans l'axe de l'empreinte, les deux autres parallèlement aux côtés du cône de

$$\text{l'empreinte : } L = \frac{a + b + c}{3}$$

Cette mesure ainsi que celle du rayon de courbure se font en calquant l'image sur l'écran dans le cas des échantillons transparents.

Dans le cas des échantillons opaques tel que le P.E.H.D., on procède de la façon suivante : on mesure la longueur des arborescences sur les microsections, effectuées au microtome d'un lot d'échantillons à un instant donné.

Dans ce cas, chaque point expérimental est issu d'échantillons différents, ce qui nécessite l'utilisation de quarante échantillons pour une série d'essai.

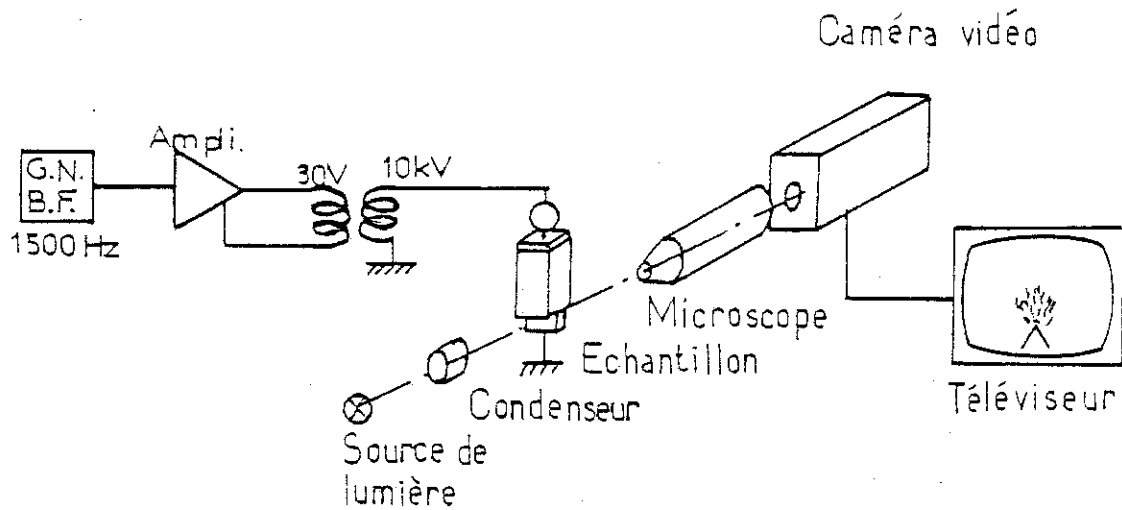


Figure 18 : Schéma du dispositif de visualisation et mesure de la longueur des arborescences d'eau.

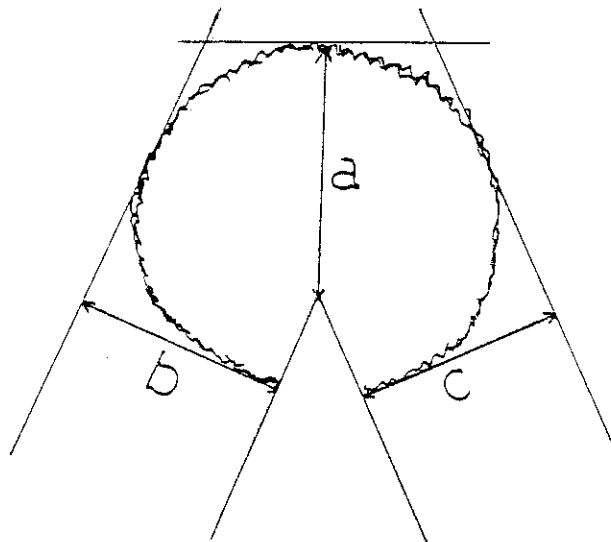


Figure 19 : Mesure de la longueur de l'arborescence d'eau.

$$L = \frac{a + b + c}{3}$$

II - 5 - 2 Montage électrique

Le schéma du montage électrique est donné par la Figure 20.

La haute tension est fournie par un transformateur (CECLA 5 à 30 V/10 kV) dont la fréquence de résonance est de l'ordre de 2000 Hz.

Le transformateur est alimenté par un générateur basse fréquence (modèle PHILIPS, type PM 5107 : 10 Hz à 100 kHz) par l'intermédiaire d'un amplificateur de puissance (marque TECHNICS, type SF 902 : 2 x 60 W), un compteur horaire permet de totaliser le temps pendant lequel les échantillons ont été sous tension.

Toutes les cellules d'essai décrites plus bas comportent un dispositif de sécurité qui coupe la haute tension dès qu'on ouvre le couvercle.

II - 5 - 3 Cellules d'essai

- 1 - Quand le nombre d'échantillons ne dépasse pas une quinzaine, ils peuvent être mis dans un porte-échantillon, conçu pour être mis sur le banc optique. On peut alors suivre la propagation des arborescences d'eau sous tension à condition de bien protéger par un blindage le tube de la caméra. Ce type de porte-échantillon est muni d'un système à déplacement micrométrique, permettant de positionner l'échantillon devant le microscope.

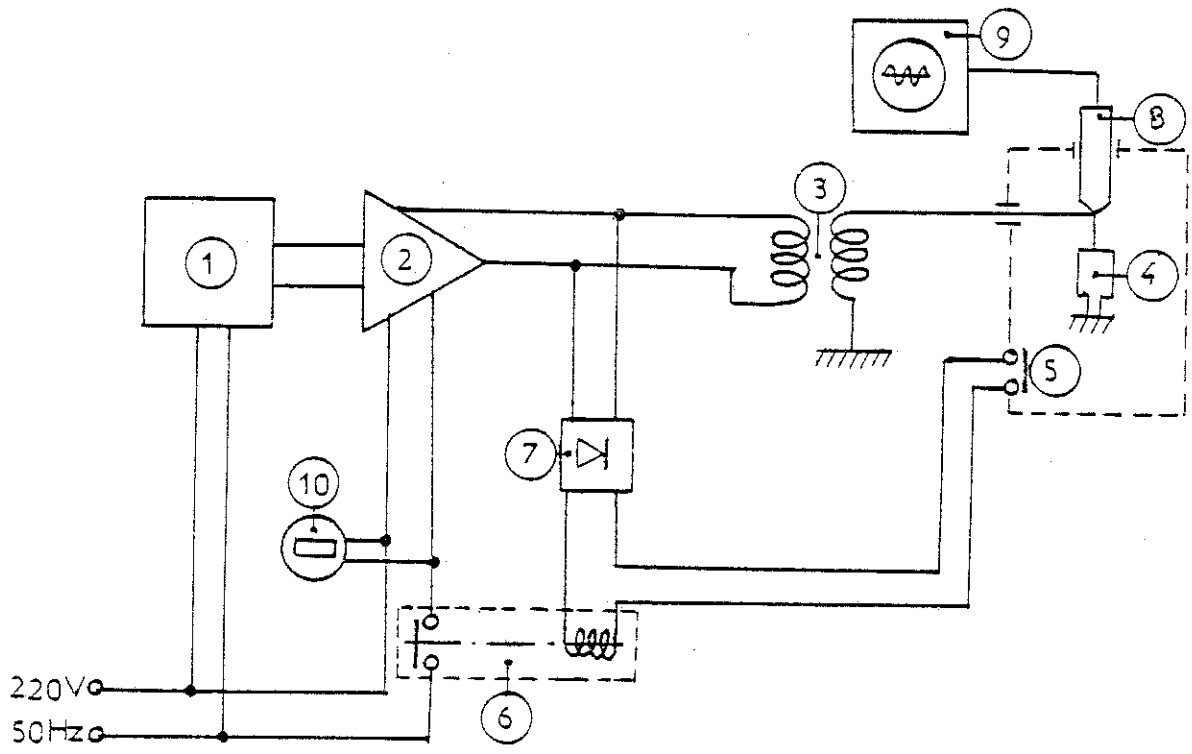


Figure 20 : Schéma de l'alimentation électrique.

- 1 : Générateur basse fréquence.
- 2 : Amplificateur.
- 3 : Transformateur.
- 4 : Echantillon.
- 5 : Dispositif de sécurité.
- 6 : Relais 12 V continu.
- 7 : Redresseur.
- 8 : Sonde haute tension 1/1000.
- 9 : Oscilloscope.
- 10 : Compteur horaire.

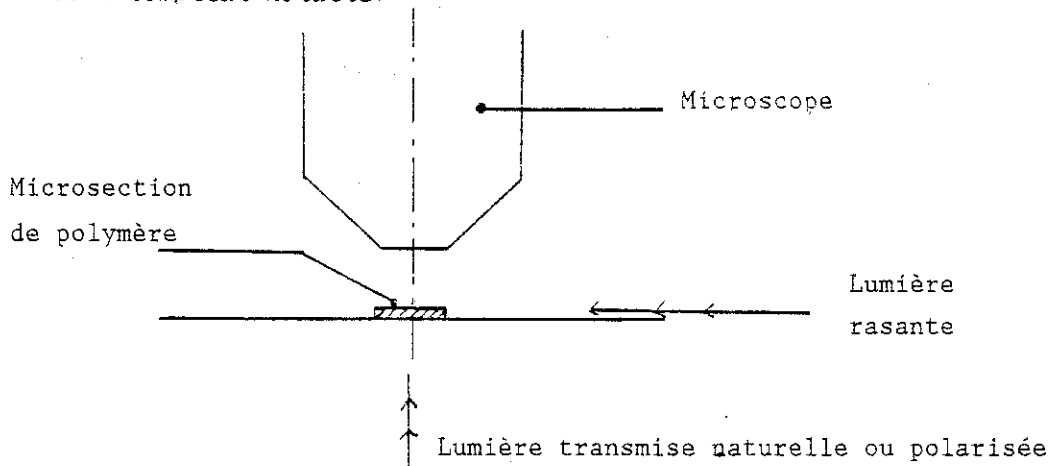


Figure 22 : Observation des microsections des polymères au microscope optique.

- 2 - Porte-échantillon tournant : il est constitué par un plateau tournant de forme circulaire, entraîné par un petit moteur (marque CROUZET, type 82496 : 50 Hz, 220 V, $v = 1$ R.P.M.). Le schéma est donné par la Figure 21. Ce système peut porter 35 échantillons. Une particularité de ce système tournant est sa capacité de pouvoir prendre des photos semi-automatiquement. La caméra-vidéo est alors remplacé par un appareil photo (OLYMPUS OM2) muni d'un moteur et d'un dos à 250 vues).
- 3 - Cage métallique : elle peut contenir 60 échantillons. Elle est utilisée pour des essais à temps long (1000 heures ou plus). Pour chaque mesure, on coupe la tension et on observe l'arborescence d'eau au banc optique.

II - 5 - 4 Dispositif de mesure automatique [37]

Le principe de base du système optique est le même qu'au Paragraphe II - 5 - 1.

La longueur de l'arborescence est mesurée dans l'axe de la pointe à partir d'un échantillonnage de signal vidéo dans une petite zone encadrant l'axe de la pointe sur l'écran.

Le changement de la transmission de lumière le long de l'axe est détecté et mis en mémoire dans l'appareil commandé par un microcalculateur.

Les avantages de ce système sont : l'amélioration de la qualité de mesure, la dispense d'un travail fastidieux pour l'opérateur car il peut effectuer rapidement un grand nombre de mesures.

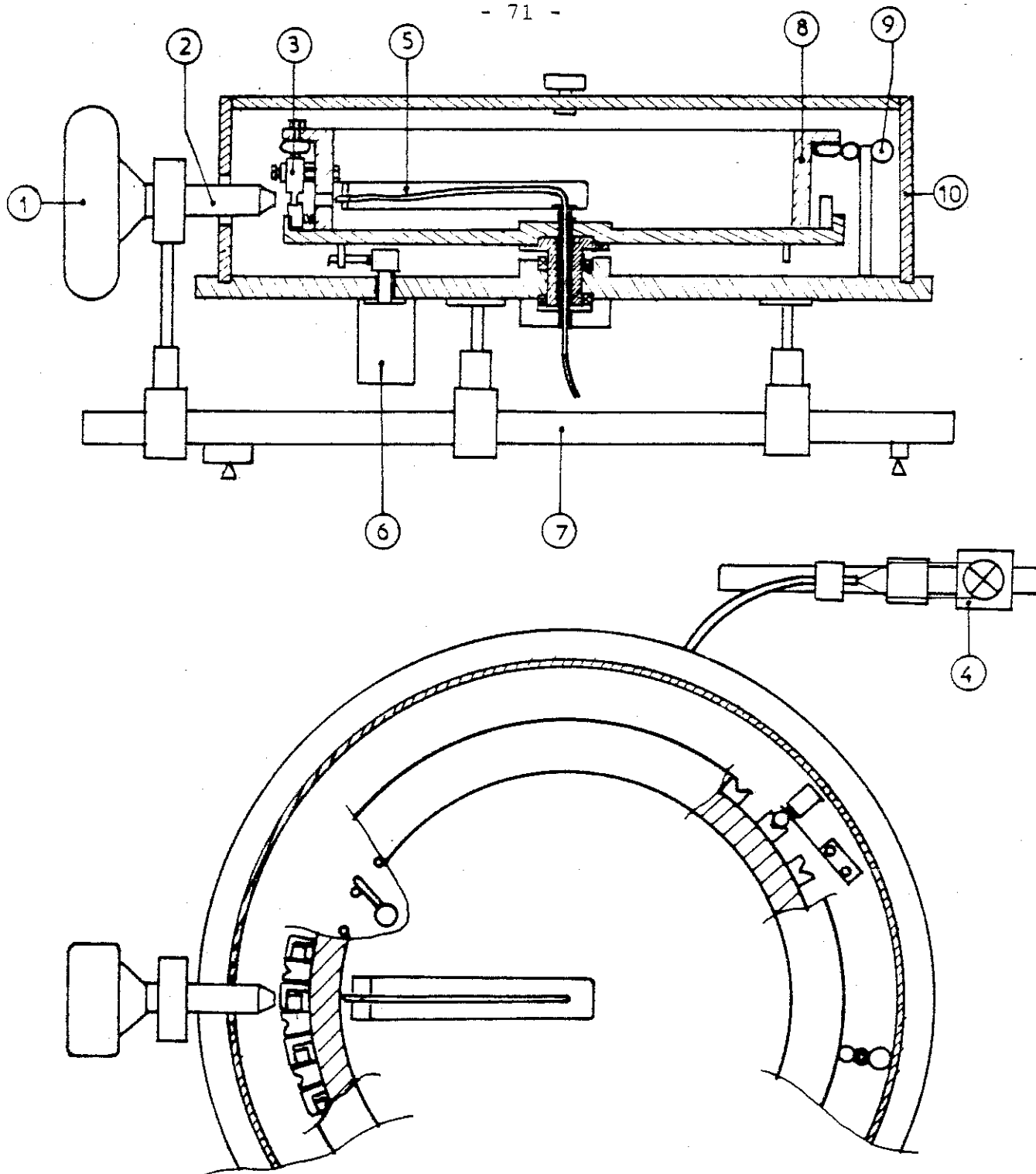


Figure 21 : Schéma du porte-échantillon tournant.

- 1 : Appareil photo (Olympus OM2).
- 2 : Microscope.
- 3 : Echantillon.
- 4 : Ensemble d'éclairage.
- 5 : Fibre optique (fixe).
- 6 : Moteur d'entraînement.
- 7 : Banc optique, support de l'ensemble.
- 8 : Ensemble tournant.
- 9 : Amenée de tension.
- 10 : Couvercle en plexiglas muni d'un dispositif de sécurité.

II - 5 - 5 Dispositif de recuit

Le dispositif de recuit comprend une enceinte à double paroi dans laquelle les échantillons sont placés. La conception de l'enceinte permet d'y faire le vide et de la remplir par un gaz inerte comme l'azote.

La régulation thermique est assurée par la circulation d'huile provenant d'un ultra-thermostat de grande capacité.

Un thermocouple relié à un thermomètre digital permet de connaître la température à l'intérieur de l'enceinte.

II - 5 - 6 Caractérisation des échantillons

Le taux de cristallinité des échantillons est mesuré par la méthode de calorimétrie différentielle à balayage.

L'appareil utilisé est de marque PERKIN ELMER 2.

II - 5- 7 Dispositif d'observation de la morphologie du polymère et de la structure des arborescences d'eau

Les échantillons sont découpés à l'aide d'un microtome (marque LEITZ 1400).

L'épaisseur des coupes obtenues est supérieure ou égale à 10 μm . Les coupes sont observées au microscope optique polarisant de marque OLYMPUS, modèle BHSP, muni d'un dispositif de prise de vue automatisée, modèle PM LOAD (Figure 22).

La superposition de la lumière polarisée avec la lumière transmise ou rasante, permet par un réglage judicieux de la luminosité d'observer à la fois la morphologie du polymère, la structure et la localisation de l'arborescence d'eau.

II - 6 CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR LES ESSAIS ELECTRIQUES

Les conditions expérimentales utilisées tout-au-long de ce travail sont les suivantes :

Tension appliquée	: 7 kVM à 10 kVM
Fréquence de la tension	: 1500 Hz
Solution	: NaCl à 0,1 M/L dans l'eau désionisée bidistillée
Electrode	: En platine
Rayon de courbure de la pointe	: 5 μ m à 15 μ m
Distance inter-électrode	: 1,5 mm à 2,5 mm
Nombre d'échantillons	: 10 à 40
La durée de l'expérience est de	: 7 heures à plus de 2000 heures

II - 7 CARACTERISATION DES COURBES DE PROPAGATION DES ARBORESCENCES D'EAU

Les observations réalisées au cours de la propagation des arborescences d'eau permettent d'obtenir pour chaque échantillon un certain nombre de couples (L, t). L : longueur de l'arborescence ; t : durée d'application de la tension pour cette longueur. L'ensemble de tous ces points expérimentaux obtenus avec les différentes éprouvettes caractérise la propagation des arborescences d'eau. Un exemple est donné par la Figure 23.

On peut y distinguer 2 phases bien distinctes [8] : une première phase que nous appellerons phase A où la cinétique de propagation est très rapide. Cette phase dure environ une dizaine d'heures pour une tension de 10 kVM de fréquence 1500 Hz, et une valeur du rayon de courbure de la pointe 10 μ m. Une deuxième phase que nous appellerons phase B où la croissance de l'arborescence d'eau est beaucoup plus lente et qui dure jusqu'à la fin de l'expérience.

On peut chercher à représenter la variation de la longueur de l'arborescence en fonction du temps par une loi mathématique. Si on porte l'ensemble des points expérimentaux de la Figure 23 en coordonnées logarithmiques (Figure 24), nous remarquons que les courbes obtenues sont des droites sur au moins 2 décades si on ne tient pas compte des premiers relevés. Ainsi pour un temps supérieur à 10 heures environ, dans nos conditions d'essai, on peut dire que les courbes de croissance obéissent à une loi de la forme $L = a t^b$, a et b étant des coefficients indépendants de t.

En ce qui concerne le début de la propagation des arborescences d'eau, la loi mathématique à laquelle elle obéit est aussi en accord avec le travail d'ASHCRAFT [68] de la forme $L = a t^b$ mais avec des coefficients a et b différents de ceux obtenus aux temps longs.

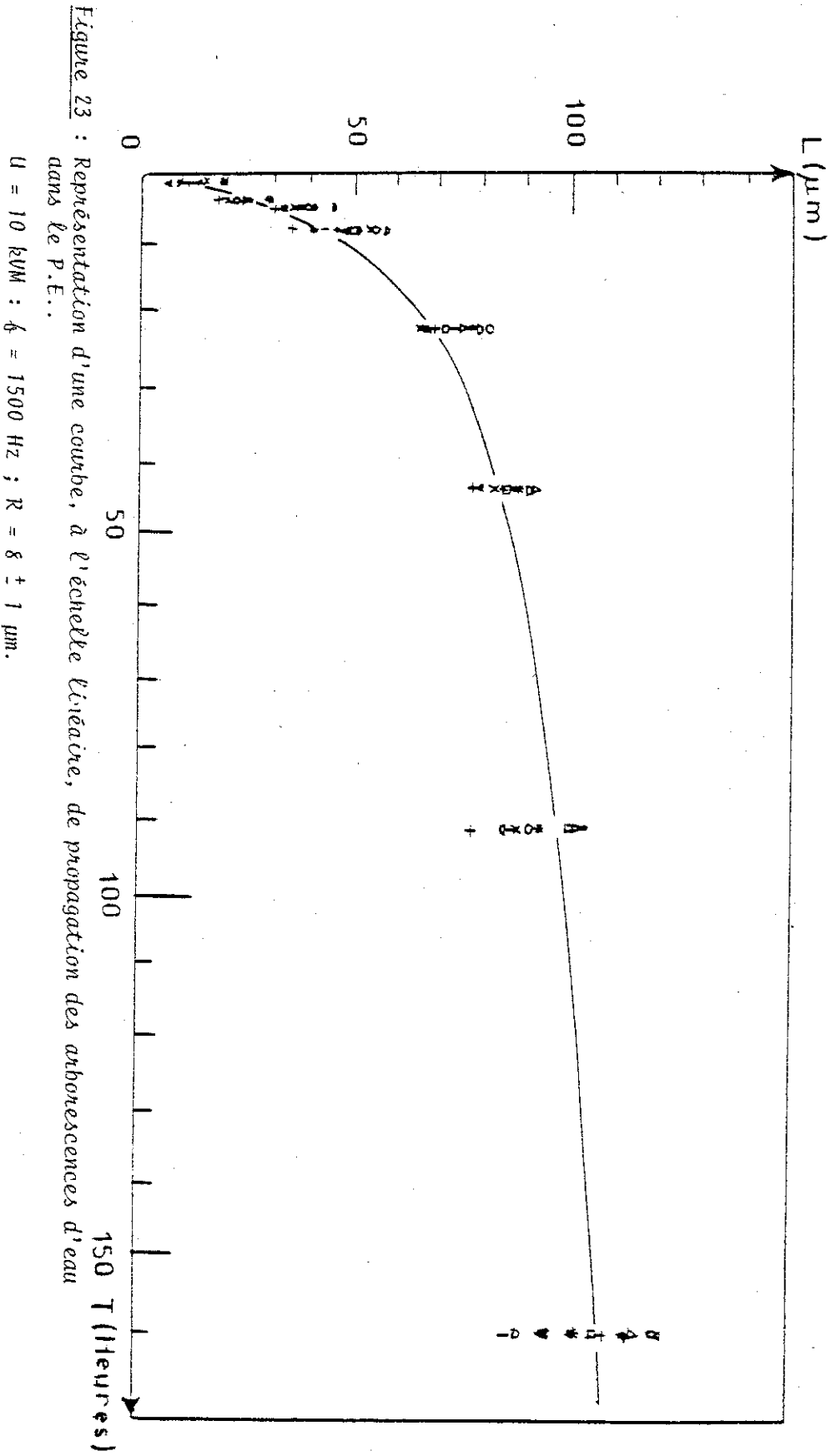


Figure 23 : Représentation d'une courbe, à l'échelle linéaire, de propagation des arborescences d'eau dans le P.E..

$U = 10$ kVM ; $\delta = 1500$ Hz ; $R = 8 \pm 1$ μm .

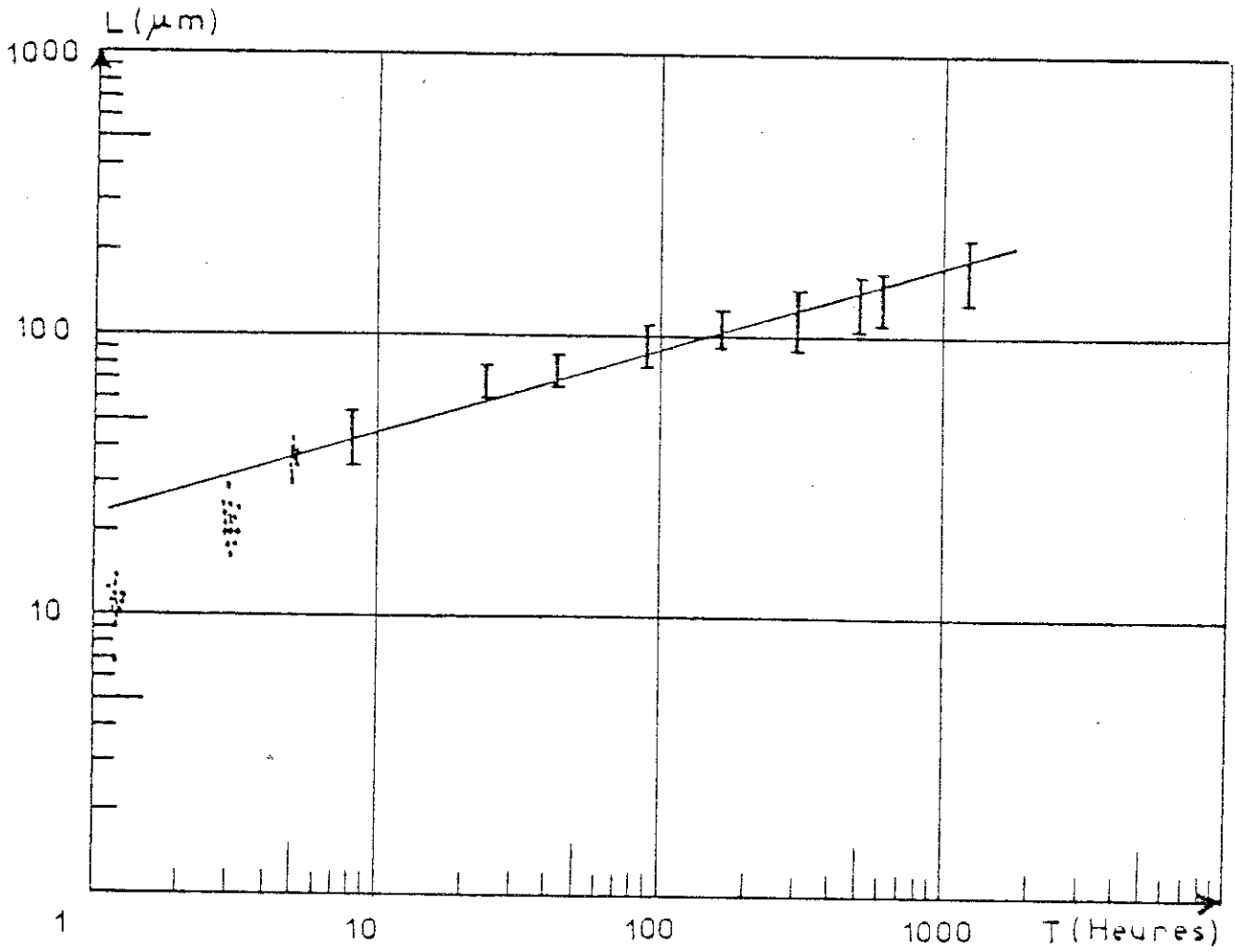


Figure 24 : Représentation à l'échelle logarithmique de la propagation des arborescences d'eau dans le P.E. A.

$U = 10 \text{ kV/m}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 8 \pm \mu\text{m}$.

II - 8 CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR L'ESSAI DE FISSURATION
MECANIQUE EN REGIME DE FATIGUE ET SOUS ENVIRONNEMENT

La résistance des différents matériaux à la fissuration mécanique sous contrainte et sous environnement en régime de fatigue a été étudiée dans les conditions suivantes : les échantillons non entaillés sont soumis à un test de flexion alternée, de fréquence 2,7 Hz. Ils ont 50 mm de long et 3 mm d'épaisseur. L'agent actif de fissuration est l'ANTAROX CO 630 dilué à 10 % dans l'eau.

Les essais mécaniques ont été réalisés gracieusement au Laboratoire de Meyrin de la Société B.P. CHEMICALS (Suisse).

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous exposerons dans ce Chapitre, les résultats expérimentaux obtenus au cours de notre étude. Nous y examinerons l'influence, sur la propagation des arborescences d'eau, de l'effet de recuit, de la masse moléculaire, de la réticulation et de la nature du polymère.

Nous ne nous bornerons pas à déterminer des courbes de propagation, mais nous donnerons également des résultats sur la structure de l'arborescence d'eau et sa localisation dans la morphologie du polymère.

De plus, nous donnerons des résultats d'expériences en fatigue mécanique sous environnement, ce qui nous permettra de comparer les effets respectifs d'une dégradation induite soit par un champ de force d'origine électrique, soit par un champ de force d'origine mécanique.

III - 1 INFLUENCE DU RECUIT SUR LA PROPAGATION
DES ARBORESCENCES D'EAU

Tout d'abord, nous allons examiner l'effet du recuit sur des contraintes résiduelles dues à l'injection du polymère dans le moule. Puis nous verrons l'influence des conditions de recuit (dégazage, température, environnement) sur la propagation des arborescences d'eau.

A - Action du recuit sur les contraintes résiduelles

La Photo 3, relative à un échantillon recuit montre bien l'aspect régulier de l'arborescence d'eau dû à l'isotropie du matériau au voisinage de la pointe.

Sur la Photo 4, on remarque très bien des lignes de contraintes internes dans le matériau. Leur présence a une grande influence sur les arborescences d'eau. On remarque en effet que leur propagation est anormalement ralentie dans l'axe de l'aiguille d'eau qui est la direction du champ électrique ; par contre l'arborescence a tendance à se propager plus rapidement le long de ces lignes de contraintes. Une telle influence a été concrétisée en traçant les courbes de propagation de l'arborescence d'eau, Figure 26, suivant des axes relatifs à la direction de l'orientation de la matière : ox, ox' représentent la direction globale de l'orientation ; oy la direction perpendiculaire ainsi que l'axe de l'aiguille d'eau (Figure 25).

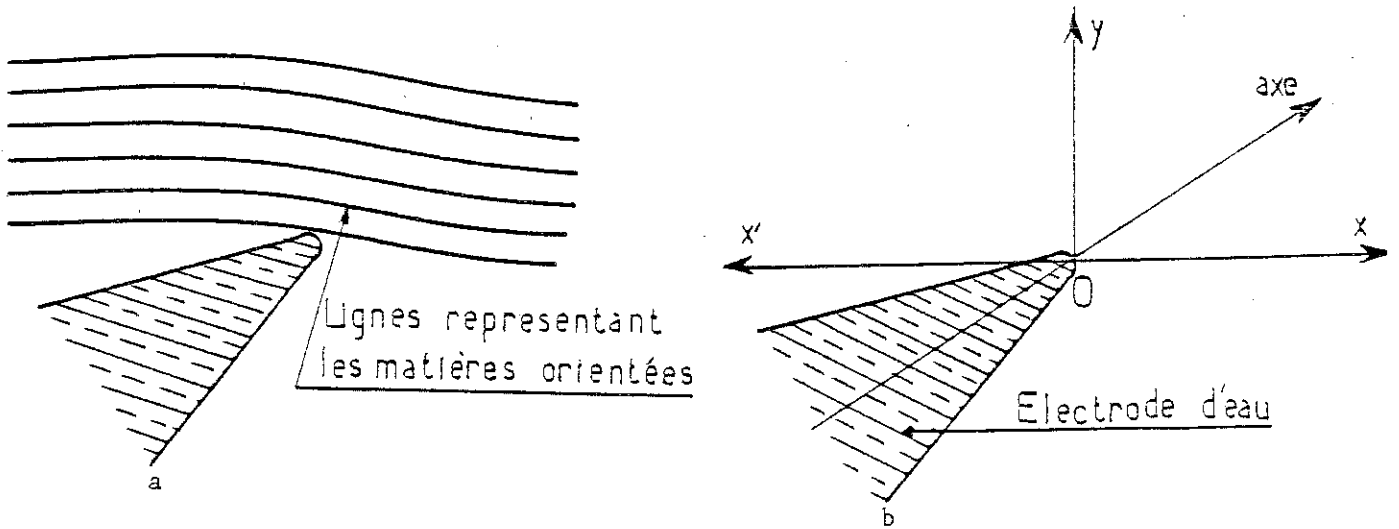


Figure 25 : a : Schéma de la structure orientée au voisinage de l'électrode d'eau.
 b : Axes selon lesquels nous avons mesuré la propagation des arborescences ; xox' : direction globale de l'orientation.

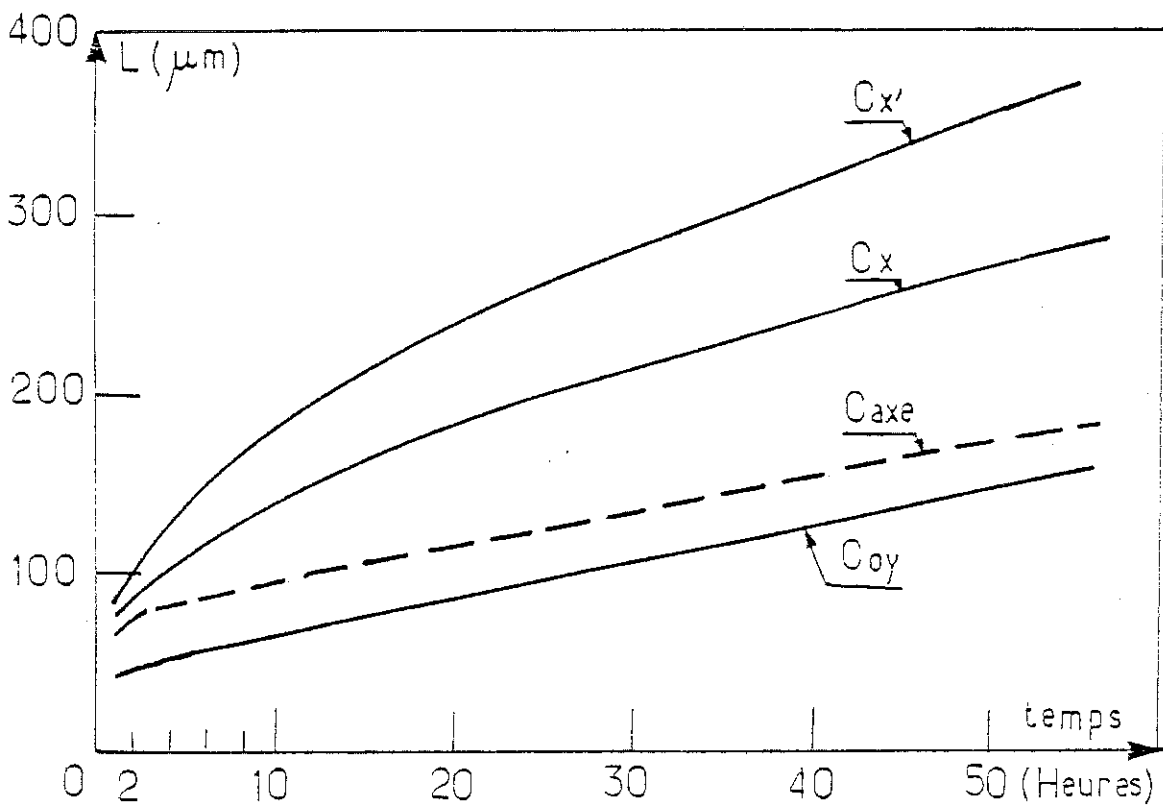


Figure 26 : Courbe de croissance des arborescences d'eau suivant les axes relatifs à la direction de l'orientation : C_x suivant ox ; $C_{x'}$ suivant ox' ; C_{axe} suivant l'axe de l'aiguille d'eau ; C_{oy} suivant oy .

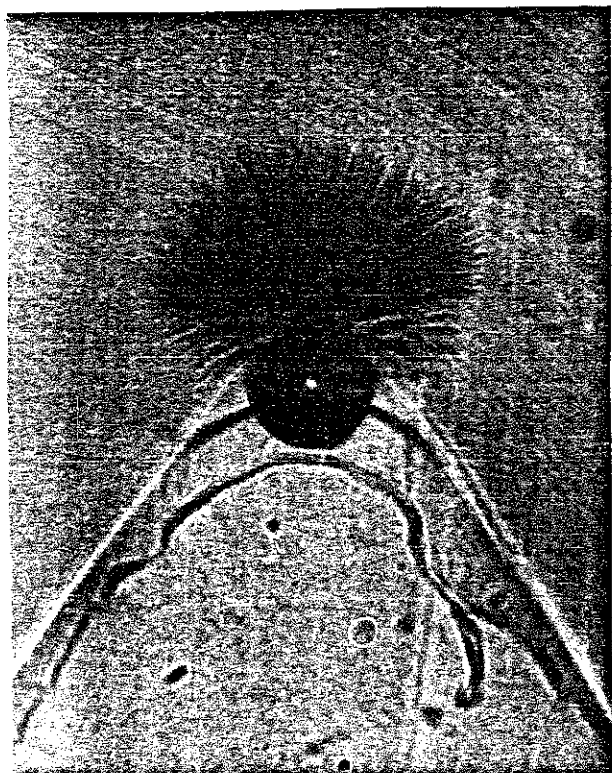


Photo 3 : Arborescence d'eau dans le P.E. 12 (lumière transmise), au bout de 92 heures ; recuit à 80°C ; 24 h sous azote après dégazage de 4 jours. X 270



Photo 4 : Arborescence d'eau dans le P.E. à structure orientée : soumis sous tension pendant 144 heures. X 135

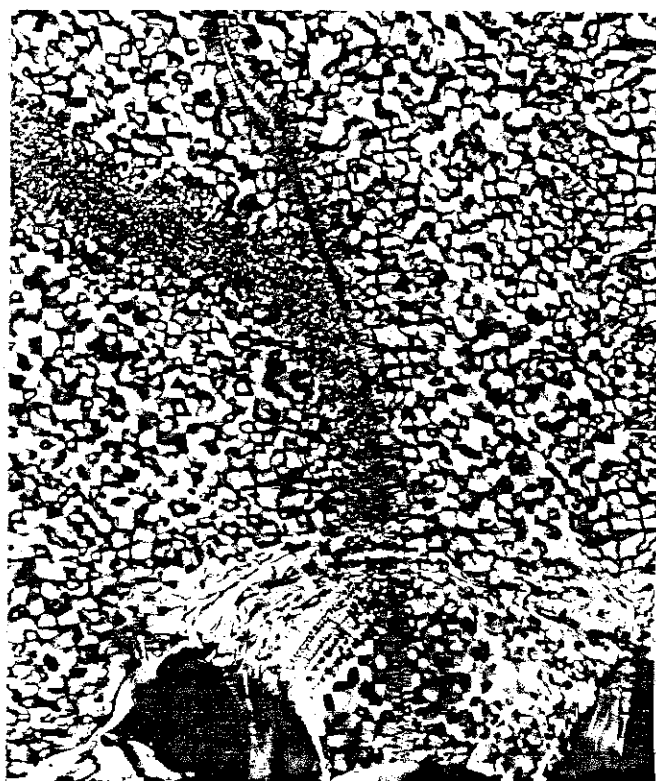


Photo 5 : Orientation de la structure et de la morphologie dans le P.E., prise sous lumière polarisée (flèche noire), au voisinage de la pointe. X 130

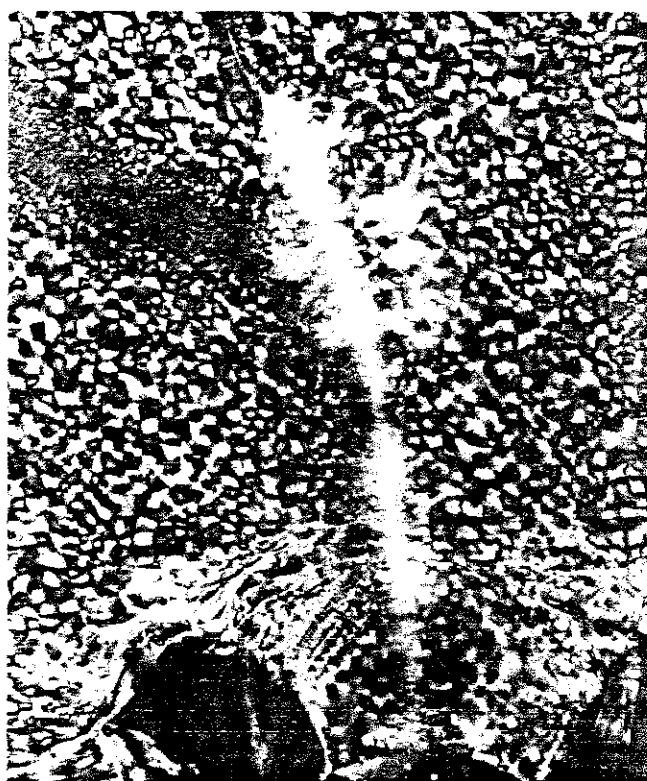


Photo 6 : Arborescence d'eau suivant la morphologie orientée (570 heures), superposition de lumière polarisée et rasante.

La Photo 5 prise en lumière polarisée dans le polymère non recuit représente une coupe dans la région de contraintes. On y remarque bien le défaut créé par cette contrainte dans la structure du matériau. La Photo 6, qui est la même que la précédente prise en lumière polarisée à laquelle on a superposé une lumière rasante, révèle la propagation de l'eau (zone claire correspondant à la diffusion de la lumière par l'eau), préférentiellement le long de ce défaut.

B - Action des conditions de recuit sur la propagation des arborescences d'eau

Les essais électriques ont été effectués sur les polyéthylènes basse densité P.E. 11 et P.E. 12 ne contenant pas d'antioxydant. Les conditions de recuits sont données par le Tableau 7 (Paragraphe II - 4 - 1 - A).

L'influence des conditions du recuit et du recuit lui-même est illustrée par les courbes présentées sur les Figures 27 à 30.

Les résultats ainsi obtenus sont groupés dans le Tableau 8.

C - Conclusion

Les courbes des Figures 27 à 30 illustrent l'influence des conditions de recuit (durée, température, environnement) et de dégazage préalable de l'échantillon sur la propagation des arborescences d'eau.

Nous en concluons qu'il faut préférer un recuit précédé d'un bon dégazage préalable des échantillons et effectué sous atmosphère d'azote.

En effet, une telle opération permet de remplacer le gaz actif tel que l'oxygène piégé dans le matériau qui semblerait être un facteur d'augmentation de la vitesse de la propagation des arborescences d'eau [42].

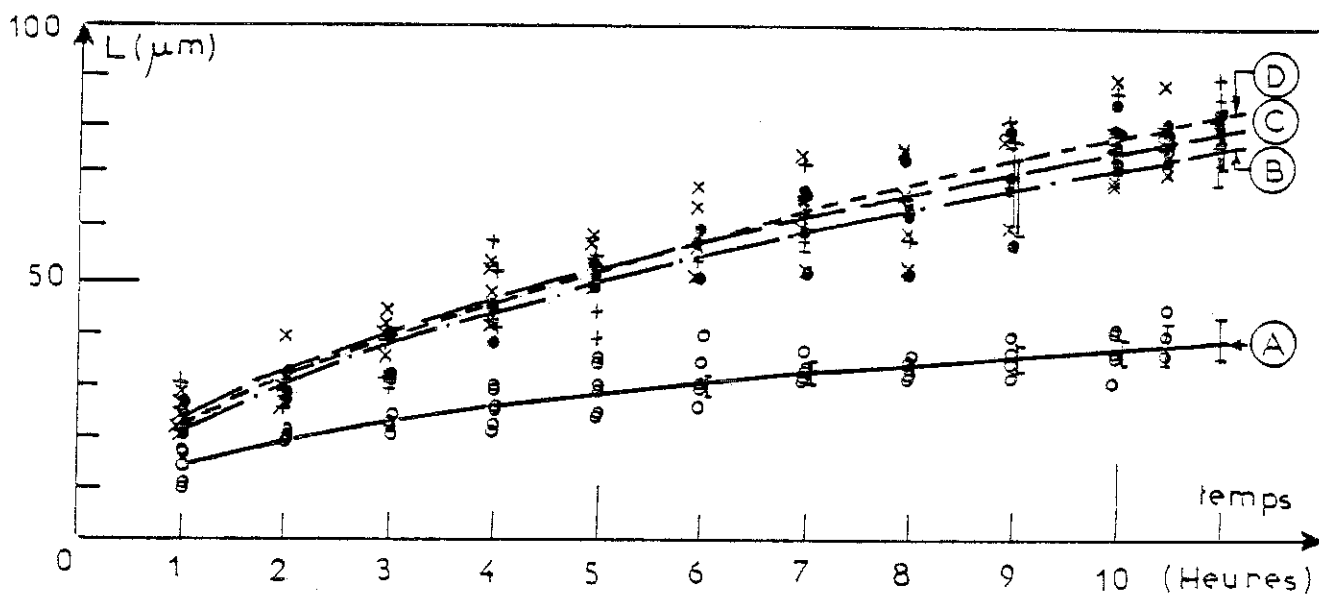


Figure 27 : Influence du recuit des échantillons.
Courbes de propagation des arborescences d'eau dans le P.E. 11.

- o A : Echantillons nons recuits.
 - x B : Echantillons recuits sous air ambient à 80°C/24 h.
 - C : Echantillons dégazés 10 mn, recuits sous azote à 80°C/24 h.
 - + D : Echantillons dégazés 10 mn, recuits sous azote à 90°C/24 h.
- $U = 10 \text{ kVmax}$; $R = 15 \text{ }\mu\text{m}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
 NaCl à $0,1 \text{ M/L}$.

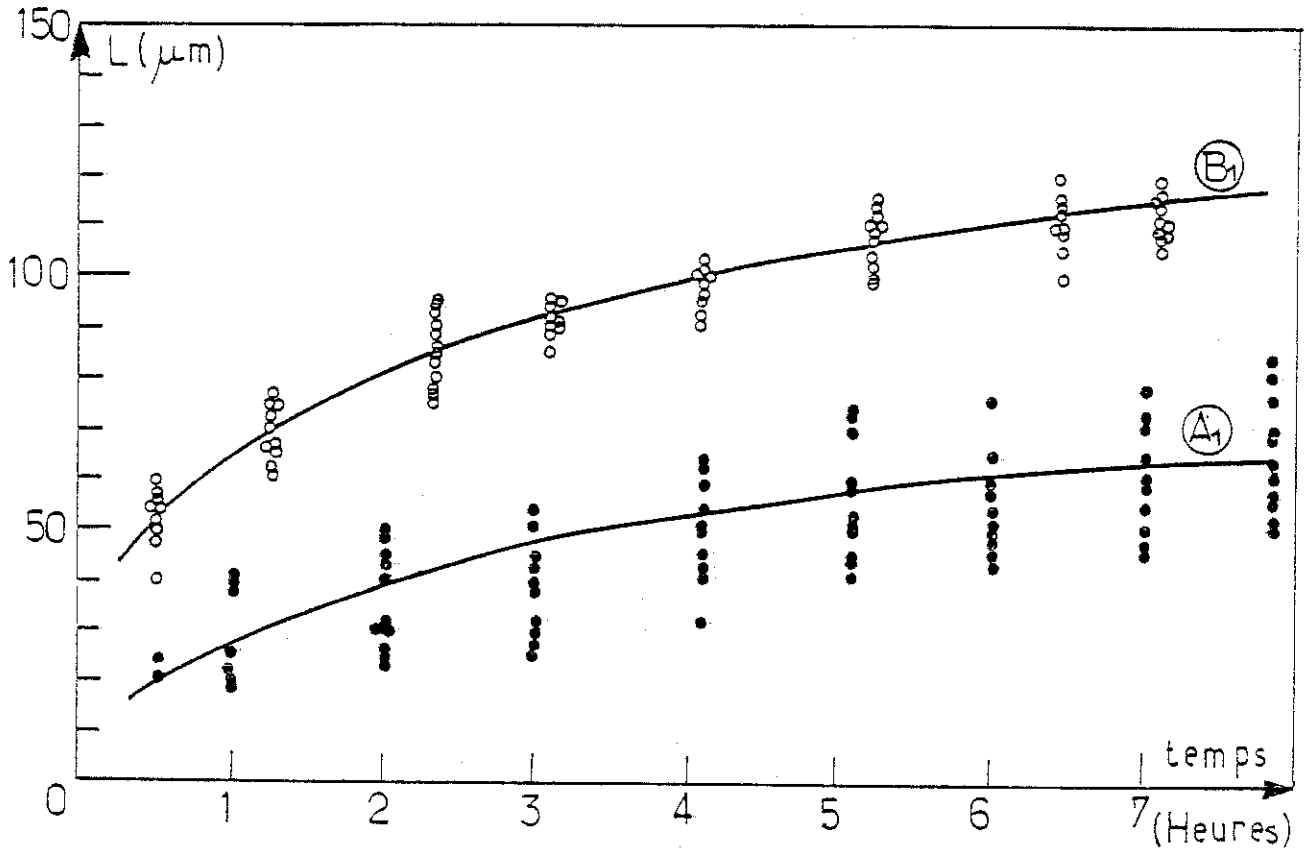


Figure 28 : Effet de recuit : courbes de propagation des arborescences d'eau dans le P.E. 11.

• A_1 : Echantillons dégazés 4 jours, recuits $80^\circ\text{C}/24$ h sous N_2 .

◦ B_1 : Echantillons non recuits.

$U = 10$ kVmax ; $f = 1500$ Hz ; $R = 8$ μm ; $d = 2,5$ mm ;
NaCl à 0,1 M/L.

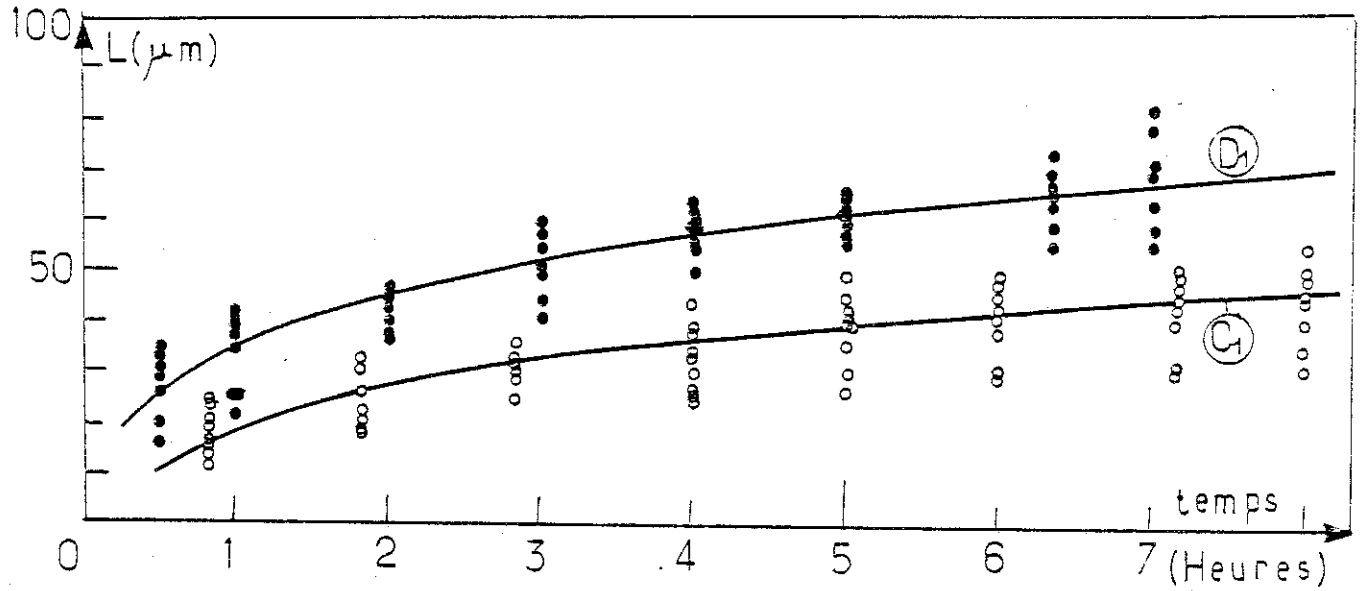


Figure 29 : Effet de recuit : courbes de propagation des arborescences d'eau dans le P.E. 12.

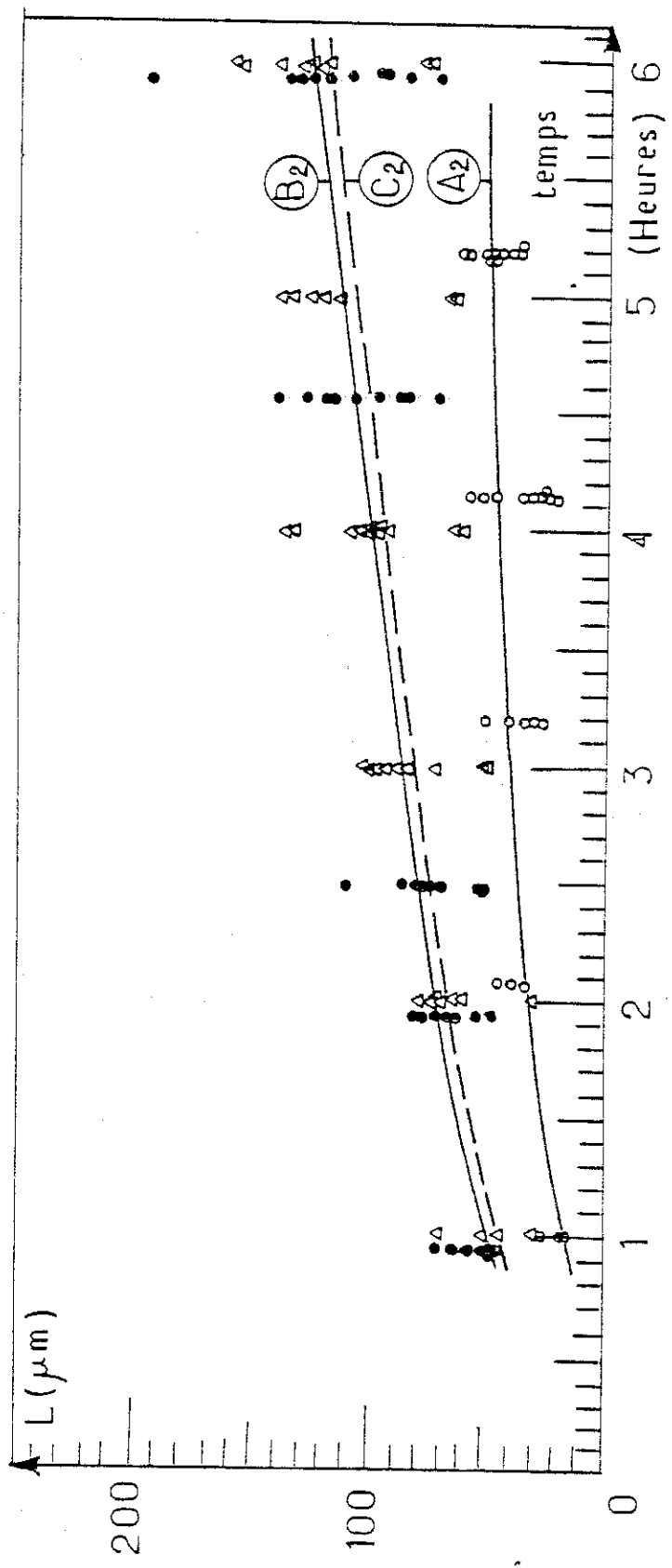
• C_1 : Echantillons dégazés 4 jours, recuits $80^\circ\text{C}/24\text{ h}$ sous N_2 .

• D_1 : Echantillons non recuits.

$U = 10\text{ kVmax}$; $f = 1500\text{ Hz}$; $R = 8\text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,5\text{ mm}$;
 NaCl à $0,1\text{ M/L}$.

Figure 30 : Effet de recuit : courbes de propagation des arborescences d'eau dans le P.E. 11.

- A₂ : Echantillons dégazés 4 jours, recuits à 90°C/7 jours sous vide.
 - B₂ : Echantillons dégazés 4 jours, recuits à 90°C/24 heures sous vide.
 - Δ C₂ : Echantillons non recuits.
- U = 10 kVmax ; f = 1500 Hz ; R = 8 μm ; d = 2,5 mm ; NaCl à 0,1 M/L.



TABEAU 8 : Influence des conditions de recuit.

AMBIANCE DE RECUIT	DEGAZAGE	TEMPERATURE DE RECUIT (°C)	DUREE DE RECUIT	INFLUENCE SUR LA PROPAGATION DES ARBORESCENCES D'EAU
Air ambiant	Néant	80	24 heures	Figure 27 : <u>La propagation est accélérée</u> d'un facteur 2 environ pour les échantillons recuits
AZOTE	10 mn	80	24 heures	Figure 27 : <u>La propagation est accélérée</u> de la même façon que pour le recuit sous air ambiant
	10 mn	90	24 heures	
	4 jours	80	24 heures	Figures 28, 29 : <u>La propagation est ralentie</u> d'un facteur 2 environ pour les échantillons recuits
V I (1 mm D de H) E	4 jours	90	7 jours	Figure 30 : <u>La propagation est ralentie</u> d'un facteur 2 environ pour les échantillons recuits
	4 jours	90	24 heures	Figure 30 : <u>La propagation est la même</u> que pour les échantillons non recuits

III - 2 INFLUENCE DE LA MASSE MOLECULAIRE DU POLYMERE

Nous avons déjà mentionné l'effet important de la masse moléculaire sur les propriétés mécaniques d'un polymère (Paragraphe I - 7 - E).

L'influence, sur la propagation des arborescences d'eau, de la masse moléculaire, paramètre important de caractérisation d'un polymère a été très peu étudiée. Il est donc d'un intérêt non négligeable de voir s'il existe une corrélation entre la propagation des arborescences d'eau et la masse moléculaire du matériau.

III - 2 - 1 Matériaux utilisés

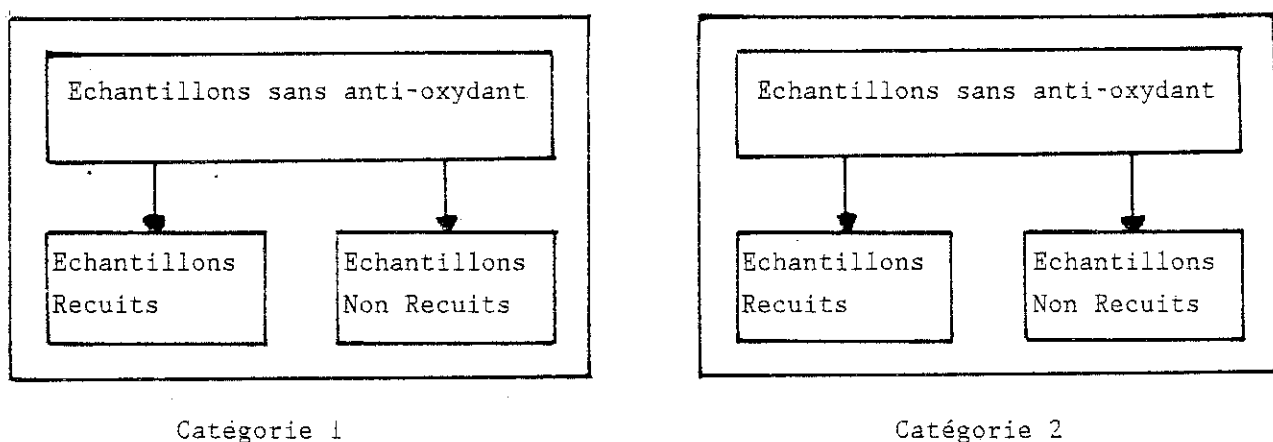
Quatre matériaux de masse moléculaire différente sont étudiés. Leurs caractéristiques sont données par le Tableau 9.

TABLEAU 9 : *Caractéristiques des matériaux utilisés.*

	Polymères	Antioxydant	Densité	M.I. dg/mn	Masse moléculaire en poids M_p
Catégorie 1	P.E. 11	non	0,923	2,3	81.100
	P.E. 12	non	0,922	0,25	119.000
Catégorie 2	P.E. 19	oui	0,921	0,15	161.000
	P.E. 20	oui	0,918	20	48.000

Comme l'indique le Tableau 9, les matériaux sont groupés en deux catégories. Dans la première, nous trouvons le P.E. 11 et le P.E. 12, matériaux sans antioxydant. Dans la deuxième, figurent le P.E. 19 et le P.E. 20, matériaux contenant le même antioxydant dans la même proportion.

Chaque catégorie est divisée en deux groupes : un groupe d'échantillons ayant subi un traitement de recuit, un autre groupe d'échantillons non recuits.



Répartition des matériaux pour l'étude de l' influence de la masse moléculaire du polymère.

III - 2 - 2 Contrôle des paramètres morphologiques

Il est difficile de mettre en évidence l'effet individuel des paramètres structuraux et morphologiques du polymère, tel que la taille des sphérolites, la cristallinité et la masse moléculaire à cause de leur forte interaction.

Concernant nos échantillons P.E.B.D., on sait que la taille des sphérolites ne varie pas beaucoup [51]. Leur diamètre moyen déterminé par diffusion de la lumière est de l'ordre de 1 μm .

D'autre part, la cristallinité du polymère dépend des conditions de moulage, de la cinétique de refroidissement, des températures de recuit. Nous avons ajusté pour chaque échantillon, ces différents paramètres de façon à avoir peu de variation du taux de cristallinité. Les analyses des thermogrammes (Figure 31) donnés par la calorimétrie différentielle à balayage montrent que la variation du taux de cristallinité entre les différents échantillons est de 2 %.

Ainsi les différences de vitesse de propagation qui pourraient apparaître sur les courbes de propagation des arborescences d'eau peuvent être attribuées à la différence de la masse moléculaire.

III - 2 - 3 Résultats

Les courbes de propagation des arborescences d'eau pour les différents matériaux en notre possession (Tableau 9) sont représentées sur les Figures 32 à 38.

Dans chacune des deux catégories d'échantillons, nous remarquons que compte-tenu de la dispersion des points expérimentaux (10 à 15 %), la croissance des arborescences d'eau est plus rapide dans les échantillons de bas poids moléculaire que dans ceux de poids moléculaire élevé. Cette différence se maintient pour des temps d'application de la tension d'environ 100 heures.

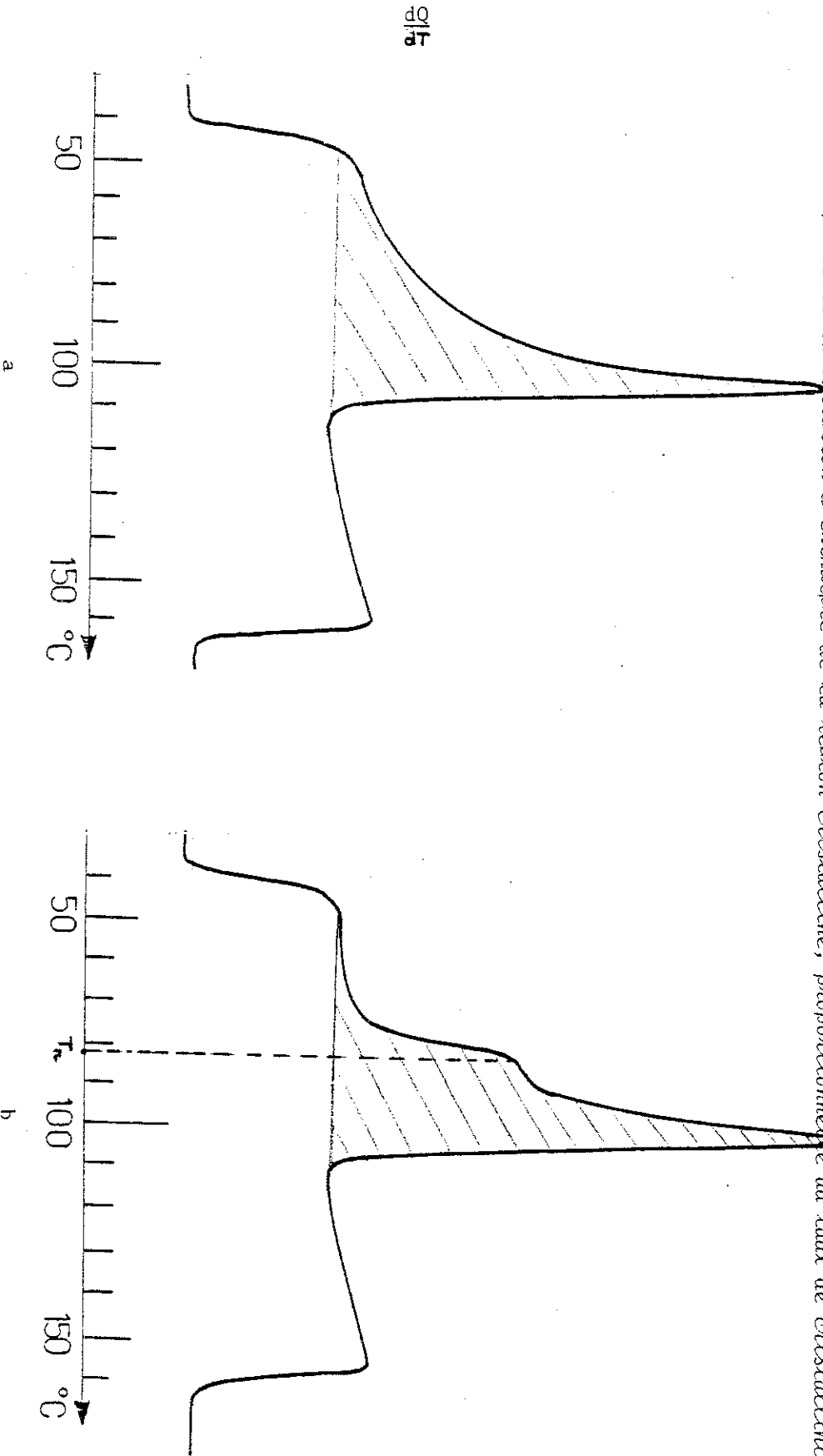
D'autre part, des expériences ont été faites sur les échantillons non recuits ainsi que pour des conditions de champ électrique à la pointe différente. Nous avons noté que l'influence de la masse moléculaire était analogue.

Figure 31 : Thermogramme de fusion du P. E. 11 obtenu par micro-calorimétrie différentielle.

a : Diagramme des échantillons non recuits.

b : Diagramme des échantillons recuits : T_n : température de recuit (2° pic de fusion).

[] : Représente la variation d'enthalpie de la réaction cristalline, proportionnelle au taux de cristallinité.



a

b

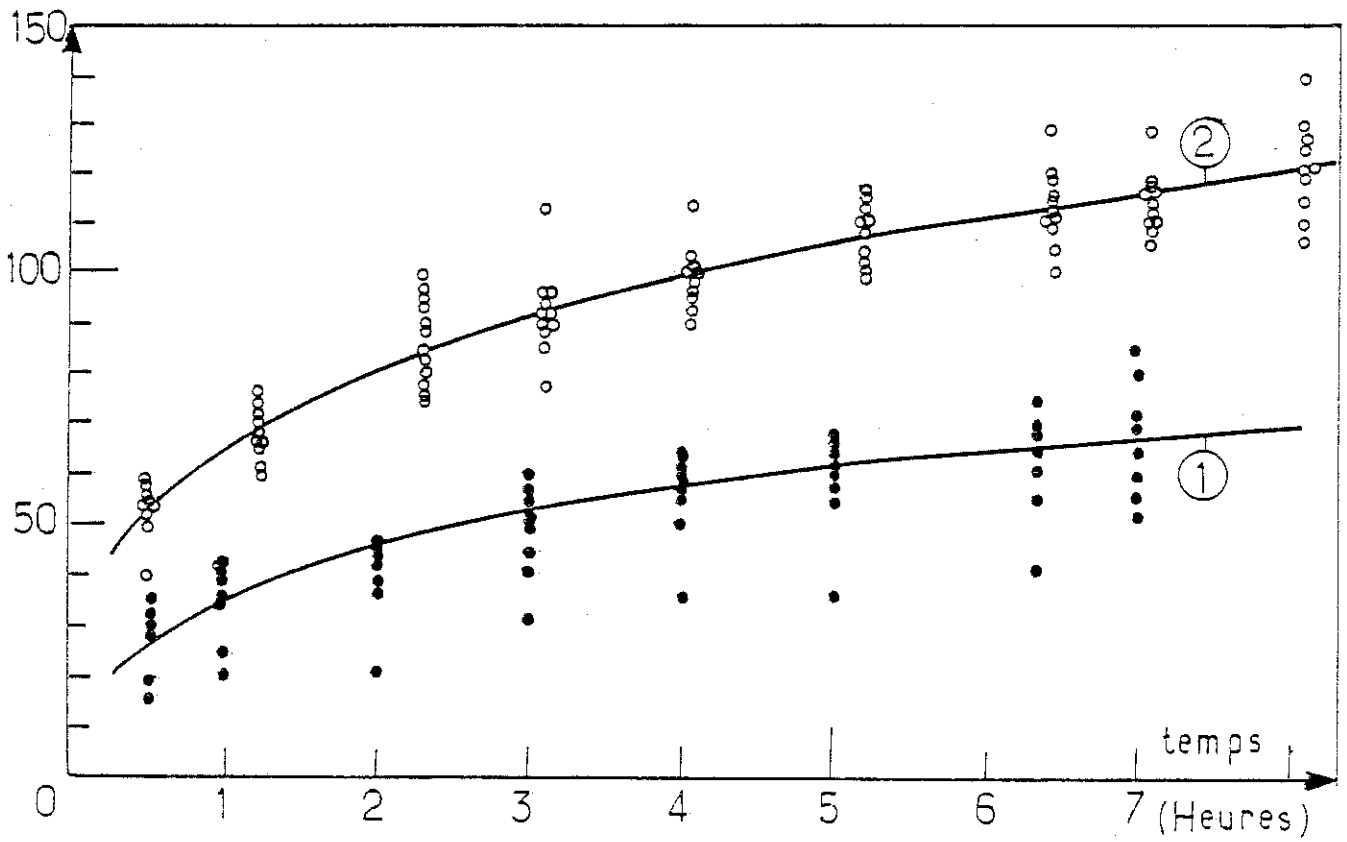


Figure 32 : Influence de la masse moléculaire : courbes de propagation des arborescences d'eau.

(1) : P.E. 12 $M_p = 119.000$.

(2) : P.E. 11 $M_p = 81.100$.

$U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 8 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
 $\text{NaCl } \bar{a} 0,1 \text{ M/L}$.

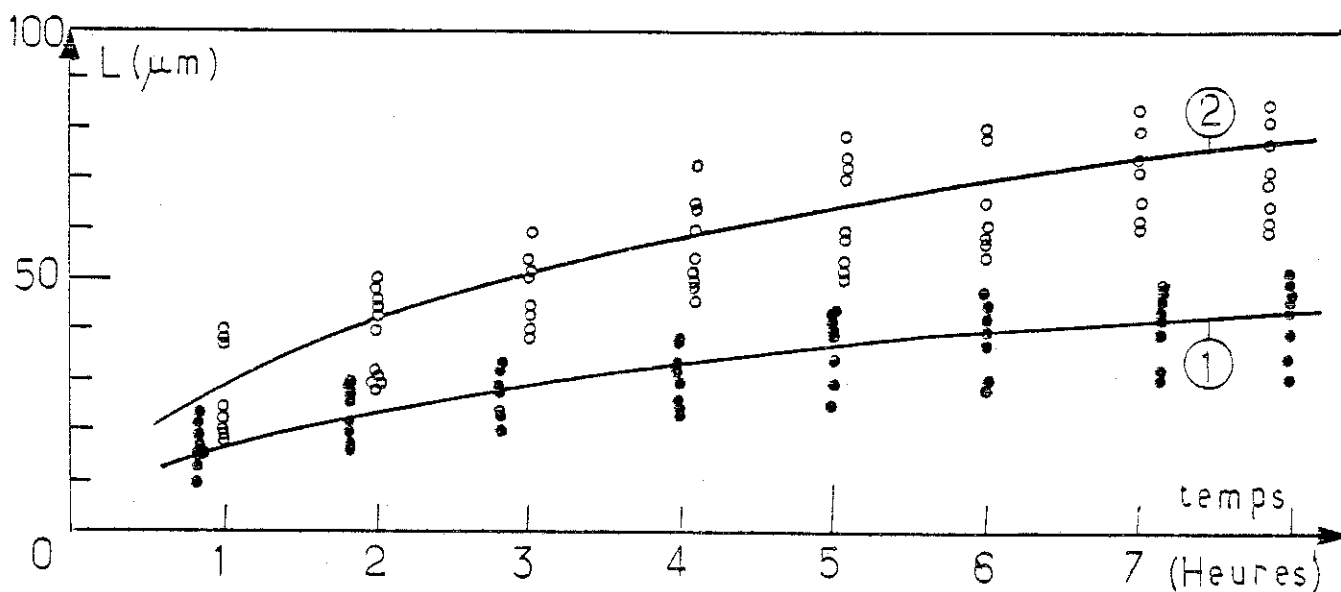


Figure 33 : Influence de la masse moléculaire : courbes de propagation des arborescences d'eau dans des échantillons recuits $80^{\circ}\text{C}/24$ h sous N_2 , dégazés 4 jours.

(1) : P.E. 12 $M_p = 119.000.$

(2) : P.E. 11 $M_p = 81.100.$

$U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 8 \mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
 NaCl à $0,1 \text{ M/L}$.

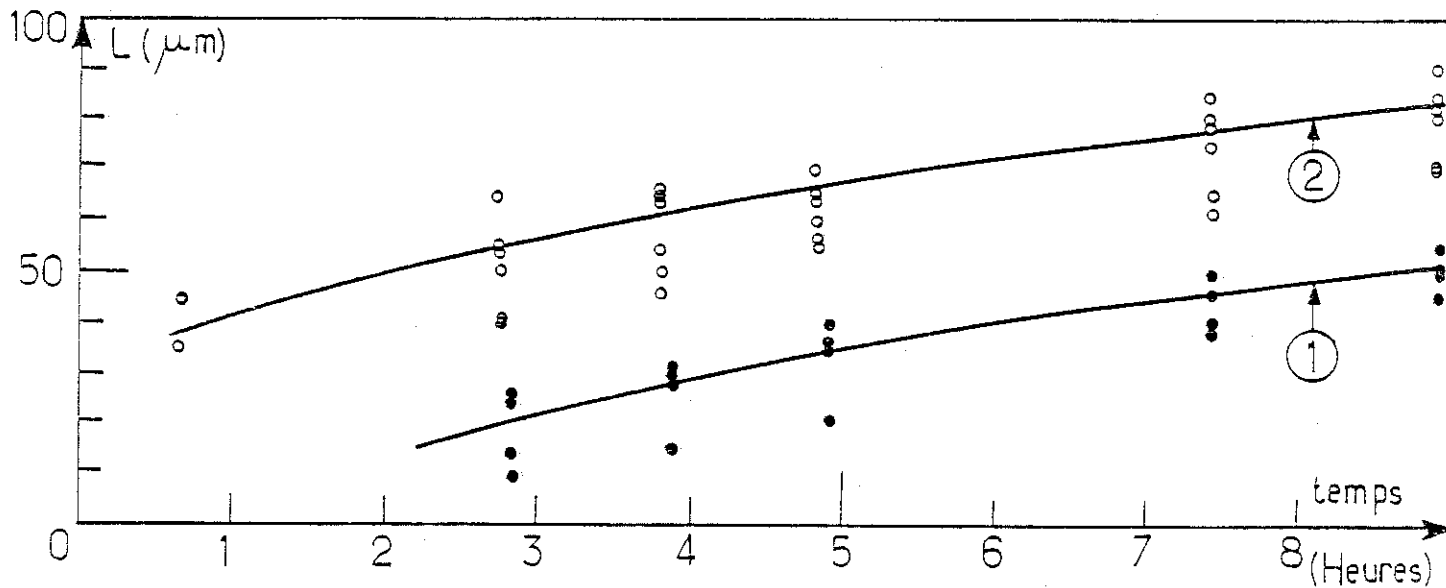


Figure 34 : Influence de la masse moléculaire : courbes de propagation des arborescences d'eau.

(1) : P.E. 12 $M_p = 119.000.$

(2) : P.E. 11 $M_p = 81.100.$

Echantillons dégazés 4 jours, recuits sous azote à $80^\circ\text{C}/24 \text{ h}.$

$U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 15 \mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
 NaCl à $0,1 \text{ M/L}.$

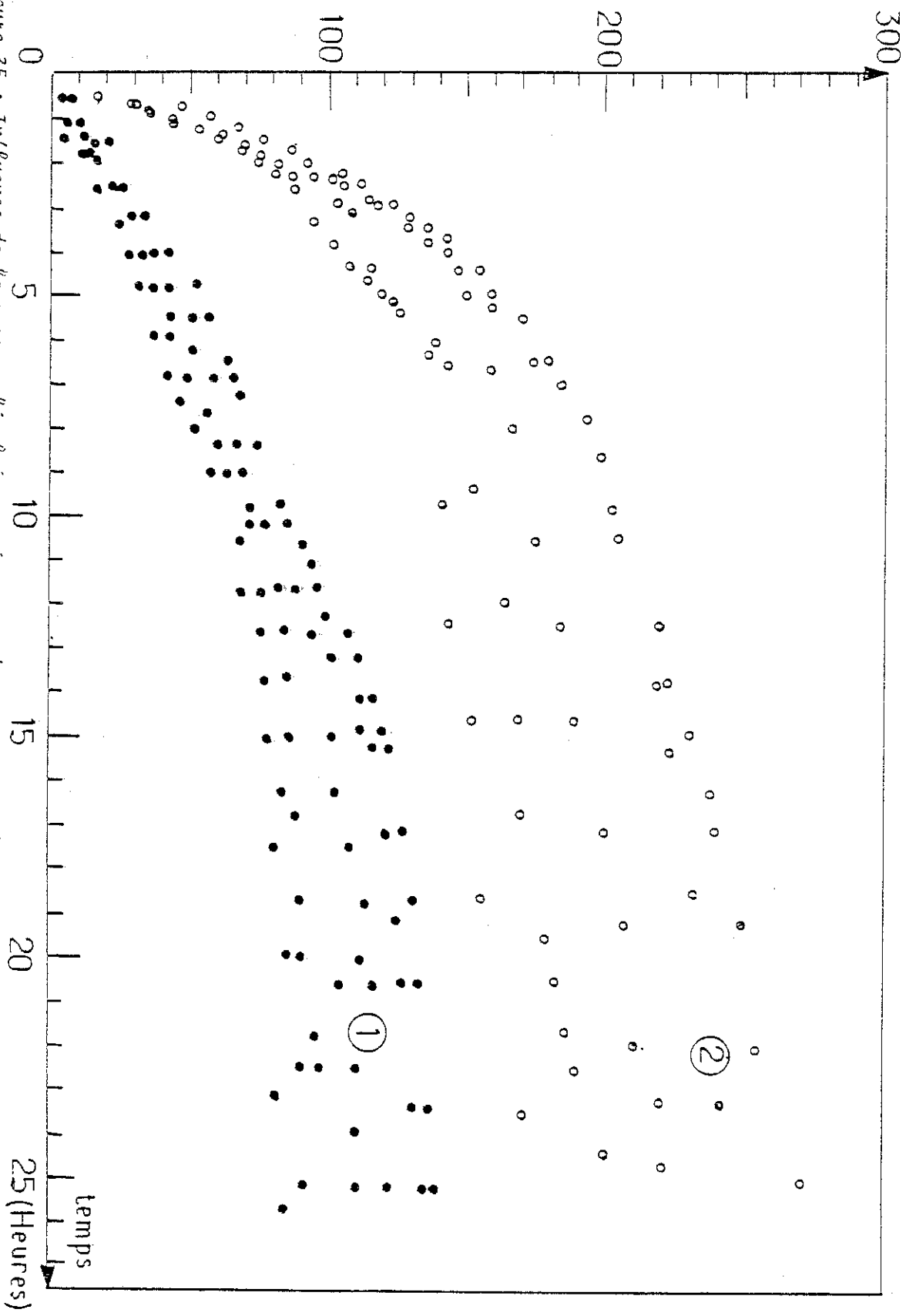


Figure 35 : Influence de la masse moléculaire : cinétique de propagation des arborescences d'eau dans :

P.E. 19 (1) : $M_p = 161.000$; P.E. 20 (2) : $M_p = 48.000$.
obtenue par mesure automatique.
 $U = 10$ km/h ; $\lambda = 1500$ Hz ; $R = 15$ μ m ; $a = 2,5$ mm ; NaCl à 0,1 M/L.

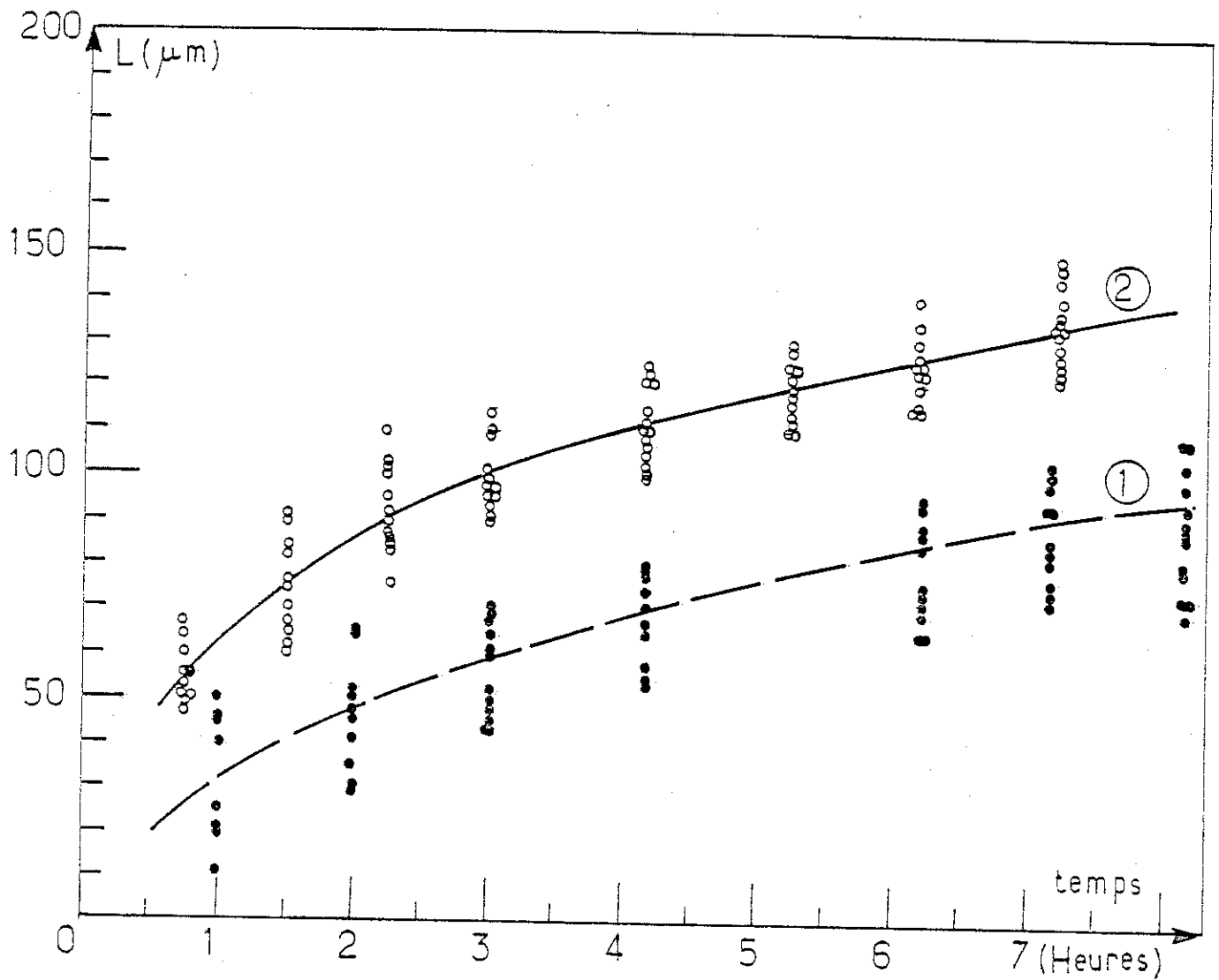


Figure 36 : Influence de la masse moléculaire : courbes de propagation des arborescences d'eau.

(2) : P.E. 20 $M_p = 48.000.$

(1) : P.E. 14 $M_p = 161.000.$

$U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $r = 8 \mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
 NaCl à $0,1 \text{ M/L}$.

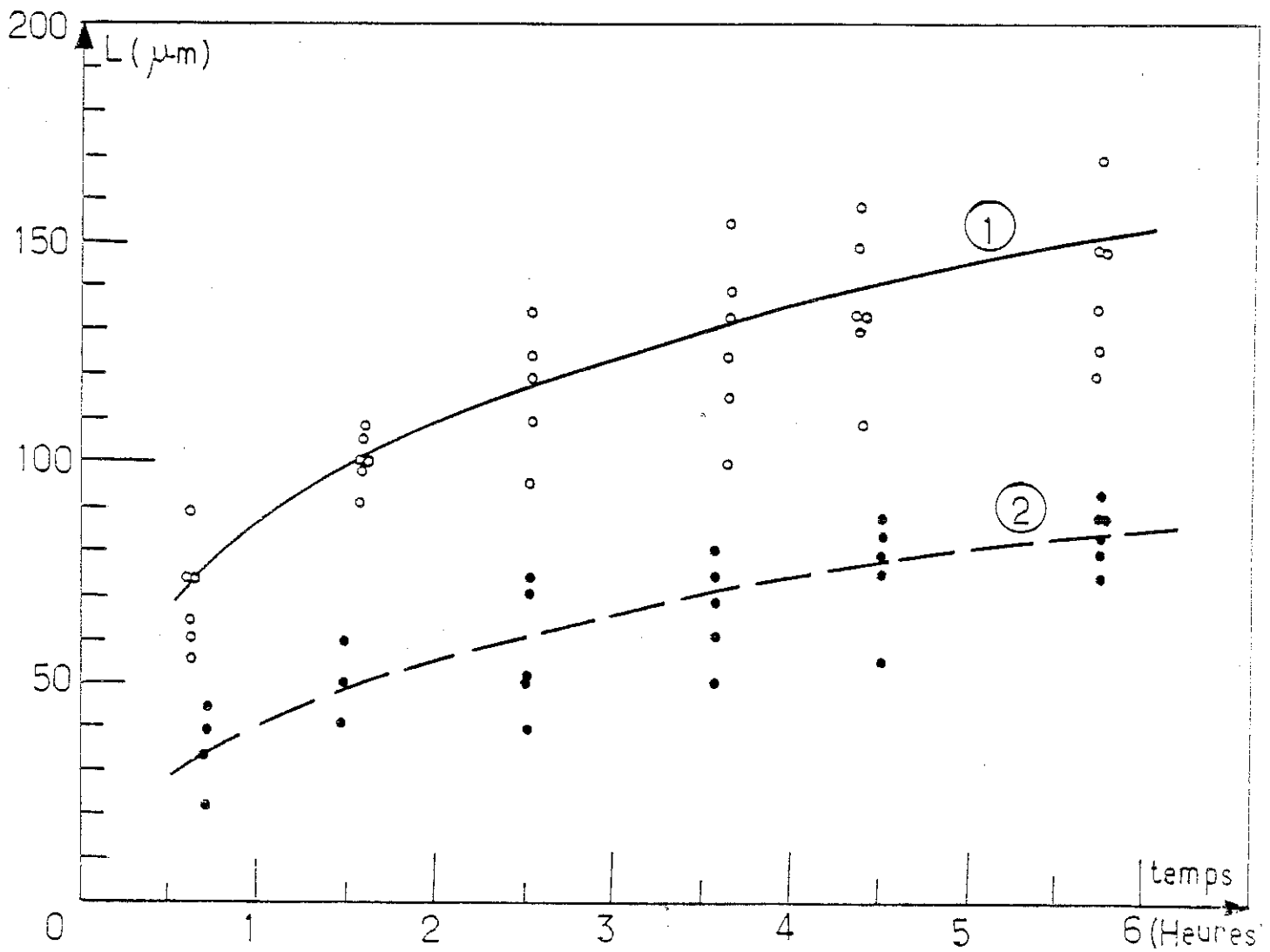


Figure 37 : Influence de la masse moléculaire : courbes de propagation des arborescences d'eau.

(1) : P.E. 20 $M_p = 48.000.$

(2) : P.E. 19 $M_p = 161.000.$

$U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 15 \mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
 NaCl à $0,1 \text{ M/L}$.

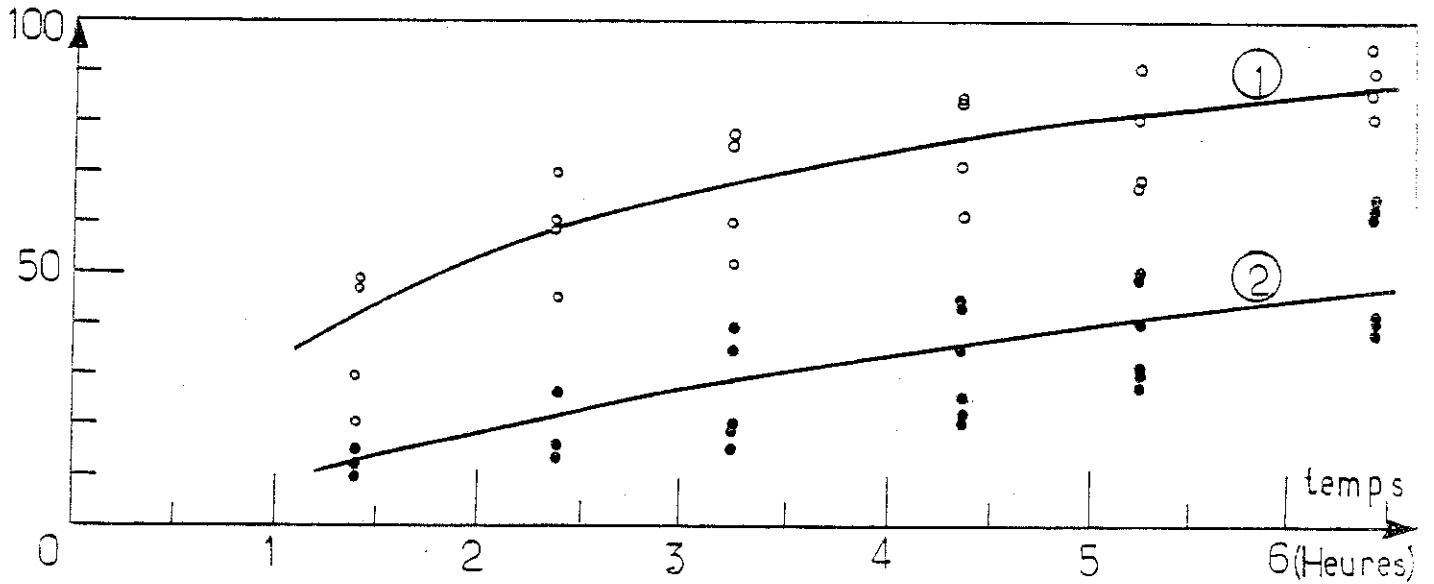


Figure 38 : Influence de la masse moléculaire : courbes de propagation des arborescences d'eau.

(1) : P.E. 20 $M_p = 48.000.$

(2) : P.E. 19 $M_p = 161.000.$

Echantillons dégazés 4 jours, recuits sous azote à 75°C/24 h.

$U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 15 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;

NaCl à 0,1 M/L.

Parallèlement, des mesures de durée de vie sous contrainte mécanique et sous environnement en régime statique ont été faites sur ces mêmes échantillons par la Société A.T.O.C.H.E.M., l'environnement est une solution d'Antarox à 10 %. Les résultats sont reportés sur le Tableau 10.

TABLEAU 10 : Durée de vie des matériaux de différentes masses moléculaires soumis à des contraintes mécaniques et sous environnement : solution d'Antarox à 10 %.

	CATEGORIE 1		CATEGORIE 2	
Polymère	P.E. 11 $M_p = 81.100$	P.E. 12 $M_p = 119.000$	P.E. 19 $M_p = 161.000$	P.E. 20 $M_p = 48.000$
Durée de vie	6 minutes	2880 minutes	5760 minutes	4 minutes

On remarque que les matériaux avec ou sans antioxydant, ayant des masses moléculaires élevées montrent parallèlement une grande résistance mécanique et une grande résistance à la propagation des arborescences d'eau.

III - 3 INFLUENCE DE LA RETICULATION DU POLYMERE

L'utilisation des polymères réticulés est très fréquente dans la fabrication des isolations synthétiques des câbles haute tension.

Or la réticulation en modifiant la structure et la morphologie d'un polymère (baisse du taux de cristallinité pour les polymères semi-cristallins [46, 47]), a également une action sur ses propriétés mécaniques. Ainsi des essais de flexion alternée sous environnement, avec les conditions établies au Chapitre II - 8, faites sur les polymères P.E. C ; P.E. D ; P.E. E et les résines correspondantes réticulées P.E. C' ; P.E. D' ; P.E. E' ; ont montré que ces dernières possédaient une meilleure résistance mécanique comme le montre le Tableau 11.

TABLEAU 11 : Résistance mécanique des matériaux soumis à des contraintes mécaniques cycliques.

Polymères résines de base	Temps de rupture	Polymères version réticulés	Temps de rupture
P.E. C	5 mn 41 sec	P.E. C'	15 mn 28 sec
P.E. D	7 mn 32 sec	P.E. D'	23 mn 47 sec
P.E. E	11 mn 46 sec	P.E. E'	9 heures 35 mn

Par contre nos résultats expérimentaux relatifs à la croissance des arborescences d'eau dans différents polymères réticulés ou non ne nous permettent, pas aux incertitudes d'expérience près, de différencier le comportement d'un polymère non réticulé par rapport à celui du polymère réticulé correspondant, comme le montrent les courbes comparatives relatives aux polymères P.E. C et P.E. C' de la Figure 39. Des résultats analogues ont été obtenus en ce qui concerne les couples : (P.E. D, P.E. D') et (P.E. E, P.E. E').

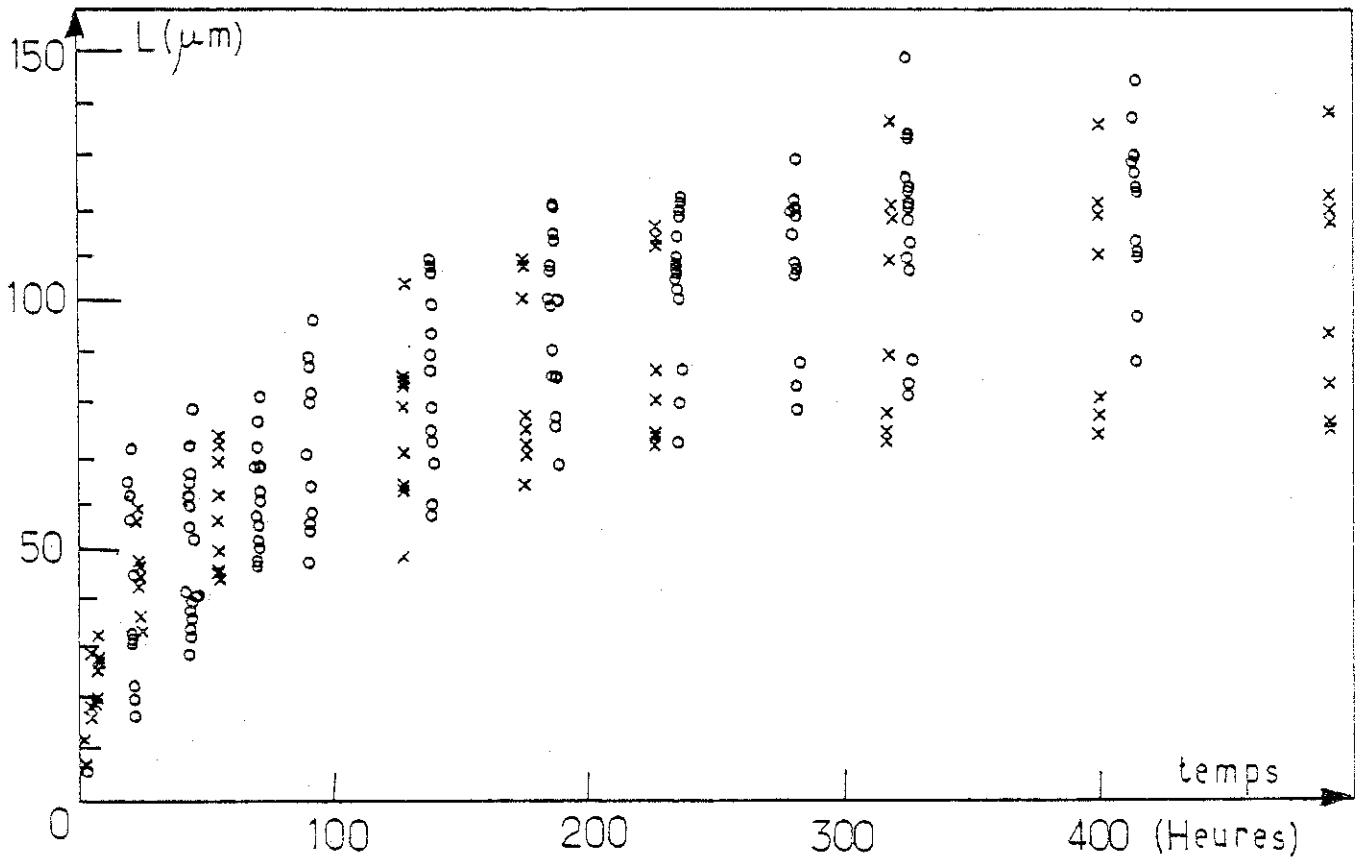


Figure 39 : Influence de la réticulation : courbes de propagation des arborescences d'eau dans :

x : P.E. E non réticulé.

o : P.E. E réticulé (P.E. E').

Echantillons moulés par compression.

$U = 7 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$ · $R = 8 \pm 1 \text{ } \mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
NaCl à 0,1 M/l.

III - 4 INFLUENCE DE LA NATURE DES POLYMERES

A - Etude de la cinétique de propagation des arborescences d'eau

Jusqu'à présent, nous n'avons pas d'exemples dans la littérature, de polymères dans lesquels ne poussent pas des arborescences d'eau lorsqu'ils sont soumis à une tension alternative en présence d'humidité.

Dans cette partie, nous allons essayer de déterminer expérimentalement si les propriétés mécaniques du matériau influencent son comportement vis-à-vis du phénomène d'arborescence d'eau. Pour cela, nous allons étudier la propagation des arborescences d'eau pour une large gamme de polymères dont on connaît la résistance à des contraintes mécaniques sous régime de fatigue : P.E. C, P.E. D, P.E. E, P.E. C', P.E. D', P.E. E', P.P. ; dont les caractéristiques sont données par le Tableau 4 Bis.

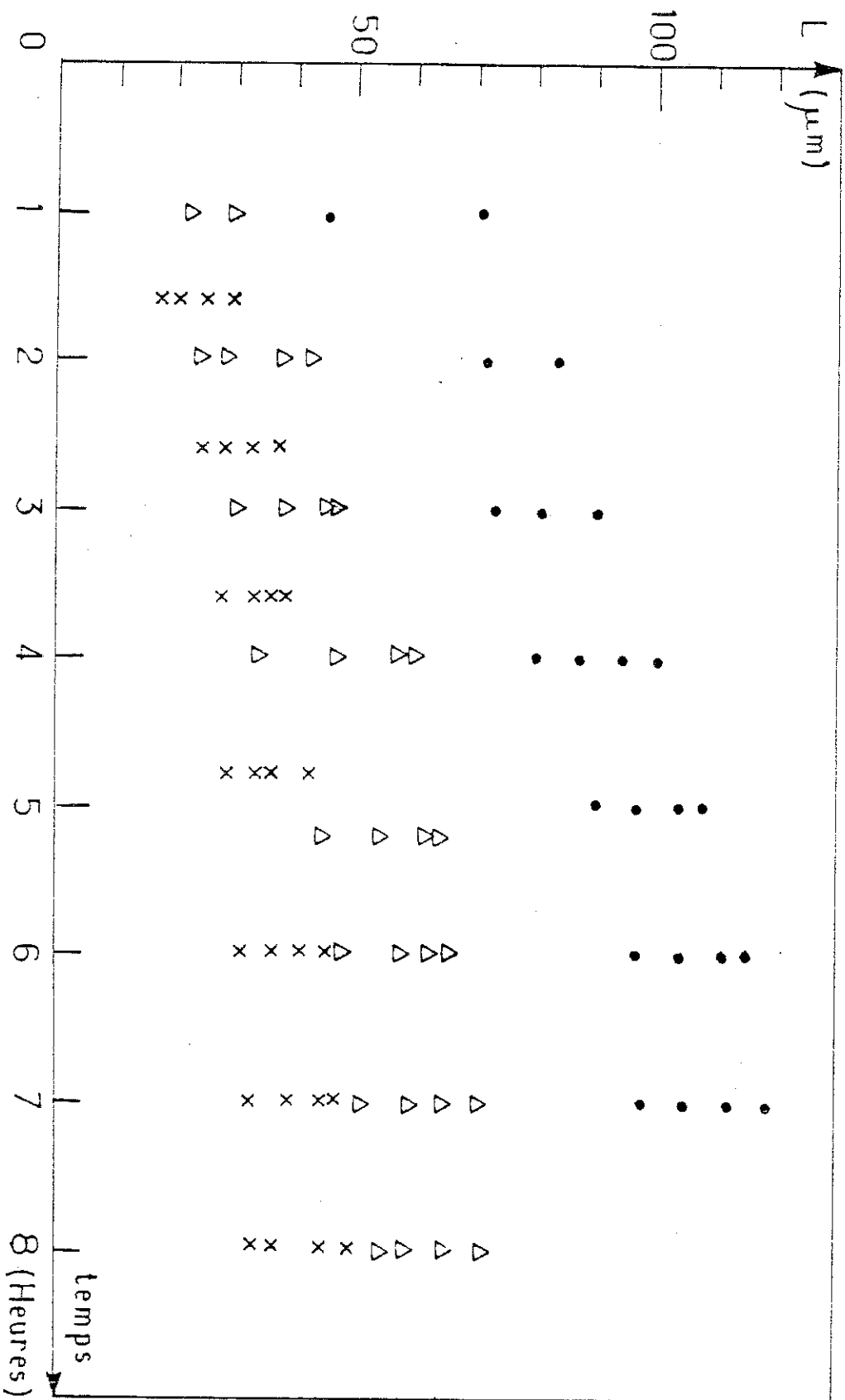
Leur classement en fonction de leur temps de rupture, suivant le test de fatigue sous contrainte mécanique et sous environnement (Paragraphe II - 8) est donné dans le Tableau 12.

TABLEAU 12 : Temps de rupture suivant l'essai de fatigue sous contrainte et sous environnement.

Polymères	Nombre de cycle moyen à la rupture	Temps moyen de rupture	
P.E. C	907	5 mn	41 sec
P.E. D	1204	7 mn	32 sec
P.E. E	1878	11 mn	46 sec
P.E. C'	2469	15 mn	28 sec
P.E. D'	3798	23 mn	47 sec
P.E. E'	91.837	9 heures	35 mn
P.P.	506.258	52 heures	52 mn

En ce qui concerne la propagation des arborescences d'eau dans ces matériaux, les courbes sont classiques (Figures 40 et 41). D'autre part, la Figure 42 montre les croissances comparées d'arborescence d'eau dans P.E. E, P.P. et P.B.1. On remarque donc que le classement de ces matériaux vis-à-vis de leur résistance aux arborescences d'eau est le même que celui correspondant à leurs qualités mécaniques en fatigue. Ce résultat est reporté sur la Figure 43 qui donne le temps de vie de ces différents matériaux soumis à des tests de fatigue en flexion alternée en fonction de l'inverse de la longueur

Figure 40 : Influence de la nature du polymère : courbes de propagation des arborescences d'eau dans le P.E.C ● ; le P.E. D Δ ; le P.E. E x. Echantillons moulés par injection. $u = 10 \text{ km/h}$; $\delta = 1500 \text{ Hz}$; $R = 15 \text{ } \mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$; NaCl à $0,1 \text{ M/L}$.



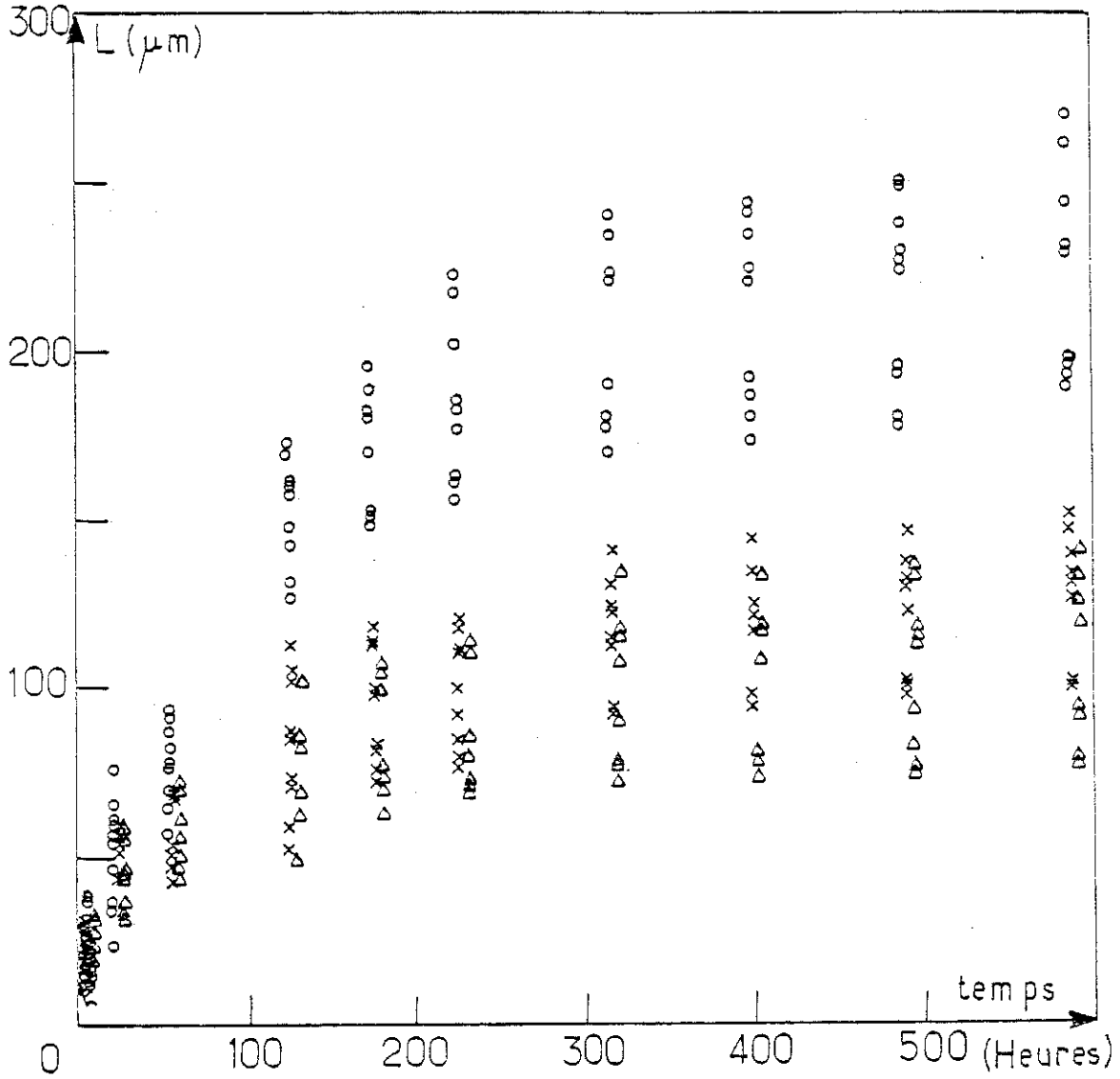


Figure 41 : Influence de la nature du polymère : courbes de propagation des arborescences d'eau dans le P.E. C (o) ; P.E. D (x) ; P.E. E (Δ). Echantillons moulés par compression.

$U = 7 \text{ kV/m}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 8 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
NaCl à 0,1 M/L.

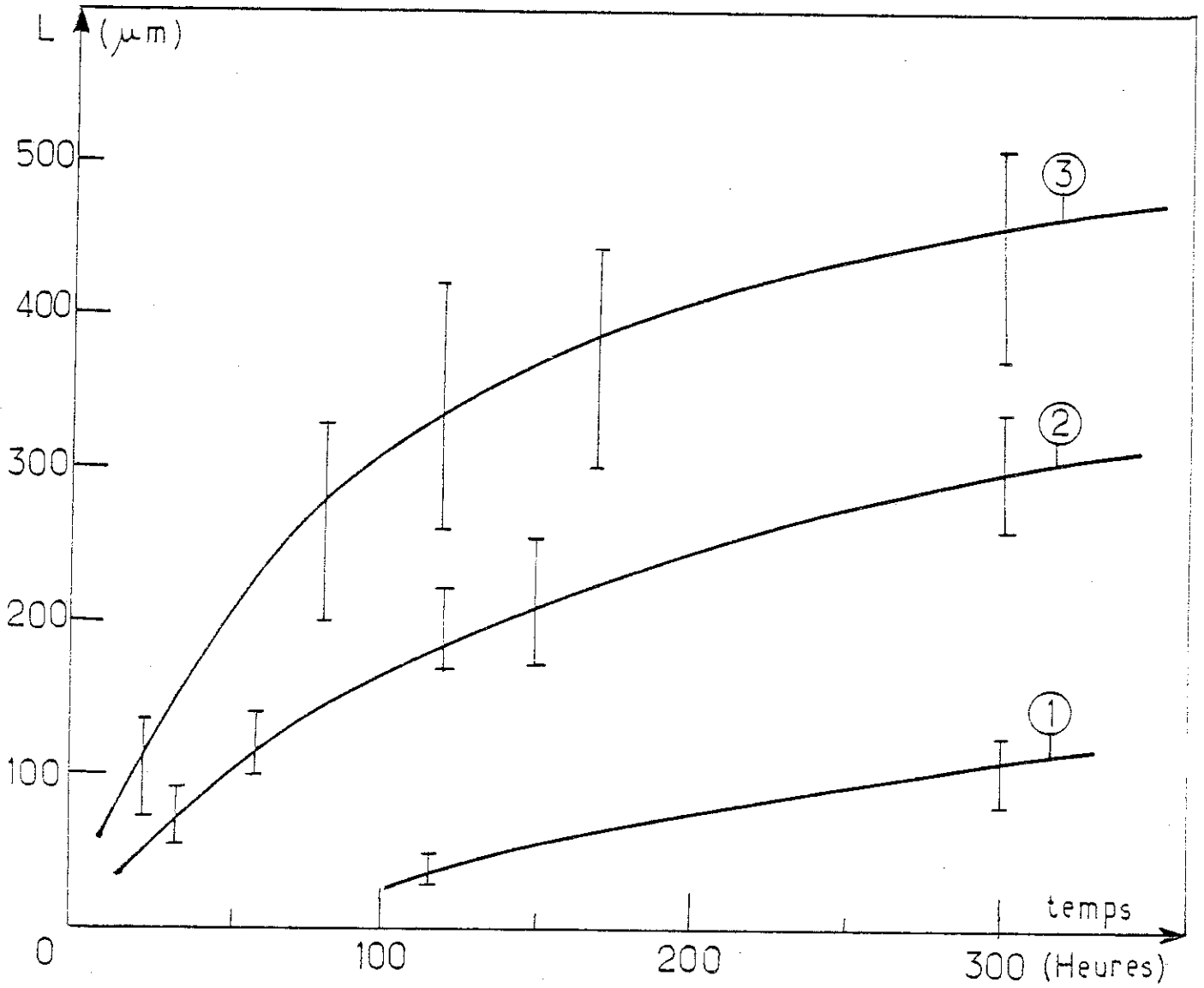


Figure 42 : Influence de la nature du polymère : courbes de propagation des arborescences d'eau dans le .

(1) : P.P. ; (2) : P.E. E ; (3) : P.B.₁.

$U = 10 \text{ kVM}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 8 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
 NaCl à $0,1 \text{ M/L}$.

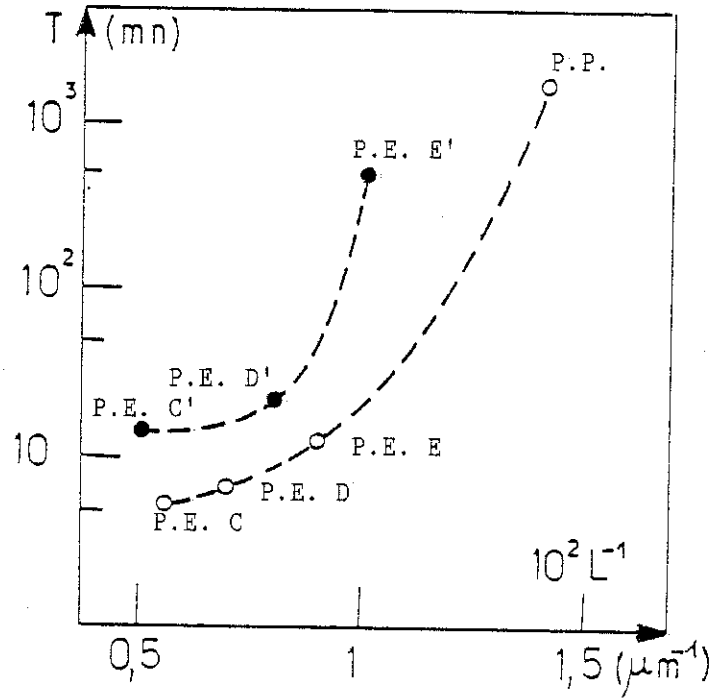


Figure 43 : Courbes de durée de vie des polymères
(P.E. C ; P.E. D ; P.E. E ; P.E. C' ; P.E. D' ; P.E. E' ; P.P.)
en essai de fissuration en fatigue en fonction de l'inverse
de la longueur des arborescences d'eau pendant 350 heures.

atteinte par l'arborescence d'eau lorsque l'échantillon a subi pendant 350 heures l'effet de la tension alternative.

Les expériences ont été poursuivies pour les polymères P.E. C, P.E. D, P.E. E jusqu'à 600 heures et on a remarqué que leur comportement n'avait pas changé pour des temps plus longs.

Nous avons également déterminé des courbes de croissance dans le P.E.H.D., matériau qui possède une meilleure résistance mécanique que le P.E.B.D.. Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, les arborescences d'eau se propagent plus rapidement dans le P.E.H.D. que dans le P.E.B.D. (Figure 44).

On remarque cependant, comme on le verra de façon plus précise au paragraphe suivant, que les aspects des arborescences obtenus dans le P.E.B.D. et le P.E.H.D. sont très différents. Dans le P.E.H.D., la densité de microcavités est bien plus faible que dans le P.E.B.D., ce qui correspond à un endommagement moindre. Caractériser l'endommagement par la longueur d'arborescence n'est donc pas suffisant, il est nécessaire d'examiner la structure interne des arborescences.

B - Observation de l'aspect macroscopique des arborescences d'eau

Dans un premier temps, nous avons comparé l'aspect des arborescences d'eau dans le P.E.H.D. et le P.E.B.D. comme le montre les Photos 7 et 8.

Nous remarquons que la densité des arborescences d'eau est beaucoup plus grande dans le cas du P.E.B.D. que dans celui du P.E.H.D., dénotant une concentration de microcavités plus faible dans ce dernier que dans le premier.

Dans un deuxième temps, nous avons étendu cette observation à une gamme plus importante de polymères.

Tout d'abord, nous avons observé l'aspect des arborescences d'eau dans le P.E. A et P.E. B, matériaux qui possèdent la même cinétique de propagation des arborescences

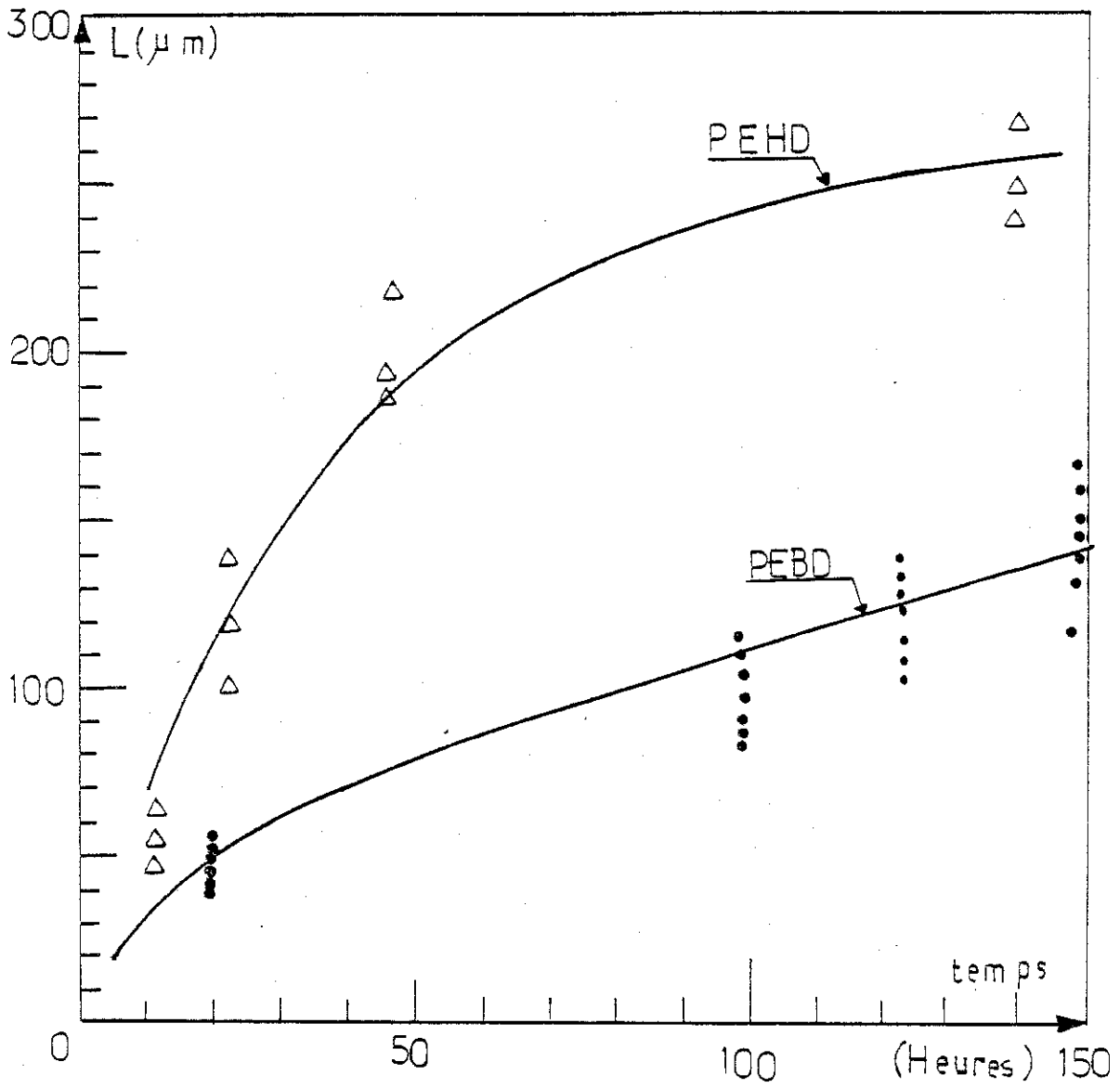


Figure 44 : Courbes de propagation des arborescences d'eau dans le P.E.H.D. et le P.E.B.D.;

$U = 10 \text{ kV/m}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 8 \mu m \pm 1 \mu m$.

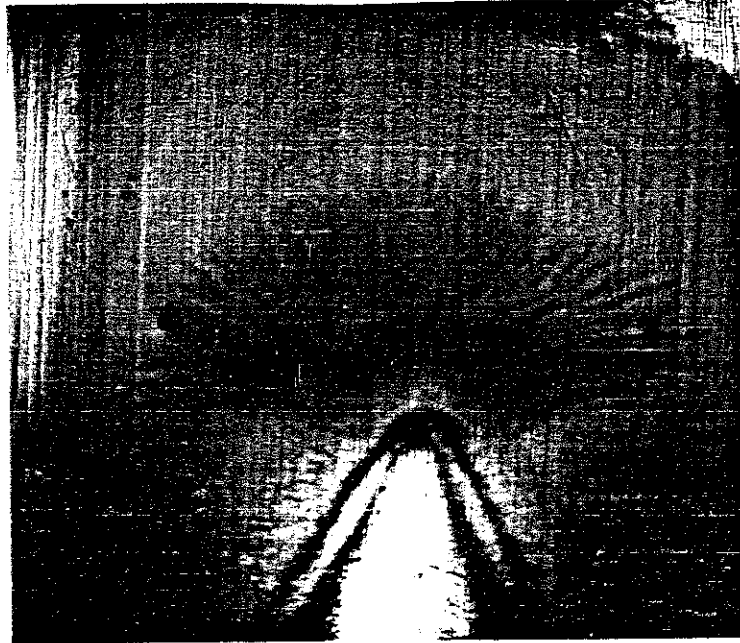


Photo 7 : Arborescence d'eau dans le P.E.H.D. soumis sous tension pendant 1422 heures ; prise en lumière transmise dans une microsection de 40 μm d'épaisseur. X 54

$U = 10 \text{ KVmax}$; $R = 8 \mu\text{m}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $d = 2,5 \text{ mm}$; NaCl à 0,1 M/L.



Photo 8 : Arborescence d'eau dans le P.E.B.D. soumis sous tension pendant 120 heures ; prise en lumière transmise dans une microsection de 1 mm d'épaisseur. X 54

$U = 10 \text{ kVmax}$; $R = 8 \mu\text{m}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $d = 2,5 \text{ mm}$; NaCl à 0,1 M/L.

d'eau que celle du P.E. C. Ces deux matériaux, P.E. A et P.E. B, présentent un aspect caoutchouteux, du à un faible taux de cristallinité 26 % et 34 % respectivement.

Dans ces matériaux, les arborescences d'eau sont beaucoup moins denses que dans le P.E. C et ont l'aspect de pieds de "brocolis", Photos 9 et 10.

Cependant à partir de 300 heures environ, on assiste, pour ces polymères, à une destruction progressive de la pointe comme le montre les Photos 11 à 13.

L'état caoutchouteux est donc responsable d'un plus grand endommagement du polymère sous l'action des contraintes qui lui sont imposées par l'action directe ou indirecte du champ électrique.

Ensuite, des observations faites dans le P.P. et le P.B.1, matériaux dont la taille des sphérolites est grande (supérieure à 50 μm contre 1 μm pour le P.E.B.D.) montrent le rôle joué par les sphérolites dans la densité des arborescences d'eau. Par comparaison avec les observations dans le P.E.B.D., on remarque que plus la taille des sphérolites est grande, moins l'arborescence d'eau est dense.

Enfin la Photo 14 relative au P.S., le seul matériau amorphe utilisé dans ce travail, montre un tout autre aspect de l'arborescence d'eau. On peut y distinguer 3 zones (Figure 45) :

- la première zone présente une forme de boule très sombre autour de la pointe d'une longueur moyenne entre 20 et 40 μm ;
- la seconde est formée d'une sorte de doigts radiaux d'un aspect très foncé. Le début de croissance de cette zone est montré par les Photos 15 et 16. On remarque que la pointe est déjà émoussée au bout de 6 heures environ. La longueur de cette deuxième zone se sature à 90 μm environ.
- la troisième zone peu dense, est formée d'une branche de chapelets ressemblant à des microcavités alignées d'une façon tortueuse.

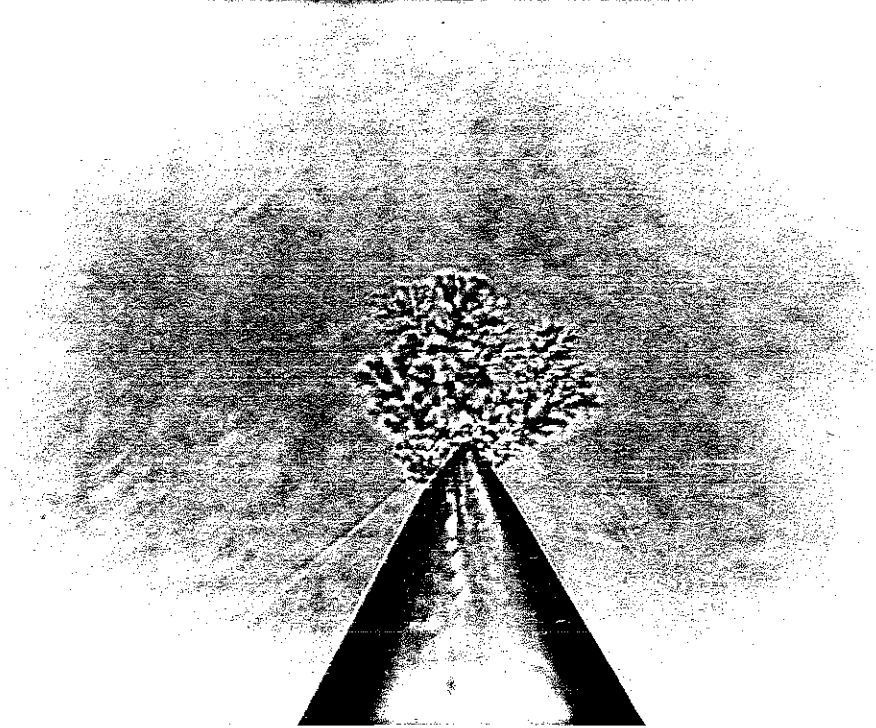


Photo 9 : Arborescence d'eau dans le P.E. A au bout de 22 heures prise à travers la masse de l'échantillon. X 240

$U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 8 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$; NaCl à 0,1 M/L.

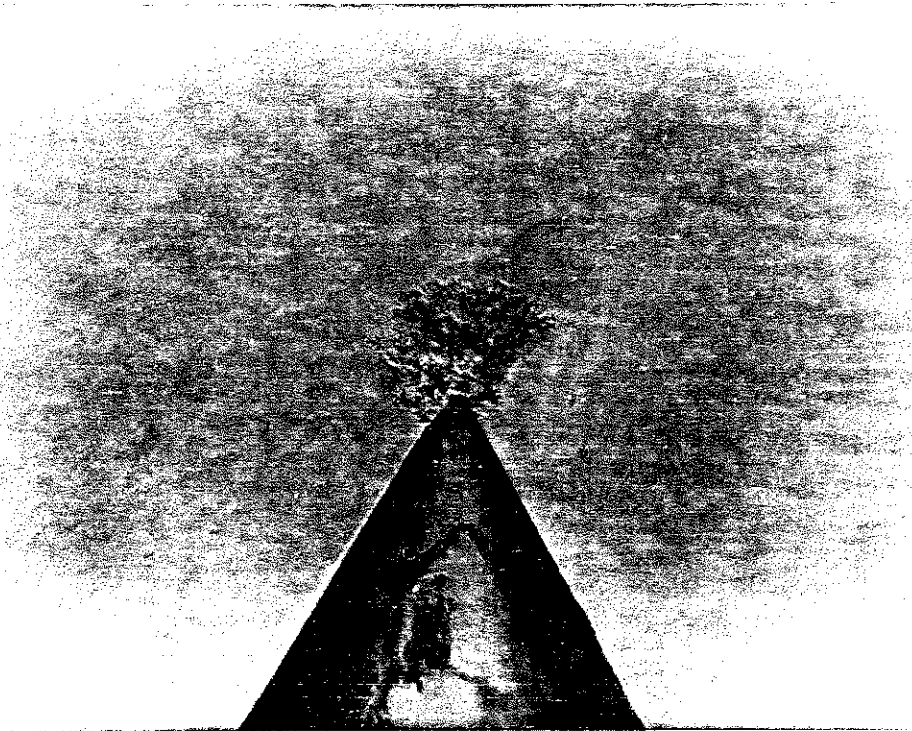


Photo 10 : Arborescence d'eau dans le P.E. B au bout de 200 heures prise à travers la masse de l'échantillon. X 130

$U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 8 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$; NaCl à 0,1 M/L.

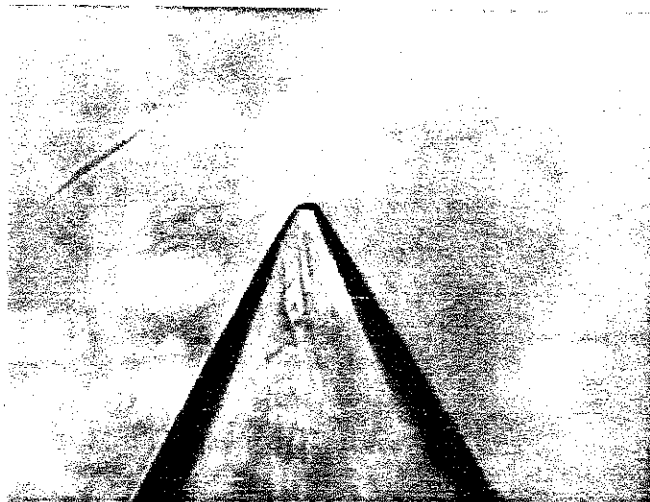


Photo 11 : Géométrie de la pointe de l'aiguille
d'eau avant la mise sous tension : P.E. B.
X 240

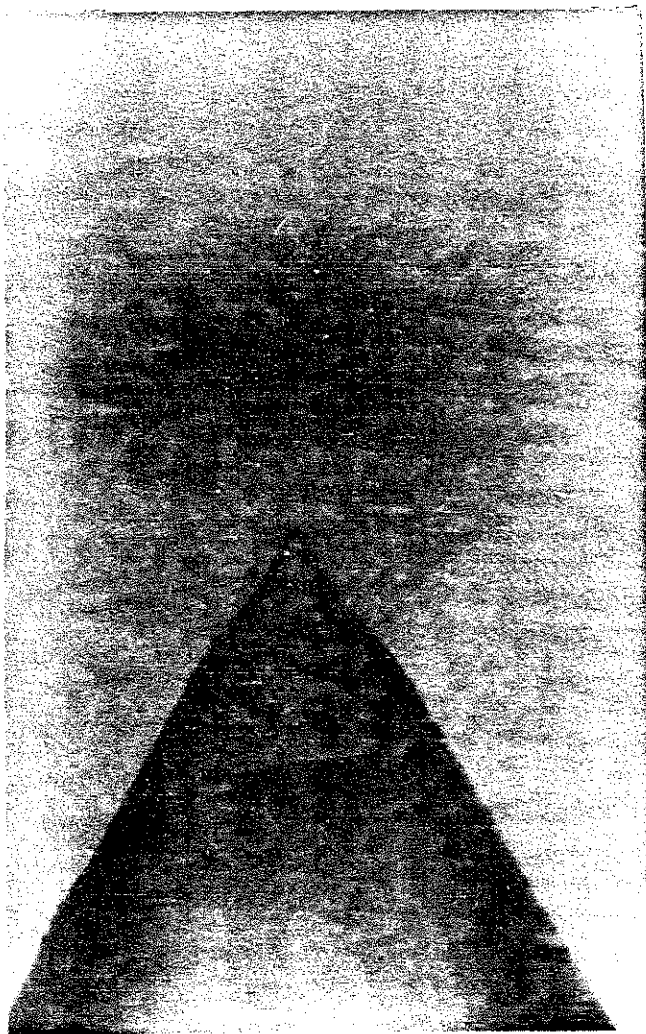


Photo 12 : Arborescence d'eau dans le
P.E. B au bout de 2372 heures, à
noter la déformation de la pointe.
X 240
 $U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$;
 $R = 8 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
NaCl à 0,1 M/L.

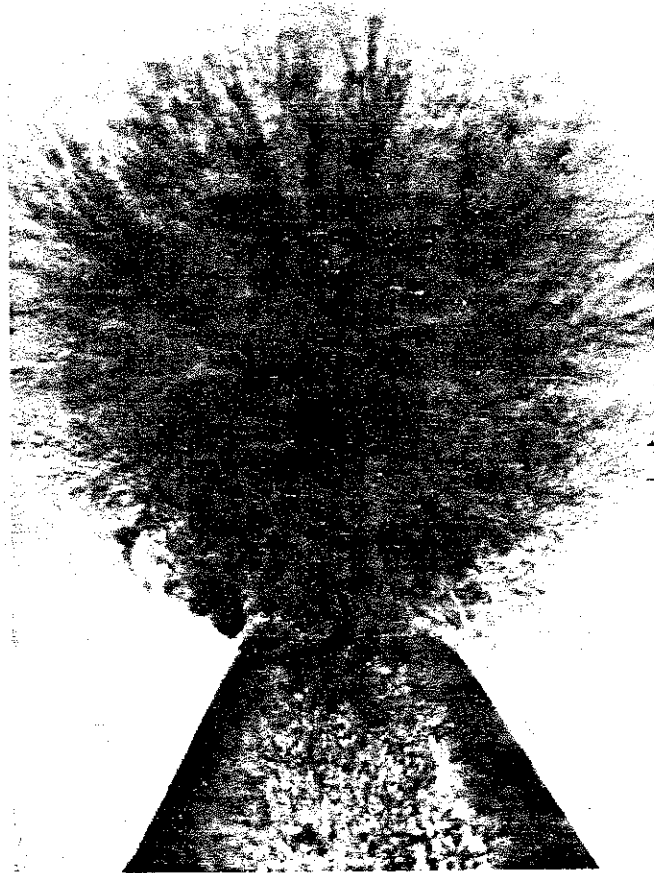


Photo 13 : Arborescence d'eau dans le
P.E. A au bout de 2372 heures,
montrant la déformation importante
de la pointe. X 240
 $U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$;
 $R = 8 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,5 \text{ mm}$;
NaCl à 0,1 M/L.

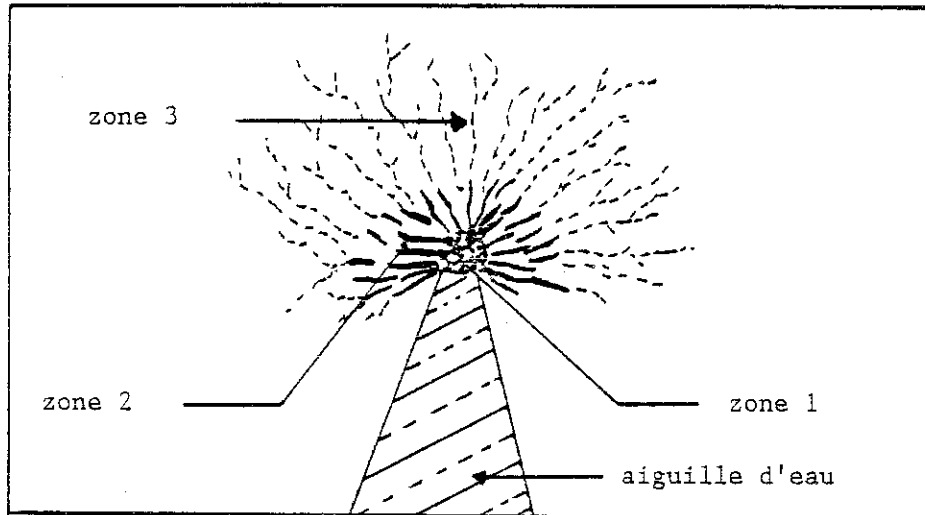


Figure 45 : Schéma de la structure des arborescences d'eau dans le P.S..

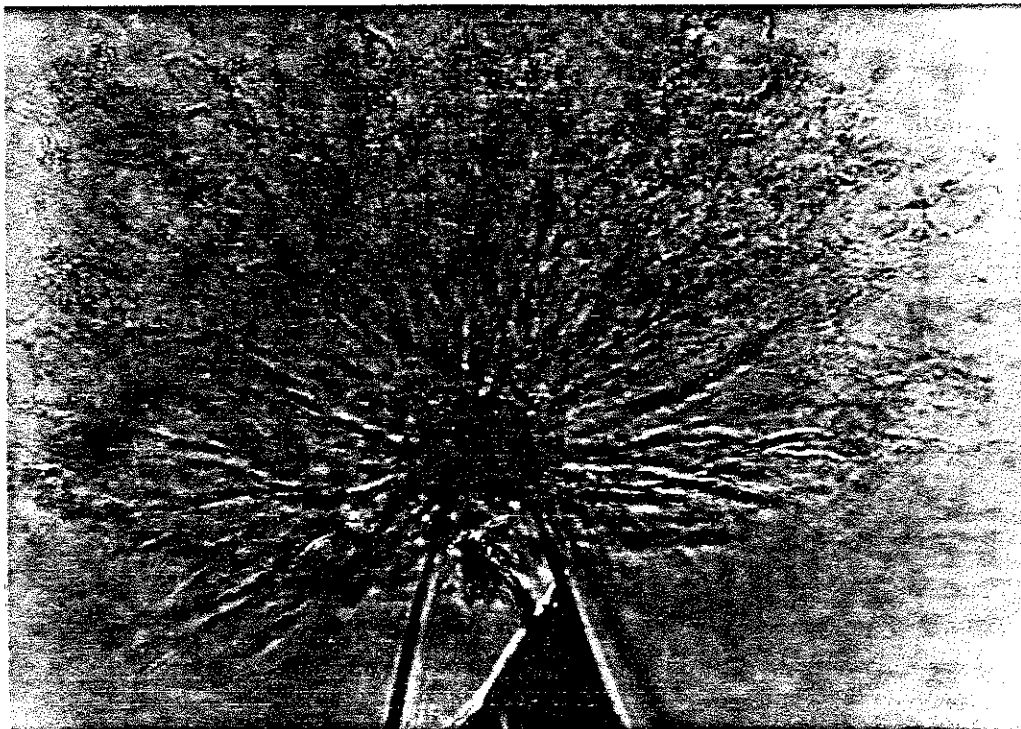


Photo 14 : Arborescence d'eau dans le P.S. au bout de 412 heures montrant les zones 1, 2 et 3. X 570.

$U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 9 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,2 \text{ mm}$;
NaCl à 0,1 M/L.

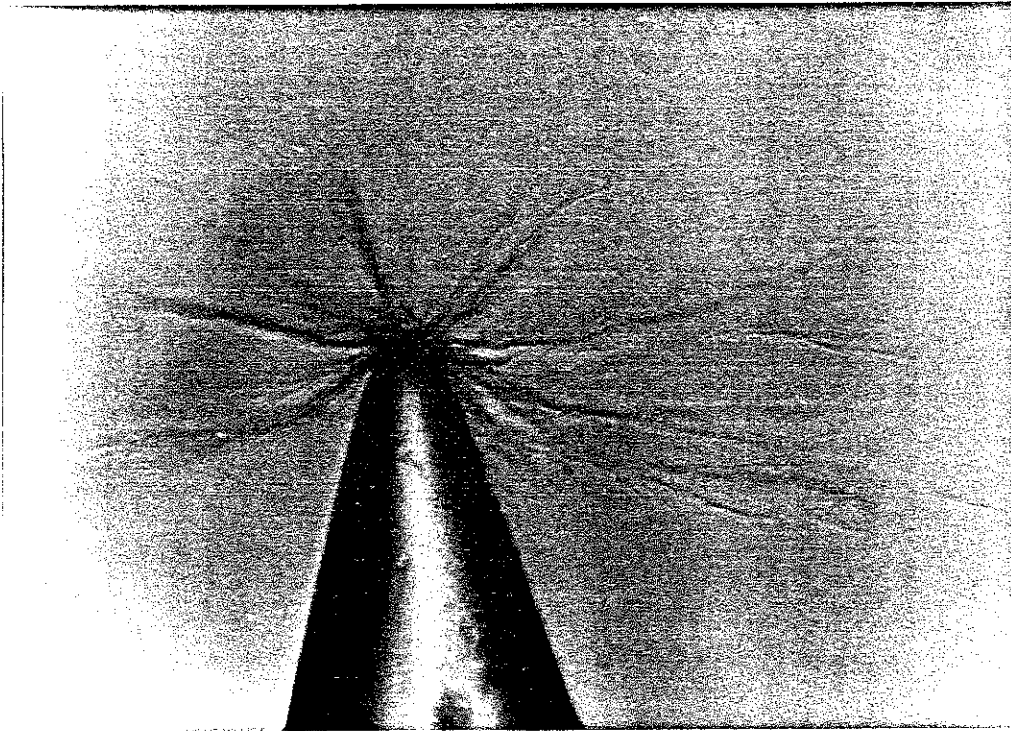


Photo 15 : Début de propagation des arborescences d'eau dans le P.S.
au bout de 6 heures : zone 2. X 570
 $U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 9 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,2 \text{ mm}$; NaCl à $0,1 \text{ M/L}$.

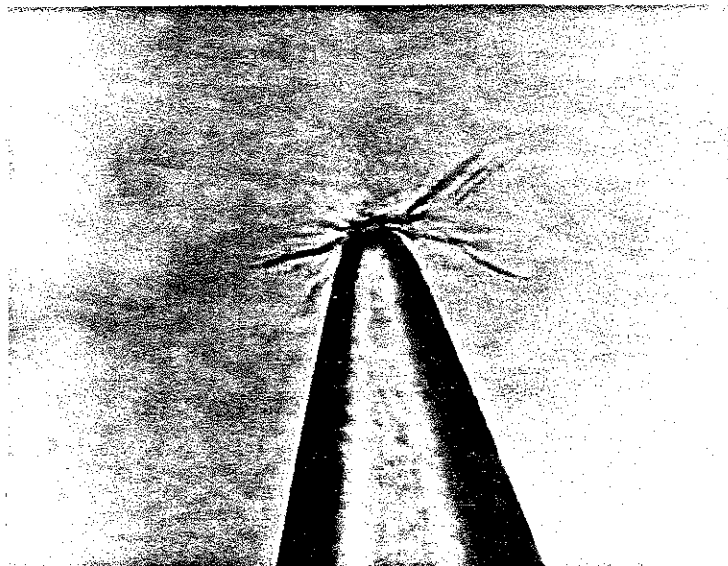


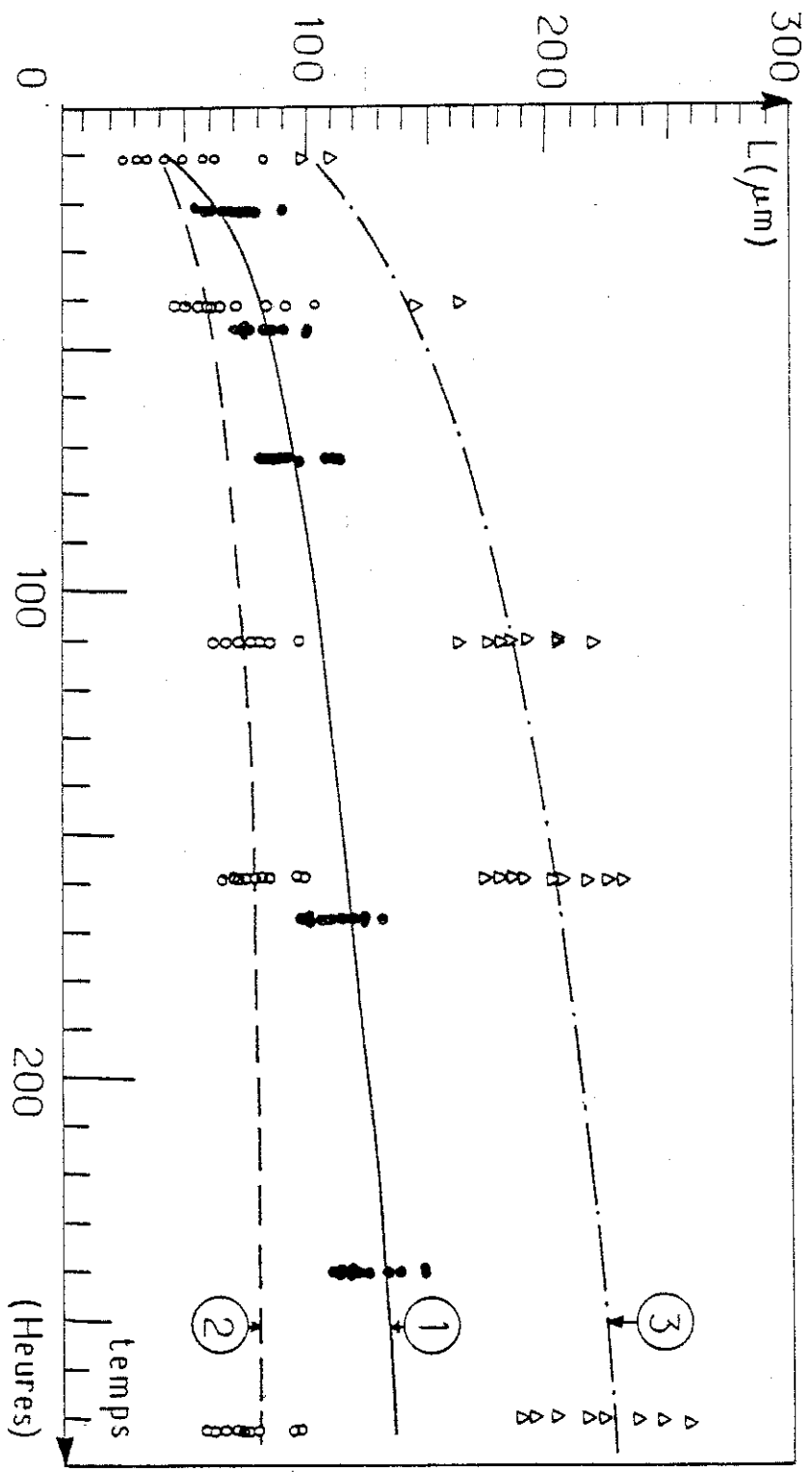
Photo 16 : Début de propagation des arborescences d'eau dans le P.S.
au bout de 3 heures. X 570
 $U = 10 \text{ kVmax}$; $f = 1500 \text{ Hz}$; $R = 9 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 2,2 \text{ mm}$; NaCl à $0,1 \text{ M/L}$.

Les courbes de propagation des arborescences dans les zones 2 et 3 sont données sur la Figure 46 qui montre aussi l'influence du recuit dans ce polymère. Un comportement particulier mérite d'être remarqué dans ce matériau amorphe :

Contrairement aux observations faites sur les polymères semi-cristallins (P.E.B.D., P.P., P.B.₁), les arborescences d'eau restent encore visibles au bout de plusieurs mois.

Figure 46 : Courbes de propagation des arborescences d'eau dans le P.S..

- (1) : Propagation de la zone 3 : échantillons recuits à 80°C/48 h/N₂/dégazés 2 jours.
- (2) : Propagation de la zone 2.
- (3) : Propagation de la zone 3 : échantillons non recuits.



III - 5 INFLUENCE DE LA TAILLE DES SPHEROLITES SUR LA
CINETIQUE DE PROPAGATION ET LA STRUCTURE DES
ARBORESCENCES D'EAU

A - Différentes morphologies obtenues lors des
traitements thermiques

Les expériences ont été réalisées sur le P.B.₁. Nous y avons pu faire varier la taille des sphérolites par différents traitements thermiques décrits dans le Paragraphe II - 4 - 1 - C.

En général, il est difficile d'obtenir dans la masse de l'échantillon des sphérolites ayant uniformément la même taille. Cependant, au voisinage de la pointe, zone qui nous intéresse, les différents traitements thermiques donnent en moyenne une distribution isotrope de la taille des sphérolites. Ceci a été révélé par des observations au microscope optique en lumière polarisée. Les différents diamètres moyens des sphérolites obtenus, correspondant respectivement aux morphologies M₁ à M₅ (Paragraphe II - 4 - 1 - C), varient de 15 µm à 600 µm. Les taux de cristallinité correspondant ont été déterminés par calorimétrie différentielle à balayage (Figure 47), par la formule :

$$X = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} \quad [29]$$

X étant le taux de cristallinité, ΔH l'enthalpie de fusion du système et ΔH_c est l'enthalpie de fusion du système entièrement cristallin.

Dans la littérature, $\Delta H_c = 30$ cal/g pour le P.B.₁ dans la phase 1 [64]. Les caractéristiques des différentes morphologies obtenues sont résumées dans le Tableau 13.

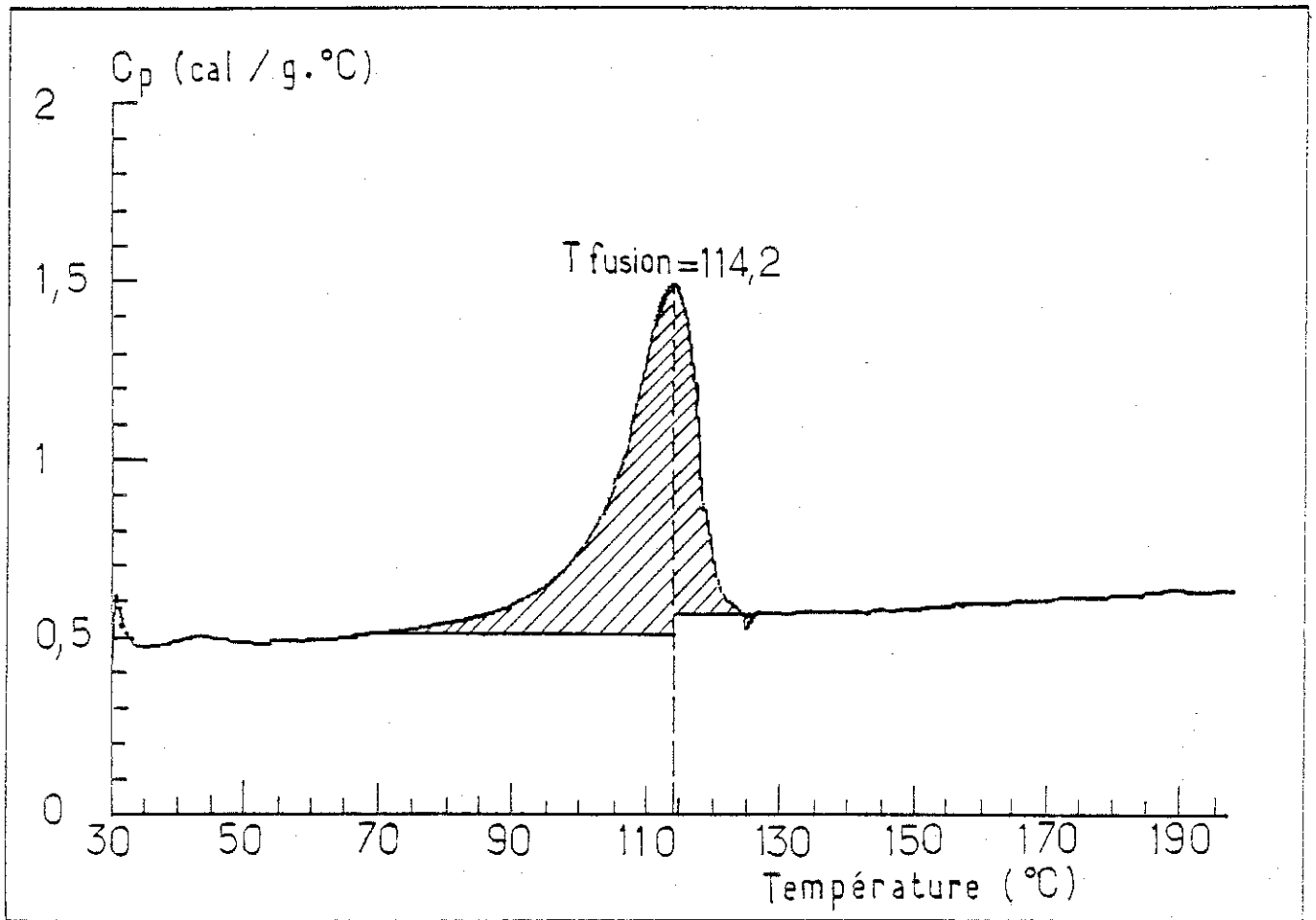


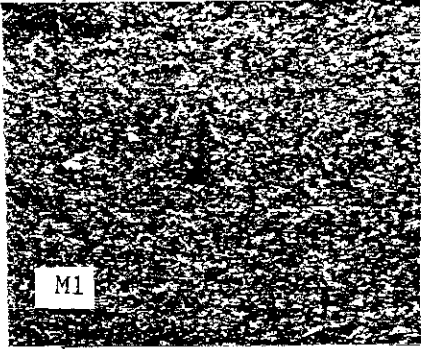
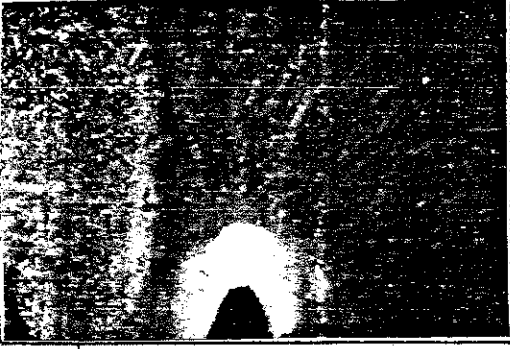

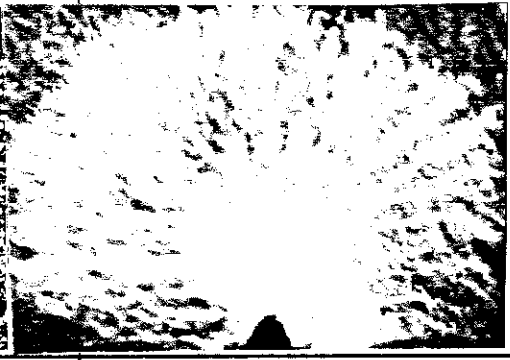

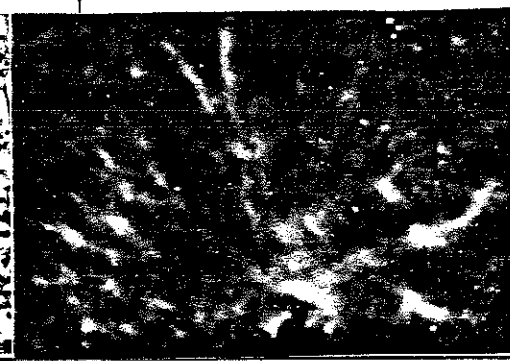
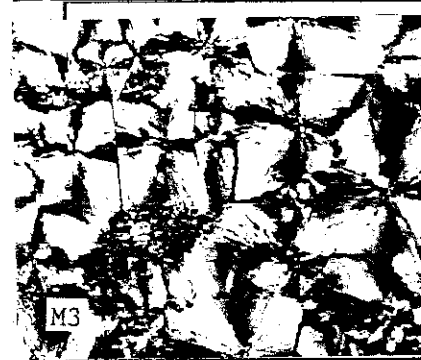
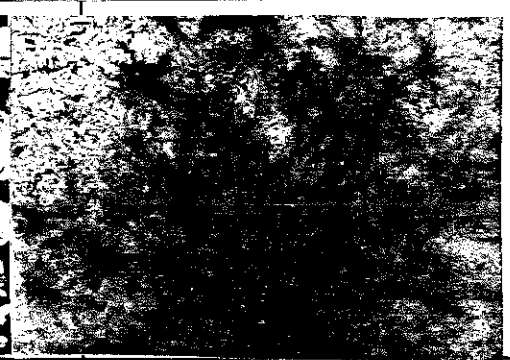
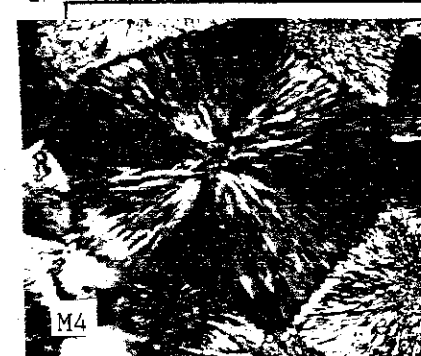

Figure 47 : Thermogramme de fusion du P.B., sans traitement thermique.

- Chaleur de fusion : 13,94 cal/g.

C_p (70) : 0.511 cal/g dég. C.

- C_p (140) : 0.570 cal/g dég. C.

Tableau 13 : Caractérisation des échantillons de P.B.1 de différentes morphologies.

Photos de différentes morphologies	Aspect de l'arborescence d'eau correspondante	d (µm)	T _f (°C)	ΔH _f cal/g	X %
 M1		15	115,1	12,06	41,86
 M2		50	118	14,79	49
 Mn		100	114	13,90	46
 M3		300	121,3	15,95	53
 M4		600	119,7	15,83	53

d: diamètre des sphérolites .
 ΔH_f: enthalpie de fusion.

T_f: température de fusion.
 X : taux de cristallinité

B - Cinétique de propagation des arborescences d'eau

Les expériences en fatigue mécanique ont montré que plus la taille des sphérolites était grande, plus la résistance du matériau à la fissuration était faible [63, 64].

Contrairement à notre attente, les courbes de propagation des arborescences d'eau dans les matériaux ayant différentes tailles de sphérolites ne mettent pas en évidence de différence caractéristique de leur comportement vis-à-vis du phénomène d'arborescence d'eau (Figure 48).

C - Aspect des arborescences d'eau dans les échantillons de différentes morphologies

L'observation d'une microsection, coupée perpendiculairement à l'axe de l'aiguille d'eau, contenant l'arborescence d'eau, montre l'existence de deux zones bien distinctes (Photo 17) zone 1 et zone 2.

Une observation au microscope optique en lumière polarisée révèle la présence en bout de pointe d'un sphérolite (germination hétérogène). Celui-ci est fortement endommagé (Photos 18 et 19), il est entouré de sphérolites dont la structure fibrillaire n'a pas été détruite. De plus, on remarque sur le pourtour du sphérolite central des microcavités dont la densité est beaucoup plus faible qu'au centre. Ceci s'observe également très bien sur les Photos 20 et 21.

Dans la deuxième zone qui entoure la première (Photo 17), la plus faible diffusion de la lumière indique une plus faible densité de microcavités. Les points les plus brillants représentent les centres des sphérolites.

Des observations faites, nous allons comparer les aspects des arborescences d'eau dans des échantillons ayant subi différents traitements thermiques.

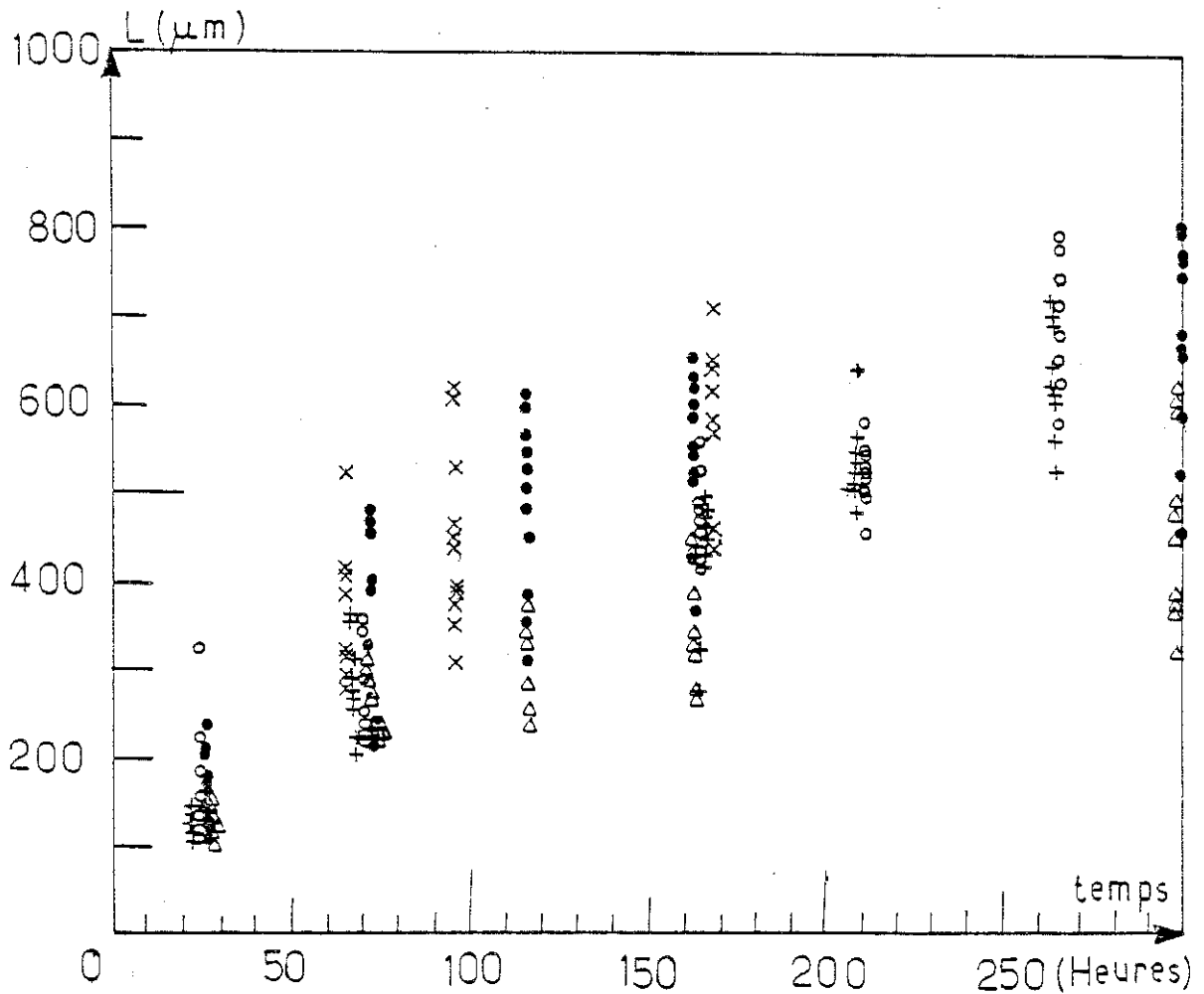


Figure 48 : Courbes de propagation des arborescences d'eau dans le P.B.₁ à différentes morphologies. Echantillons moulés par compression.

- Δ : Echantillons à morphologie M_N : sans traitement.
- : Echantillons à morphologie M₁ : trempés à 0°C.
- o : Echantillons à morphologie M₂ : trempés à l'air ambiant.
- + : Echantillons à morphologie M₃ : cristallisation lente.
- x : Echantillons à morphologie M₄ : cristallisation très lente.

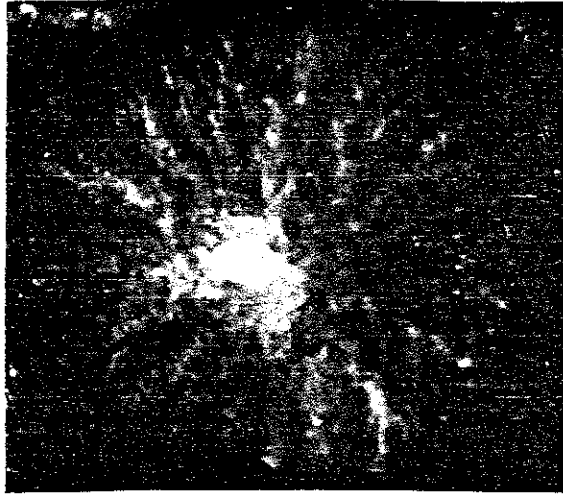


Photo 17 : Coupe d'une arborescence d'eau perpendiculairement à l'axe de l'aiguille d'eau dans le P.B. non traité thermiquement ; sous lumière rasante ; durée 300 heures ; montrant la zone 1 ; point lumineux au milieu et la zone 2. X 54

(T = 300 heures ; U = 10 kV ; f = 1500 Hz).



Photo 18 : Disparition de l'aspect fibrillaire du sphérolite constituant la zone 1 ; observation sous lumière polarisée. X 240 (Même éprouvette que la Figure 17).



Photo 19 : Plus fort grossissement : X 570 de la zone 1 (même éprouvette que celle de la Photo 17) prise en lumière polarisée.

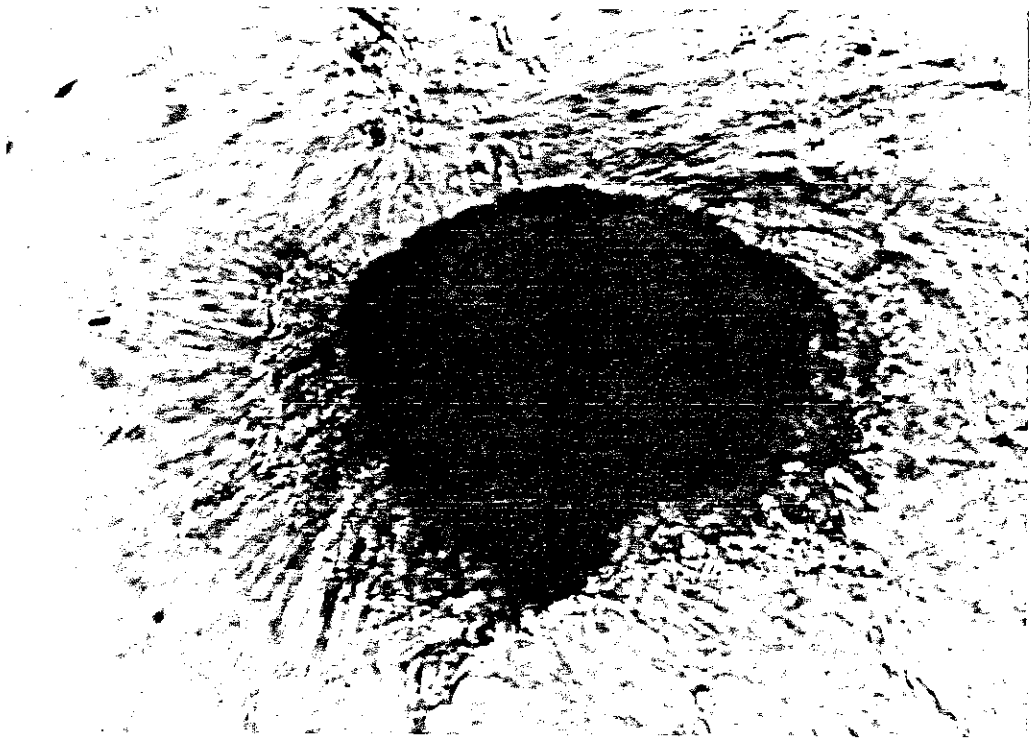


Photo 20 : Sphérolite de la zone 1 fortement dégradé au bout de la pointe ; prise en lumière transmise y montrant la forte densité de microcavités (a) et la faible densité de microcavités autour du sphérolite dégradé (b). X 570 (Eprouvette différente de celle de la Photo 17).

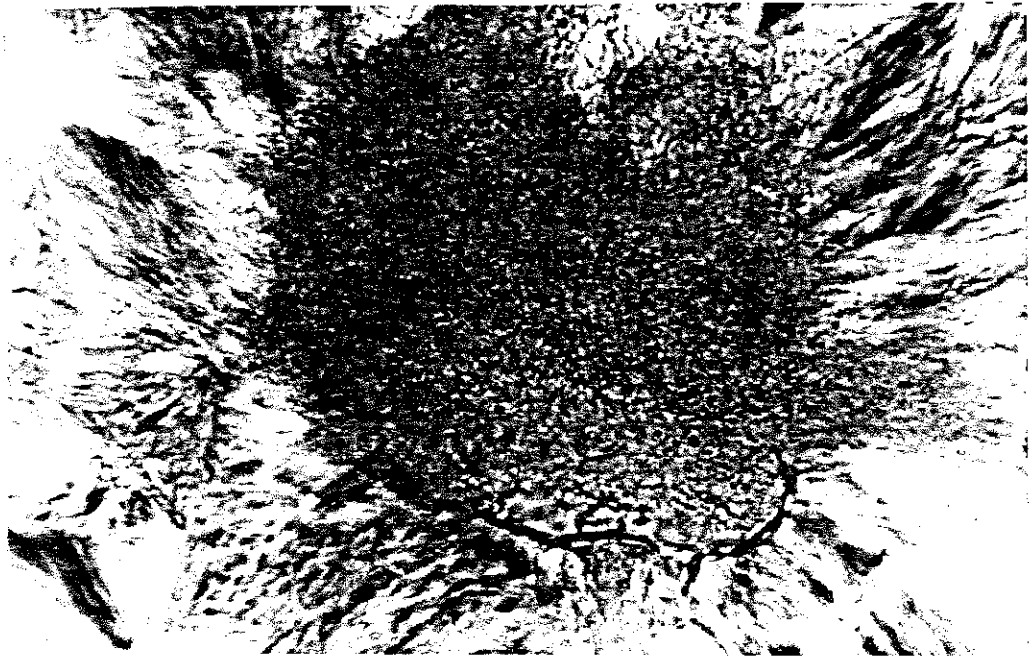


Photo 21 : Microcavités dans le sphérolite se trouvant au bout de la pointe. X 570 (Même éprouvette que celle de la Photo 17).

Nous remarquons que les arborescences sont constituées d'une multitude de "bouquets" d'arborescences, très fins et réguliers dans les échantillons à plus petite taille de sphérolite ($d \approx 15 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$). Ces bouquets deviennent plus épais et moins réguliers dans les échantillons de morphologie M_3 où on a la plus grande variation des tailles de sphérolites. Pour ceux où la taille des sphérolites est grande ($300 \mu\text{m}$, $600 \mu\text{m}$), on remarque que l'aspect des arborescences est nettement imposé par les sphérolites et leur structure fibrillaire (Tableau 13).

D - Localisation de l'endommagement dans la morphologie des polymères

Sur les Photos 22 à 25 prises respectivement en lumière rasante et polarisée sur la même microsection, on distingue très bien les pourtours des sphérolites et les chemins de propagation de l'eau (forte diffusion de la lumière). Ces chemins convergent vers le centre des sphérolites qui sont des régions de forte concentration d'eau.

Des observations faites sur des échantillons dont la taille des sphérolites est de $600 \mu\text{m}$ (Photos 26 et 27) prises à des grossissements différents révèlent le fort endommagement d'une partie du sphérolite se trouvant au bout de la pointe, ainsi que la propagation de l'eau radialement entre les fibrilles lamellaires.

Les Photos 28 et 29, prises en front d'arborescence d'eau dans le P.P., donnent l'impression que les faisceaux d'arborescence, qui se propagent radialement dans la direction des fibrilles en passant par le centre du sphérolite, sont formés d'un ensemble de microcavités alignées (Photo 28).

La taille de ces microcavités pourraient être voisine de $1 \mu\text{m}$, qui est la limite de la résolution de notre microscope.

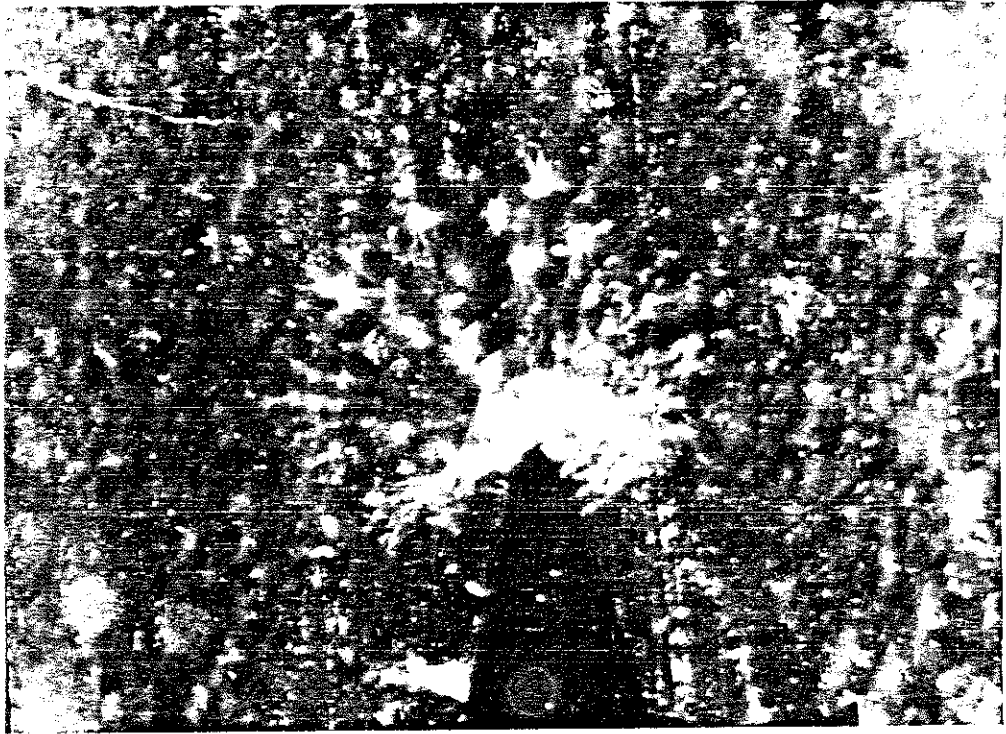


Photo 22 : Arborescence d'eau dans le P.B. ₁ ; prise en lumière rasante (T = 300 heures ; U = 10 kV_M ; ν = 1500 Hz) montrant la localisation de la dégradation dans les sphérolites, zone quadrillée. Morphologie M_N. X 54



Photo 23 : Photo prise sur le même échantillon et même microsection que celui de la Photo 22 en lumière polarisée. L'arborescence est présente mais non visible. Les 4 gros points blancs de la zone quadrillée de la Photo 22 visualisant l'attaque des 4 gros sphérolites dans cette photo de la zone quadrillée. X 54

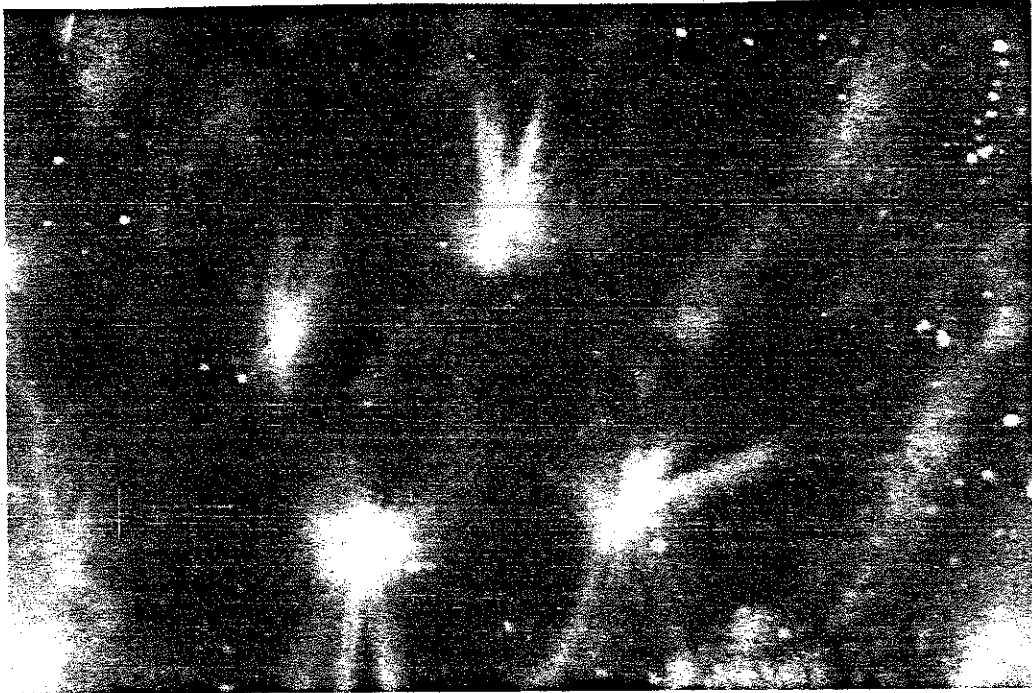


Photo 24 : Plus fort grossissement des 4 points blancs de la Photo 22 montrant la localisation des arborescences d'eau dans le sphérolite, forte localisation au centre du sphérolite, chemin le long des fibrilles, lumière rasante. X 240

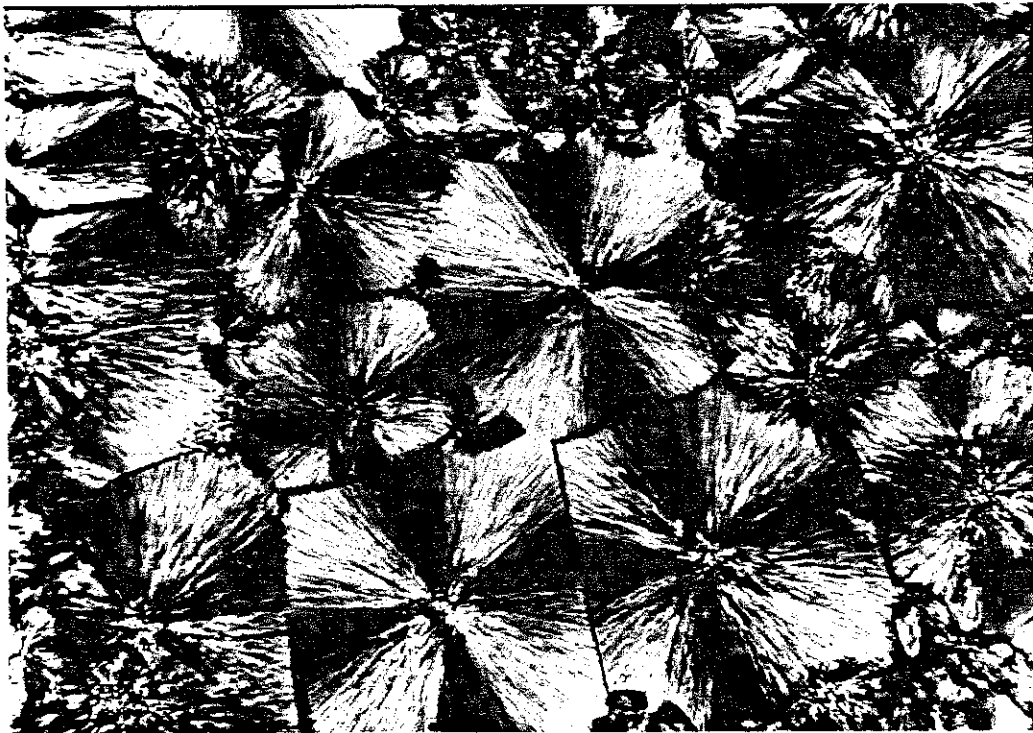


Photo 25 : Photo prise sur le même échantillon que celui de la Photo 24 montrant la morphologie, prise en lumière polarisée, ainsi que la correspondance des 4 points lumineux de la Photo 24 aux 4 sphérolites de la Photo 25. Morphologie M_N . X 240

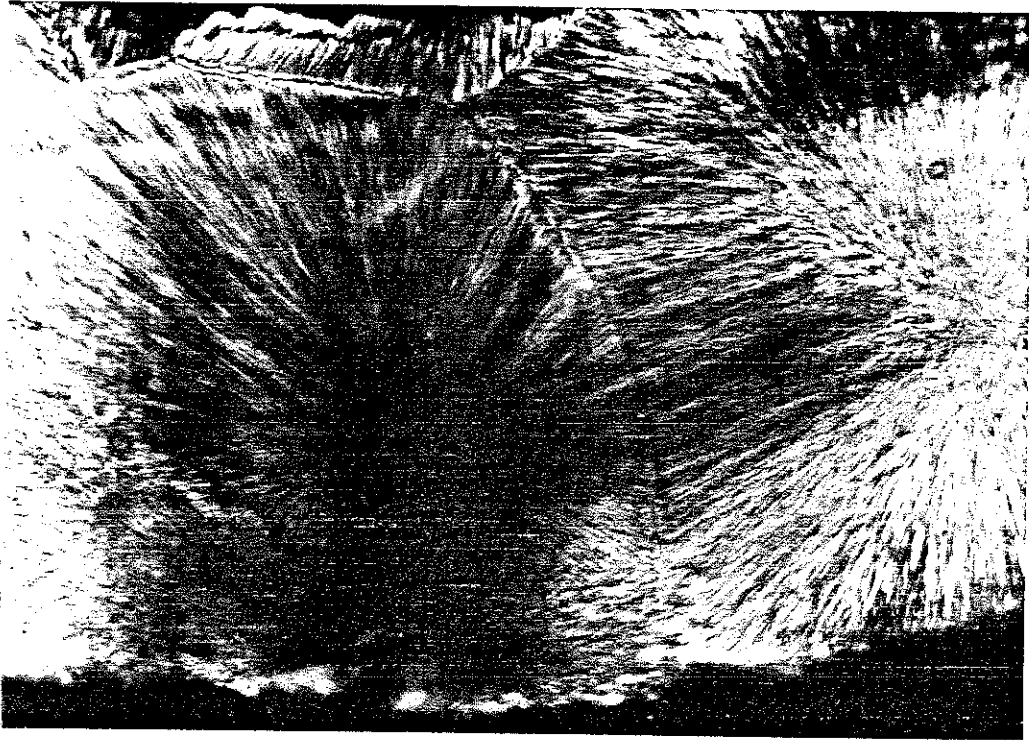


Photo 26 : Arborescence d'eau dans le P.B.₁ à morphologie M₄, prise en lumière polarisée. La direction de l'arborescence d'eau est imposée par les fibrilles des sphérolites S₁, ayant pris naissance au bout de l'aiguille d'eau, et S₂. X 130

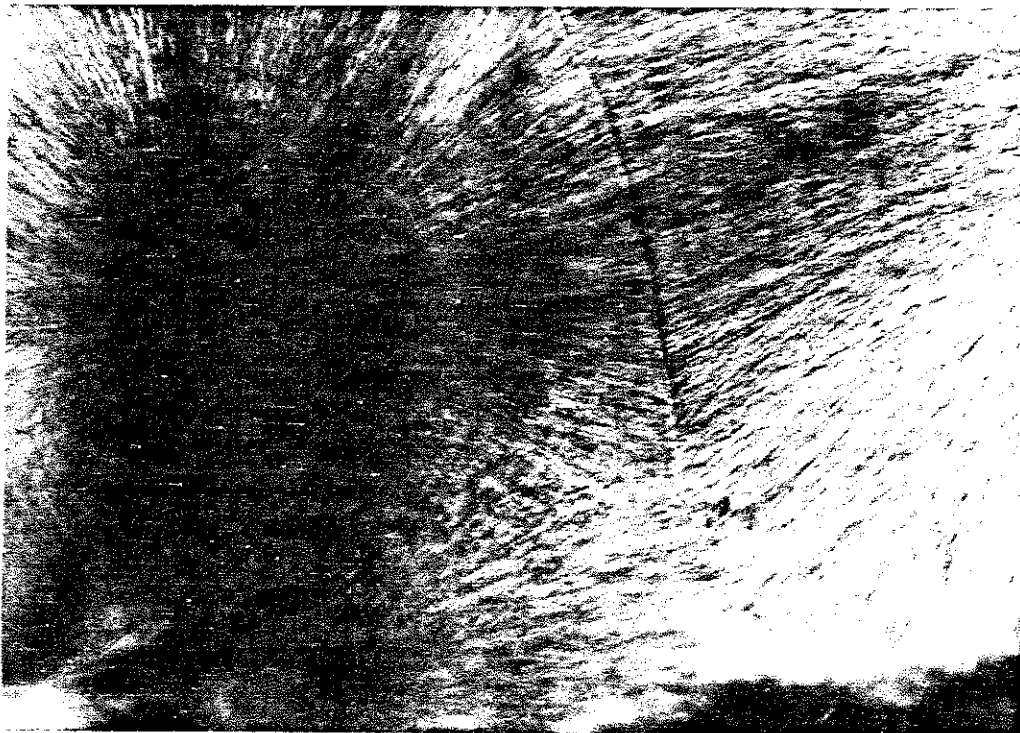


Photo 27 : Fort grossissement de la Photo 26, prise en lumière polarisée, passage et direction des arborescences d'eau, dans les 2 sphérolites adjacents suivant les fibrilles. X 240

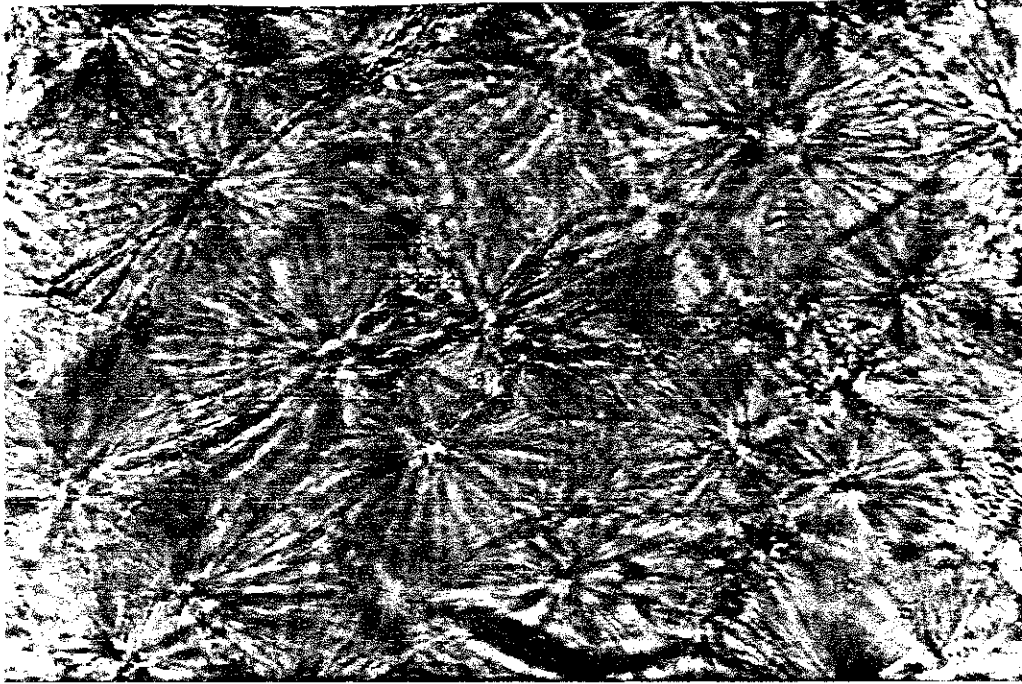


Photo 28 : Faisceau d'arborescence d'eau dans le P.P. moulé par compression
(flèches) . X 570

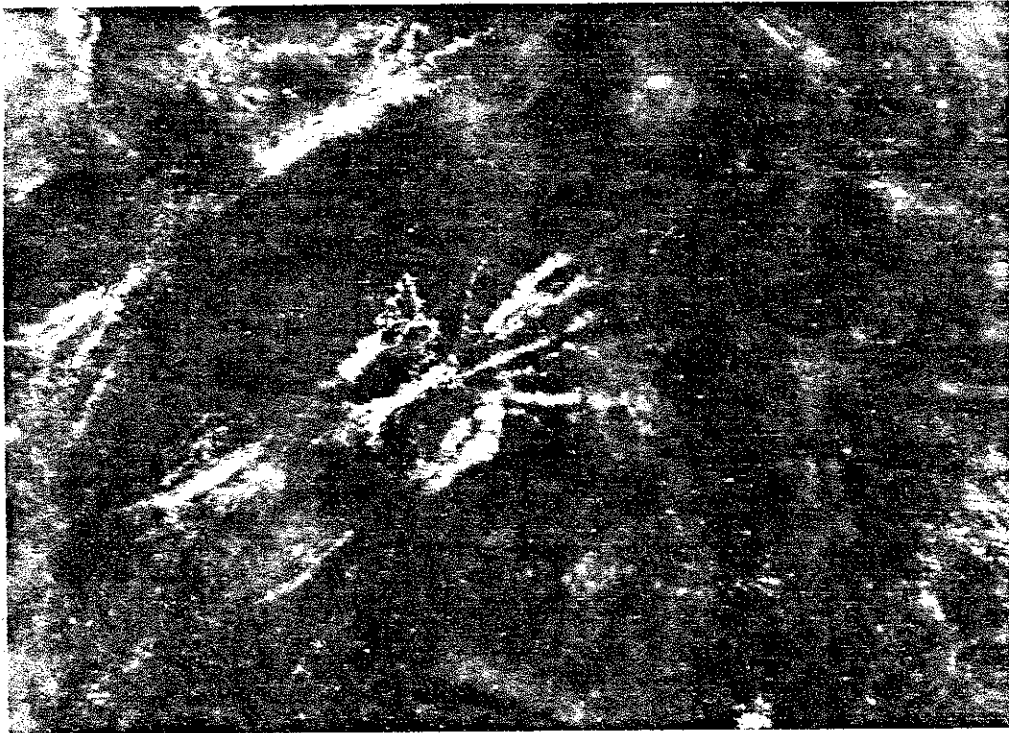


Photo 29 : Correspondante à la Photo 28, prise en lumière rasante.
X 570

CHAPITRE IV

DISCUSSION ET INTERPRETATION

Il est bien admis et cela a été confirmé par des expériences réalisées au Laboratoire que l'arborescence d'eau est constituée de microcavités non interconnectées contenant de l'eau [3, 14, 26]. Des expériences mettant en jeu la fréquence de la tension appliquée ainsi que son amplitude ont amené à formuler l'hypothèse que l'un des mécanismes possibles d'amorçage et de propagation des arborescences d'eau était un endommagement mécanique du matériau par l'action de contraintes dynamiques d'origine électrique.

Dans ce Chapitre, nous allons discuter le bien fondé de cette hypothèse à la lumière des expériences que nous avons réalisées et nous discuterons de l'influence de la morphologie et de la structure d'un polymère sur la propagation des arborescences d'eau.

Tout d'abord, nous verrons dans quelle mesure nous pouvons adapter aux arborescences d'eau le modèle de H.H. KAUSCH [33, 34] relatif à la propagation d'une fissure dans un polymère semi-cristallin en mécanique de la rupture. Ceci nous amènera à parler de la localisation des arborescences d'eau dans la morphologie du polymère et des chemins préférentiels de propagation. Enfin, nous verrons si des corrélations existent entre les propriétés mécaniques d'un polymère et son aptitude à offrir plus ou moins de résistance à la propagation des arborescences d'eau, ce qui nous amènera à discuter de l'analogie entre arborescence d'eau et mécanique de la rupture et à déterminer les limites éventuelles de cette analogie.

IV - MODELE DE PROPAGATION DES ARBORESCENCES D'EAU EN RELATION
AVEC LE MECANISME DE LA RUPTURE

A - Modèle de craquelure

L'existence de craquelures dans un polymère soumis à un régime de fatigue mécanique est un phénomène de cavitation qui se manifeste soit au sein du matériau soit en fond de fissure. H.H. KAUSCH [33] en a proposé un modèle basé sur les déformations plastiques du matériau semi-cristallin par étirement des molécules de liaison inter-fibrillaires :
Figure 49.

B - Adaptation du modèle aux arborescences d'eau

Nos résultats expérimentaux ont montré que l'endommagement du polymère dû au phénomène d'arborescence d'eau se situait principalement dans les zones amorphes intra-sphérolitiques et également inter-sphérolitiques.

Ces zones, contenant des molécules de liaison, sont mécaniquement plus faibles que les lamelles cristallines sphérolitiques dont l'organisation est mieux structurée.

Nous faisons l'hypothèse que le champ électrique alternatif, par l'intermédiaire des contraintes mécaniques induites par la pression électrostatique qu'il crée, y induit des déformations plastiques des molécules de liaison provoquant elles-mêmes des fluctuations de densité dont l'aboutissement est la création de microcavités qui se remplissent d'eau.

L'action prolongée du champ électrique, assimilable à un phénomène de fatigue, provoque des déformations de plus en plus importantes de ces zones amorphes, non seulement par son action mécanique directe sur les molécules de liaison, mais aussi en

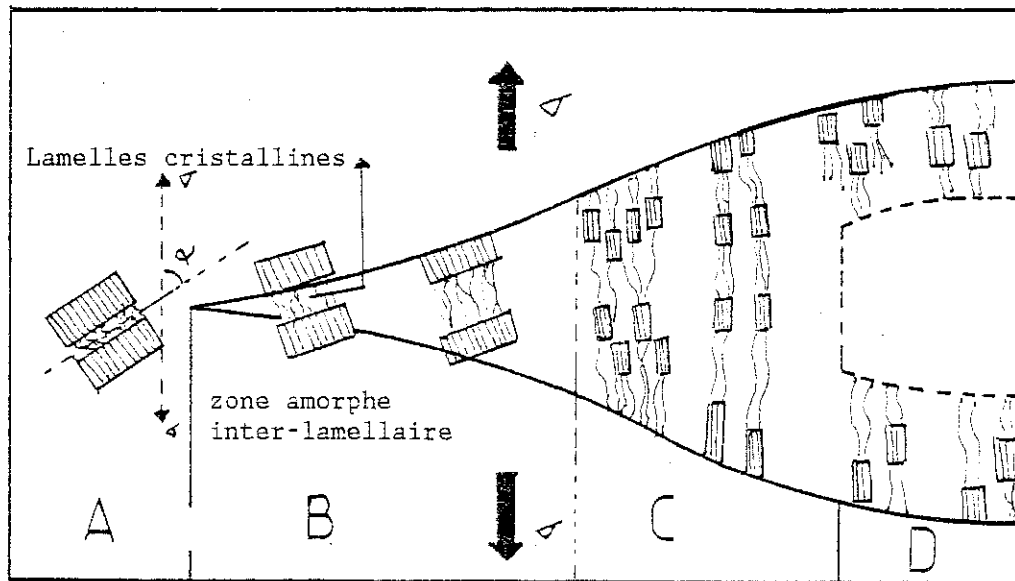


Figure 49 : Modèle d'amorçage et de propagation de craquelures dans un polymère semi-cristallin [33]

- A : Région de déformation plastique : la zone amorphe inter-lamellaire dont la direction fait un angle $\alpha = 45^\circ$ avec celle de la contrainte appliquée est un endroit de forte concentration de contrainte (de cisaillement).
- B : Région de nucléation de microvides : étirement de molécules de liaison dans la phase amorphe engendrant la formation de microvides.
- C : Propagation de craquelures due à un étirement plus important des molécules de liaison.
- D : Rupture des molécules de liaison et transformation des craquelures en fissure.

aidant à faire pénétrer de plus en plus d'eau dans le polymère, augmentant de ce fait les forces de pression liées à cette pénétration. Ainsi les zones amorphes inter-fibrillaires sont le siège de contraintes dynamiques qui ont pour effet d'augmenter considérablement dans les zones de champ intense, (au bout de l'aiguille d'eau), la densité de microcavités donc la concentration d'eau (cf. Photo 20 prise en lumière transmise). La zone noire en bout d'aiguille représente l'image de la localisation de l'eau par diminution de l'intensité de la lumière transmise.

On peut raisonnablement penser que ces différentes contraintes ont une intensité suffisante au départ pour induire, par leur action sur les molécules de liaison des déformations des fibrilles lamellaires.

A la longue la structure ordonnée des lamelles cristallines du sphérolite se trouvant au bout de l'aiguille, et subissant l'action mécanique maximum du champ électrique est alors complètement détruite comme on le remarque sur les Photos 17 à 21. Nous notons alors la disparition de l'aspect fibrillaire de cette zone.

Lorsque l'on s'éloigne de l'extrémité de la pointe, l'amplitude du champ électrique (champ harmonique) décroît très rapidement. Nous n'observons plus cette destruction de la structure des sphérolites.

La densité de microcavités diminue ainsi que la vitesse de propagation des arborescences d'eau.

Ainsi, nous pouvons donner le modèle schématique de la Figure 50 et 50 Bis pour la formation des microcavités et la propagation des arborescences d'eau.

Il ne faut cependant pas croire que la propagation s'arrête lorsque l'effet du champ électrique E se fait moins sentir.

En effet, si loin de la pointe, l'action du champ électrique sur les déformations plastiques des zones amorphes est faible, il n'en reste pas moins vrai que la présence d'un champ intense au bout de pointe contribue à faire pénétrer et

migrer de plus en plus d'eau dans le polymère. L'action conjuguée d'un champ harmonique faible et des forces alliées à la présence d'eau ne suffit peut être plus pour détruire l'arrangement cristallin intra-sphérolitique, mais peut être suffisante pour engendrer de plus faibles déformations plastiques des molécules de liaison. De ce fait, il faut que le phénomène de fatigue se manifeste pendant un temps plus long pour créer des microcavités dont la densité est plus faible que dans la zone de champ intense. Ceci explique la forme de la courbe $L = f(t)$ qui montre une vitesse de propagation toujours décroissante.

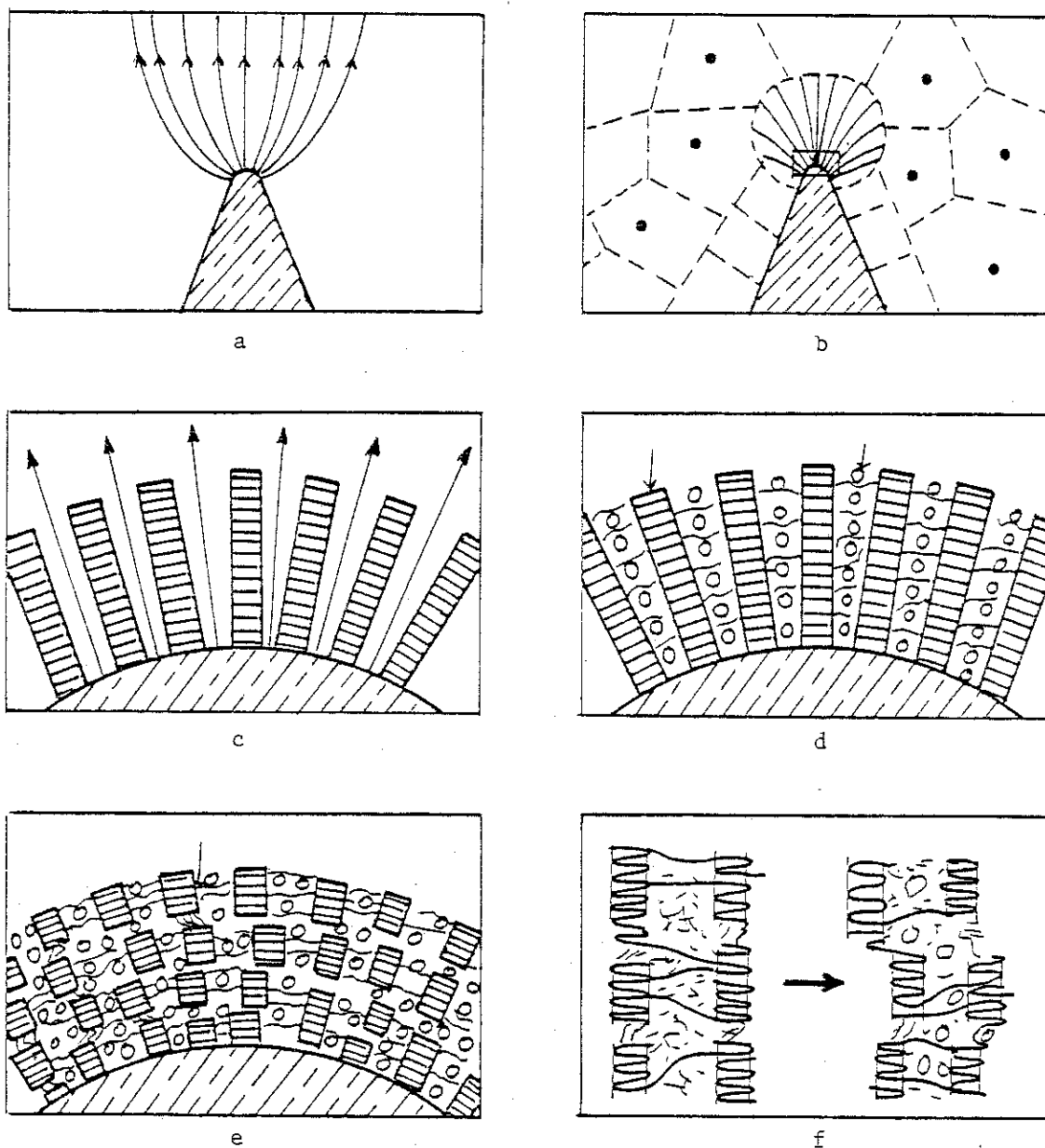
Au passage, nous pouvons signaler que ces courbes ont même allure que celle trouvée par WILLIAMS et J.G. MARSHALL [69] qui ont travaillé sur la propagation des craquelures en bout de fissure dans le P.M.M.A.* en régime de fissuration stationnaire [69].

En comparant le modèle proposé pour l'amorçage et la propagation des craquelures en mécanique : Figure 49, ainsi que celui de l'évolution de l'endommagement dû aux arborescences d'eau, Figure 50 et 50 Bis, on déduit la correspondance des phases suivantes (1, A) ; (2, B) ; (3, C). Cependant, on doit tenir compte des faits suivants :

- La phase D du modèle de craquelure est difficilement envisageable pour le phénomène d'arborescence d'eau (rupture des molécules de liaison). En effet, nous n'avons pas observé la présence de canaux dans la zone même fortement endommagé. Un tel phénomène ne peut être envisageable que si par coalescence des microcavités puis vaporisation de l'eau sous l'effet des pertes diélectriques, il y a création de décharges partielles dans des cavités suffisamment grandes, décharges dont l'énergie est suffisante pour créer des fissures transformant ainsi l'arborescence d'eau en arborescence électrique.

* P.M.M.A. : poly (methyl methacrylate).

Figure 50 : Modèle de l'évolution de l'endommagement d'un sphérolite ayant pris naissance au bout de l'aiguille d'eau.



- a : Lignes de force du champ électrique dans la configuration pointe-plan du modèle de l'aiguille d'eau.
- b : Sphérolite ayant pris naissance à l'extrémité de l'aiguille d'eau dans le P.B.₁.
- c : Représentation schématique des fibrilles lamellaires du sphérolite (agrandissement de la zone autour de l'aiguille).
- d : Application du champ électrique, début de la formation des microcavités dans la zone amorphe (étirement des molécules de liaison, possibilité de changement de conformation des macromolécules).
- e, f : Déformation des lamelles constituant les fibrilles par la fatigue.

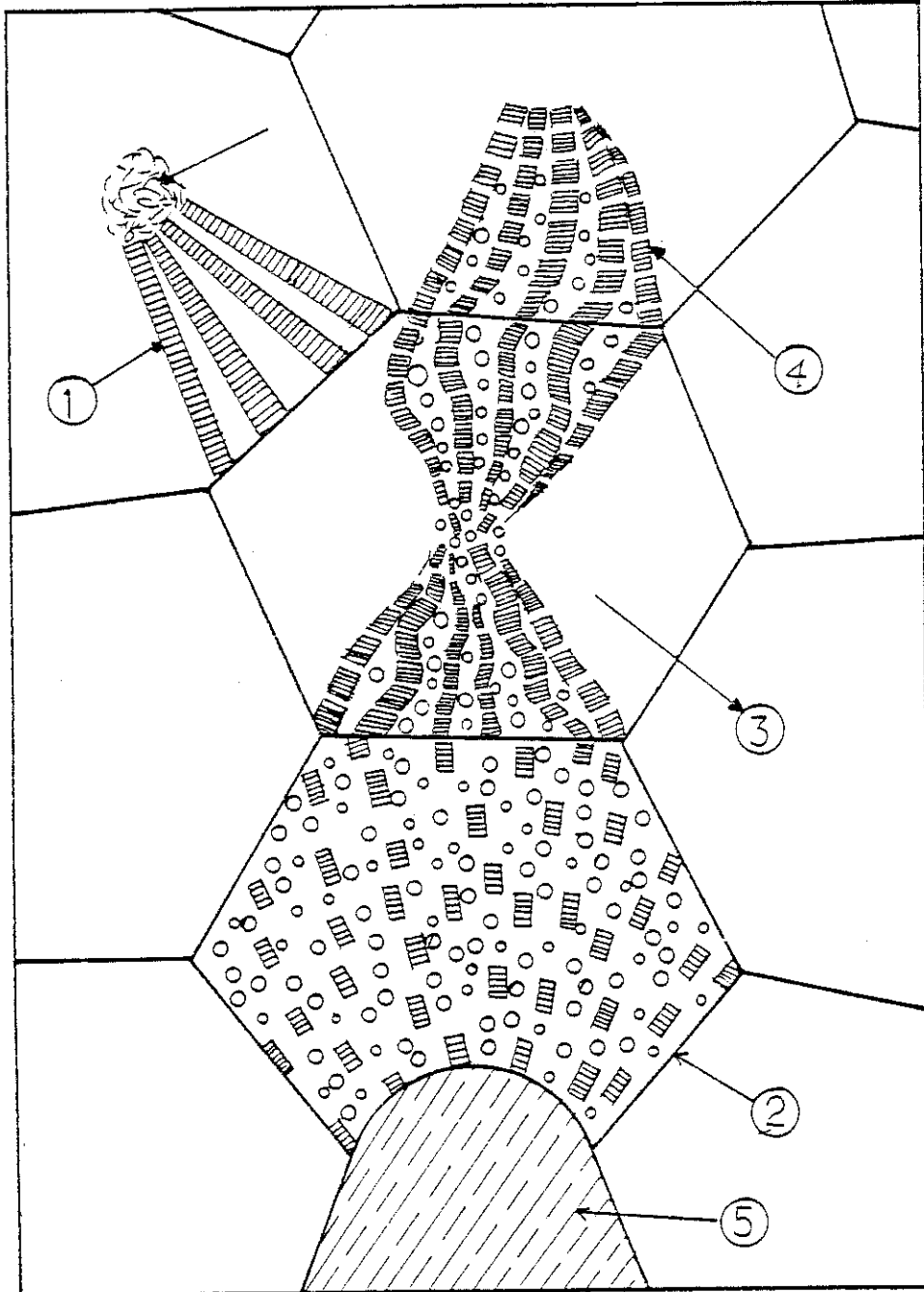


Figure 50 Bis : Schéma de divers endommagements des fibrilles lamellaires intra-sphérolitiques : plus on se rapproche de la pointe, plus la déformation est importante :

(1) Fibrilles non dégradées ; (2), (3), (4) Fibrilles lamellaires endommagées ; (5) Aiguille d'eau.

IV - 2 LOCALISATION DES ARBORESCENCES D'EAU PAR RAPPORT AU SPHEROLITE. ROLE DES PHASES AMORPHES ET CRISTALLINES

a) Localisation des craquelures dans les polymères semi-cristallins en mécanique de la rupture

Dans le Paragraphe I - 7 - F, nous avons vu les différents chemins possibles de propagation des fissures et de craquelures selon le travail de K. FRIEDRICH [13]. Ces divers chemins sont donnés par la Figure 51.

b) Localisation des arborescences d'eau

D'après les résultats expérimentaux, nous avons vu que les arborescences d'eau se propagent dans les sphérolites en passant par leur centre (Photos 24, 25, 28, 29 et Figure 52). Nos observations ont également révélé que la dégradation du sphérolite se faisait principalement dans la zone équatoriale et présentait un aspect de noeud papillon.

La Photo 26 montre la localisation des arborescences d'eau dans les zones inter-fibrillaires dans un gros sphérolite. Représentons schématiquement sur la Figure 53, la Photo 26.

La longueur des arborescences y est au plus égale à la somme des diamètres de deux sphérolites adjacents. Comme les Photos 26, 27 le montrent, les zones amorphes situées entre les fibrilles lamellaires du sphérolite canalisent la propagation de l'endommagement. Mais cela ne se fait pas aléatoirement. En effet, appelons α_i les angles faits par la direction des fibrilles lamellaires de deux sphérolites adjacents, Figure 53 Bis, le relevé global de ces angles est rassemblé dans le Tableau suivant :

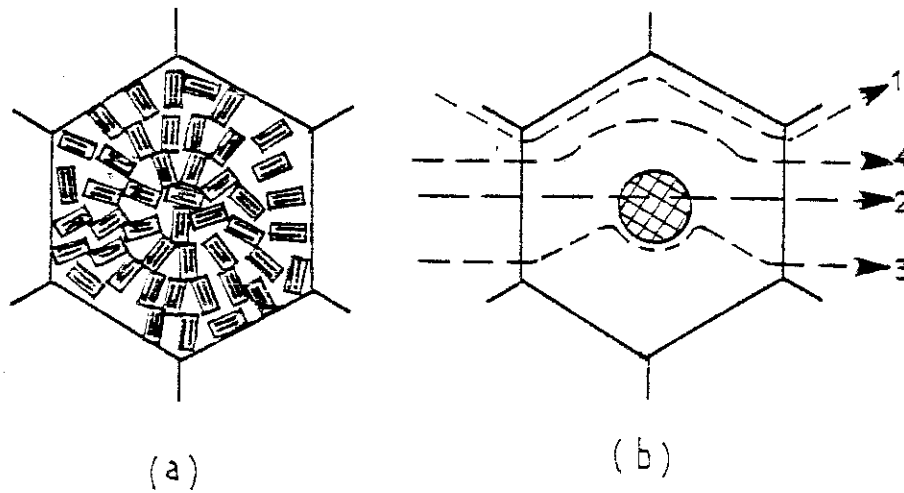


Figure 51 : [13]

- a : Représentation schématique de l'orientation des lamelles cristallines dans le sphérolite du P.P.. Dans la zone centrale, des lamelles sont orientées d'une façon aléatoire. Dans les autres zones, elles sont orientées soit radialement, soit tangentiellement.
- b : Chemins possibles des craquelures et des fissures relatifs à la structure du sphérolite.
- (1) Chemin inter-sphérolitique.
- (2), (3), (4) sont respectivement des chemins droits intra-sphérolitiques passant par le centre, chemin radial et tangential.

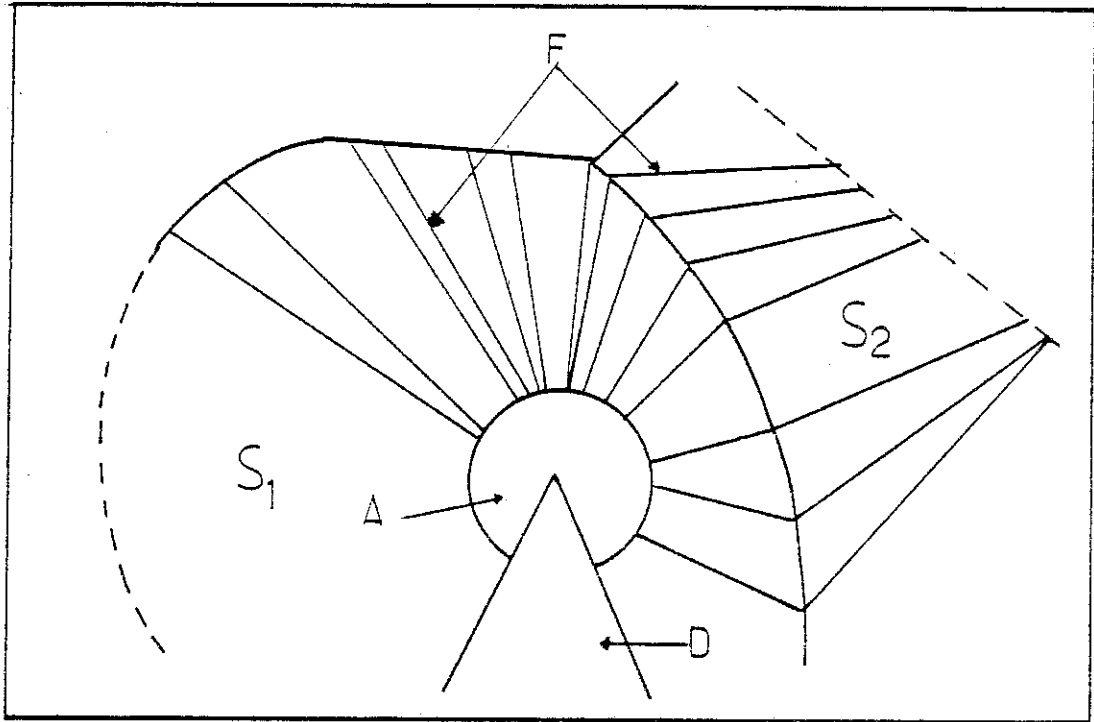


Figure 53 : Représentation schématique de la croissance des arborescences d'eau dans le P.B.₁ à morphologie M₄ : D : aiguille d'eau ; F : fibrilles lamellaires ; S₁ et S₂ : sphérolites adjacents ; A : zone fortement endommagée dans S₁.

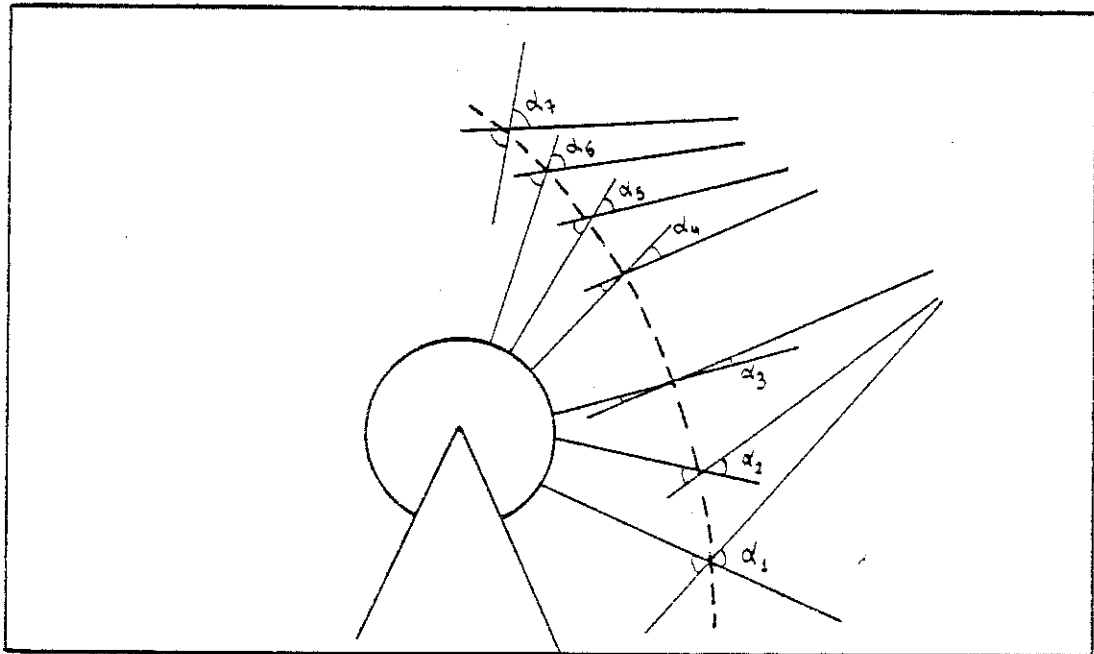


Figure 53 Bis : Représentation schématique des angles α que font les fibrilles de S₁ et S₂.

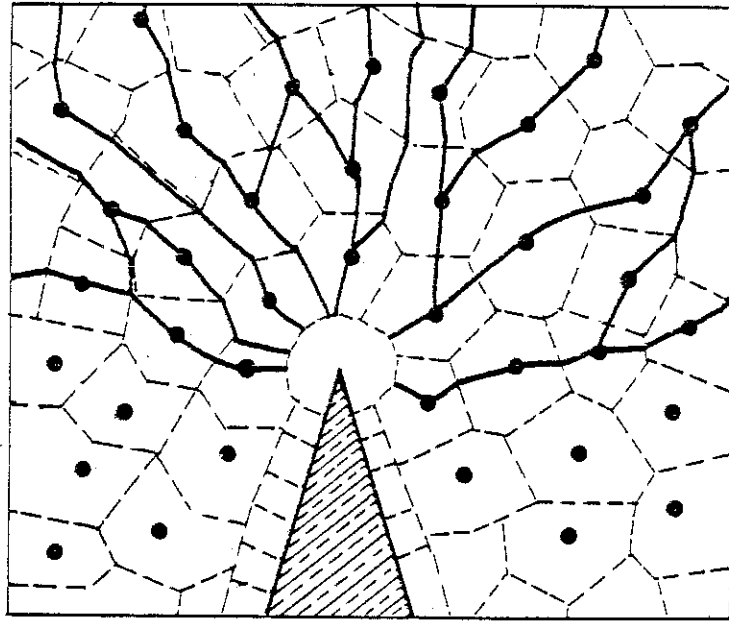


Figure 54 : Schéma des directions possibles des arborescences d'eau dans la morphologie d'un polymère semi-cristallin.

- Centre de nucléation des sphérolites.
- Contour des sphérolites.
- Directions possibles des arborescences d'eau.

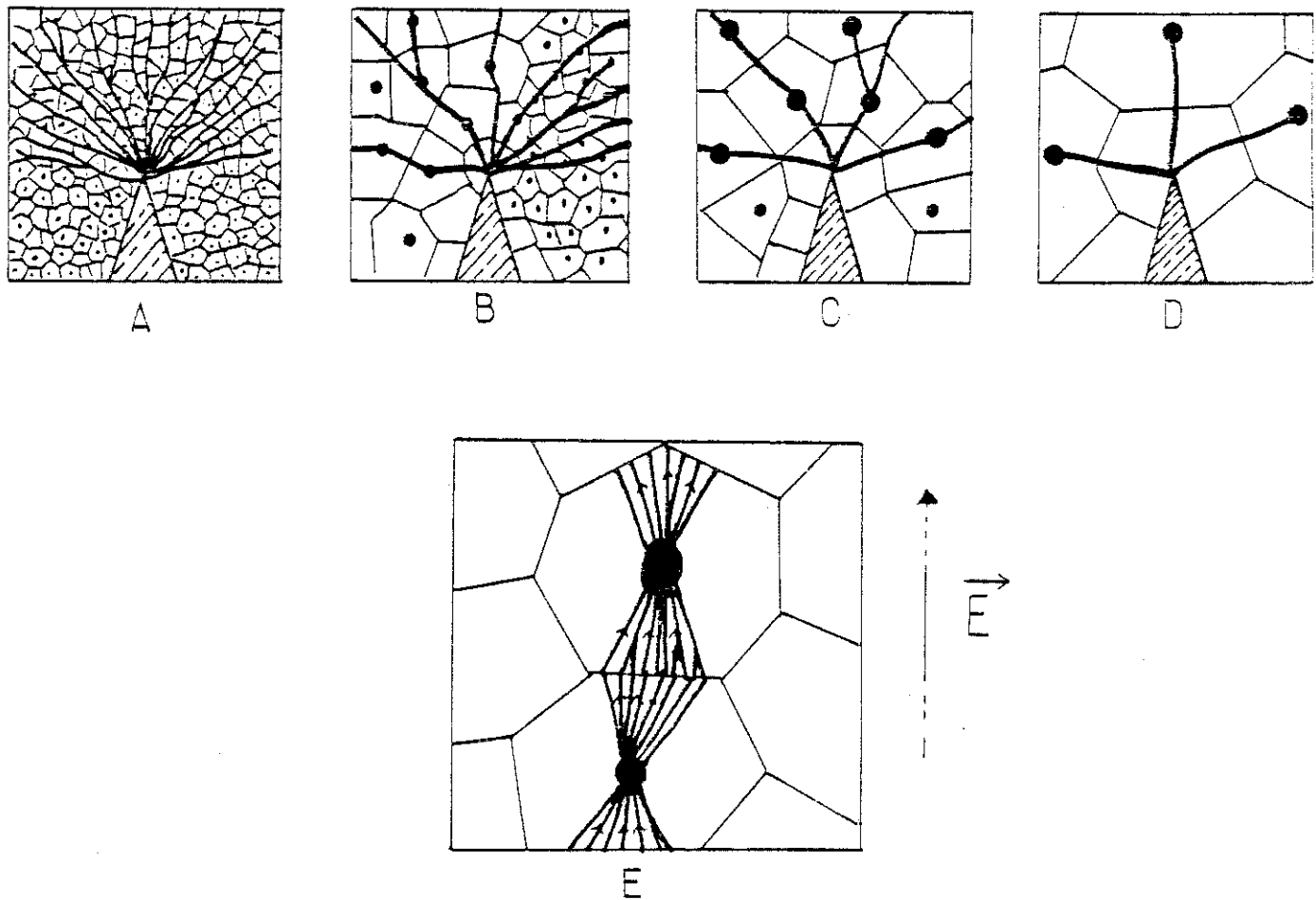


Figure 55 : Schéma du rôle dispersif de la taille des sphérolites dans la propagation des arborescences d'eau : la taille des sphérolites est croissante dans les schémas A, B, C, D. A noter dans B la coexistence des sphérolites de tailles différentes.

E : Passage des arborescences d'eau à travers 2 sphérolites voisins dans la direction du champ électrique.

• Centre de nucléation des sphérolites.

---- Contour des sphérolites.

— Direction des arborescences d'eau.

α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7
72°	50°	16°	24°	45°	63°	76°

Tout d'abord, nous remarquons, dans le sphérolite S_1 avant sa destruction, que les lamelles cristallines ont poussé radialement à partir du défaut représenté par la pointe de l'aiguille d'eau. La direction de ces fibrilles coïncide en moyenne avec celle des lignes de forces du champ électrique dans cette zone. L'action de fatigue du champ E se fait donc beaucoup plus sentir sur les molécules de liaison dans cette zone qui correspond alors à un endommagement maximum. Comme en témoigne l'absence de lumière transmise sous observation au microscope, Photo 26.

Si on considère les 2 sphérolites S_1 et S_2 adjacents, on remarque que la présence d'eau, et par conséquent la densité des microcavités est d'autant plus grande que l'angle α_i est petit, les fibrilles colinéaires ($\alpha = 0$) se trouvant entre les fibrilles d'angle α_3 et α_4 respectivement. On peut noter que cette propagation de l'endommagement se fait en convergeant vers le centre du sphérolite puis diverge à partir de celui-ci, ce qui donne l'aspect en noeud papillon (Figure 52 b et Figure 55 E).

Le centre des sphérolites est un point de passage préférentiel de l'eau qui le traverse radialement. On y note une très forte concentration d'eau (aspect très sombre en microscopie optique par transmission), corrolaire d'un endommagement important de ce lieu. Ceci se comprend bien, selon l'interprétation électromécanique. En effet, un tel site est mécaniquement faible car il représente une zone de fortes

concentrations de contraintes [63, 64], de défauts, d'hétérogénéités et d'impuretés.

Nous pouvons également noter l'action du champ qui a tendance à imposer sa direction comme celle de propagation. Ainsi la propagation la plus importante de l'endommagement se fait donc, de préférence, dans la situation où la direction du champ coïncide en gros avec celle des fibrilles lamellaires.

Nous pouvons ainsi compléter le schéma n° 50 expliquant la création des microcavités par le schéma n° 54 donnant la direction préférentielle de création et de propagation des arborescences d'eau.

Sur la Photo 4, on remarque que l'orientation des chaînes moléculaires a également un gros effet sur la propagation des arborescences d'eau. Cette dernière est très fortement ralentie dans une direction perpendiculaire à cette orientation. Elle est par contre favorisée dans la direction parallèle. Dans ce cas, la direction des lignes de force du champ électrique ne coïncide plus avec la direction des arborescences d'eau.

Ceci peut s'expliquer par une orientation des chaînes macromoléculaires dans une direction perpendiculaire à celle des lignes de force du champ électrique E (Figure 56). En effet, dans cette direction et dans notre cas de figure, les forces à vaincre sont les forces de liaison de valence intra-moléculaires dont l'intensité est beaucoup plus grande que celle des forces de Van der WAALS se manifestant dans la direction des lignes de force du champ électrique. Cette orientation des chaînes favorise donc la migration de l'eau dans leur direction.

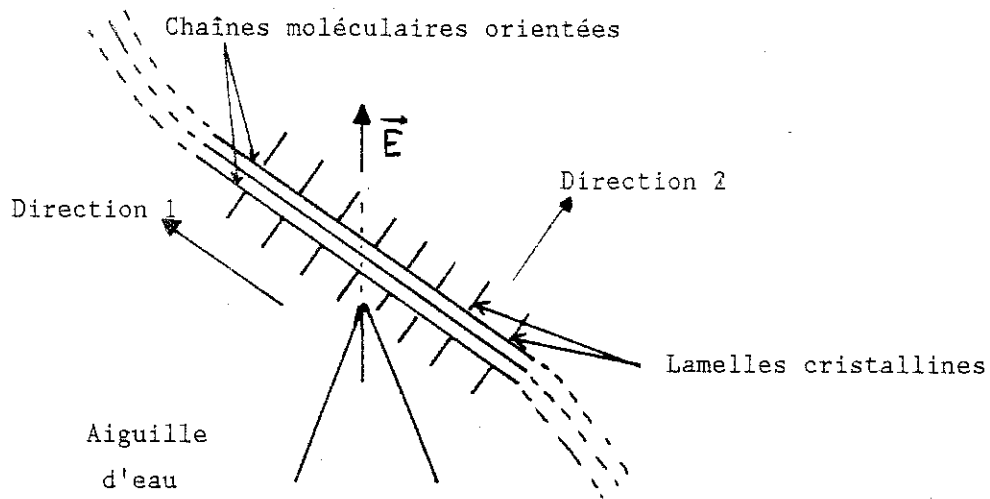


Figure 56 : Représentation schématique de l'orientation des chaînes macromoléculaires qui jouent le rôle de nucléation, les lamelles cristallines croissent perpendiculairement à la direction chaînes.

c) Rôle de la taille des sphérolites

Nous avons vu que pour un même polymère, en l'occurrence le P.B.1, l'aspect des arborescences d'eau était différent selon la taille des sphérolites (Paragraphe III - 5 - C). Les arborescences les plus denses correspondaient aux sphérolites de faible diamètre (15 μm , 50 μm). En effet, dans ce cas, on peut dire pour des raisons d'encombrement stérique que le nombre de sphérolites est très important, multipliant d'une part le nombre de possibilités offertes à la création et au cheminement des microcavités au sein du matériau, d'autre part le nombre de centres de nucléation des sphérolites représentent autant de points de passages obligatoires ainsi que de zones de faible résistance mécanique.

Les arborescences d'eau semblent être les moins denses dans les échantillons où la taille des sphérolites est de 100 μm , où le nombre de sphérolites à traverser est moins important que celui dont la taille est de 50 μm ou 15 μm .

Jusqu'ici l'aspect de l'arborescence, constituée d'une multitude de bouquets, de croissance radiale est en grande partie imposée par la taille des sphérolites ainsi que leurs fibrilles lamellaires.

Pour les échantillons à plus grosse taille de sphérolites (300 μm et 600 μm), le nombre de sphérolites à traverser par les arborescences d'eau est très faible. Elles sont astreintes à croître dans 1 à 5 sphérolites. Dans ceux à 600 μm , elles croissent en grande partie dans le gros sphérolite ayant pris naissance au bout de la pointe. Le nombre de zones de passage obligatoire, qui sont cette fois-ci presque uniquement les zones inter-fibrillaires, est alors très grand, ce qui explique l'aspect dense des arborescences dans ces matériaux, bien que cet aspect soit différent de celui des arborescences qui traversent des sphérolites de 15 μm ou 50 μm .

Le rôle de la taille des sphérolites, aidée par celui de leurs fibrilles lamellaires est uniquement un rôle dispersif, cf. Figure 55, issue des observations au microscope optique.

Par contre, nous avons vu que la taille des sphérolites n'a aucun effet sur la cinétique de propagation des arborescences d'eau dans le P.B.₁. Cependant, en mécanique de la rupture, plus la taille des sphérolites est grande, plus la résistance du matériau à la fissuration est faible [13, 64]. Nous sommes ici à la limite de l'analogie entre le phénomène d'arborescence d'eau et celui de la fissuration.

Cette limite s'explique par la différence de nature entre ces deux phénomènes. Elle est liée au fait que l'échelle de la dégradation n'est pas la même :

- Le phénomène d'arborescence d'eau se situe à une échelle microscopique qui est celle des lamelles cristallines tandis que la fissuration prend en compte une échelle plus macroscopique qui est celle des sphérolites.

d) Rôles comparés des zones amorphes et des zones semi-cristallines

Nous avons discuté dans les parties précédentes de l'influence des zones amorphes inter et intra-sphérolitiques sur l'aspect et la localisation des arborescences d'eau. Afin d'essayer d'aller plus loin dans la compréhension du rôle joué par des lamelles cristallines dans l'endommagement d'un polymère par le phénomène d'arborescence d'eau, nous avons réalisé des expériences sur un polymère amorphe, le P.S., que nous allons essayer d'analyser.

Tout d'abord, nous remarquons que l'aspect de l'arborescence d'eau dans le P.S. (Photo 14) est très différent de celui obtenu dans le P.E.B.D. Les processus d'amorçage et de propagation semblent en effet être différents. Sur les Photos 15 et 16, prises au début de l'endommagement, on remarque que celui-ci s'amorce sous forme de canal et non de cavitation. On peut admettre que la pression électrostatique joue un rôle important dans cet amorçage et dans la propagation. La valeur de cette pression électrostatique créée par un champ à la pointe de $320 \text{ V}/\mu\text{m}$ (valeur obtenue dans nos expériences) est de l'ordre de 10^7 N m^{-2} . Une telle valeur, en régime de fatigue (d'après la courbe de WÖHLER [12]) peut entraîner la fissuration du P.S., qui est un matériau dur et cassant.

D'autre part, la Photo 15 prise au bout de 6 heures, met bien en évidence la progression de l'arborescence sous forme de fissures. Quant à la Photo 14, elle démontre que le front de fissure est précédé par un phénomène de cavitation. La comparaison des arborescences d'eau dans le P.E.B.D. et le P.S. met en évidence le rôle joué par les molécules de liaison existant dans les espaces amorphes inter et intra-

sphérolitiques. Elles empêchent, en conférant au matériau de meilleures propriétés élastiques et mécaniques, la formation de fissures, donc de canaux d'arborescence qui, à l'image du processus lié aux arborescences électriques pourraient conduire plus rapidement au claquage.

e) Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons discuté de la localisation et des chemins préférentiels des arborescences d'eau dans les polymères semi-cristallins. Nous avons montré que les zones endommagées préférentiellement étaient constituées par les espaces amorphes intra-sphérolitiques ainsi que les centres des sphérolites. Ces régions sont en effet mécaniquement faibles : les premières, parce qu'elles n'ont pas de structure ordonnée comme c'est le cas pour les fibrilles lamellaires du sphérolite, les secondes parce que la nucléation du sphérolite se fait souvent à partir d'une hétérogénéité ou d'une impureté surtout lors d'une cristallisation lente. La comparaison du phénomène d'arborescence d'eau dans le P.E.B.D. (semi-cristallin) et le P.S. (amorphe) a montré que les fibrilles lamellaires du sphérolite, en conférant au matériau des meilleures propriétés mécaniques contribuent à éviter son endommagement sous forme de fissuration. Ainsi, nous voyons l'importance jouée par la morphologie et la structure des polymères dans le phénomène d'endommagement qui est celui des arborescences d'eau. Le rôle de la structure et de la morphologie des polymères s'explique par des considérations mécaniques et ceci exprime bien la nature mécanique de l'endommagement des polymères due aux arborescences d'eau.

Ce phénomène s'apparente à celui de formation de craquelures dans un matériau soumis à un régime de fatigue mécanique. Cet endommagement mécanique peut avoir plusieurs origines dont les principales à notre avis sont les suivantes :

- 1 - Un effet de fatigue mécanique sur le polymère causé par la présence de contraintes dynamiques d'origine électrique liées à la présence en bout de pointe d'un champ électrique alternatif.
- 2 - A ces contraintes se superposent des forces de pression liées à la pénétration de l'eau et des ions dans le polymère sous l'action du champ électrique intense en bout de pointe.

Il faut souligner l'importance du rôle joué par le champ électrique en bout de pointe dans cet endommagement mécanique du polymère qu'est le phénomène d'arborescence d'eau.

IV - 3 CORRELATIONS ENTRE LES PROPRIETES MECANQUES D'UN
POLYMERE ET SA RESISTANCE A LA PROPAGATION DES
ARBORESCENCES D'EAU

L'analyse de l'aspect et de la localisation des arborescences d'eau fait au paragraphe précédent a mis en évidence le fait que les arborescences d'eau se propageaient dans les régions du polymère présentant la plus faible résistance mécanique. Nous pensons donc que les corrélations entre propagation des arborescences d'eau et propriétés mécaniques du polymère sont très fortes. Dans cet esprit, nous analyserons ici les expériences que nous avons faites sur des polyéthylènes de différentes qualités mécaniques. De telles différences ont été obtenues par : traitement thermique (recuit), par alliages avec d'autres matériaux ou par changement de leur masse moléculaire.

IV - 3 - 1 Effet de recuit

L'effet de recuit est de permettre au polymère constituant les échantillons de relaxer en partie ou en totalité les contraintes internes apparues lors de leur mise en forme [55, 56]. De plus, le recuit, fait à une température de 80°C pour le P.E.B.D., suivi d'un lent refroidissement, permet également la fusion (apparition d'un 2^e pic de fusion du thermogramme, Figure 31) et la recristallisation plus homogène de zones cristallines instables faites de petites cristallites imparfaites, constituant autant de régions de faible résistance mécanique [65, 66]. Ces recuits faits après un long dégazage et sous atmosphère neutre ont donc permis d'améliorer la résistance mécanique du matériau et de le rendre plus isotrope éliminant de ce fait des axes préférentiels de propagation.

Avec l'amélioration des propriétés mécaniques, nous constatons que la propagation des arborescences d'eau est

beaucoup plus faible dans les échantillons recuits que dans des non recuits.

Nous pouvons également signaler que l'environnement du recuit joue également un rôle important. Le fait que les arborescences d'eau poussent plus rapidement si le recuit a été fait à l'air ambiant ou sur des échantillons non suffisamment dégazés pourrait s'expliquer par une oxydation du matériau favorisant la propagation des arborescences d'eau.

Des expériences faites en l'absence d'oxygène [42] ont en effet montré que la propagation des arborescences d'eau est plus lente dans ces conditions.

IV - 3 - 2 Effet de la masse moléculaire

Nous avons vu (Paragraphe III - 2 - 3) que la durée de vie d'échantillons soumis à des tests de rupture mécanique sous environnement, augmentait très fortement lorsque la masse moléculaire du polyéthylène avec lequel ils étaient fabriqués augmentait. Ce phénomène est général puisqu'il a été constaté également en régime de fatigue sur le P.S., le P.E.B.D., le P.E.H.D. [10, 11, 12, 67]. Nous constatons que si nous augmentons la masse moléculaire, le matériau offre une plus grande résistance à la propagation des arborescences d'eau. Cet effet peut être attribué principalement à la masse moléculaire. En effet, nous avons pris la précaution, par des traitements thermiques adéquats, d'opérer sur des échantillons dont la taille moyenne des sphérolites étaient la même et qui possédaient à 2 % près le même taux de cristallinité. Un tel effet peut également être très bien interprété à l'image de notre modèle (Paragraphe IV - 1, Figure 50), par l'action de fatigue mécanique du champ électrique alternatif entraînant des déformations plastiques des molécules de liaison.

En effet, il est raisonnable de penser que l'augmentation de la masse moléculaire augmente les

enchevêtrements des chaînes moléculaires donc le nombre des molécules de liaison. De plus, une telle configuration renforce les forces d'interaction moléculaire (force de Van der WAALS [12, 49]). Ainsi le nombre plus important des molécules de liaison et des liaisons de Van der WAALS donne au matériau une meilleure résistance mécanique, diminuant de ce fait l'amplitude des déformations plastiques des molécules de liaison donc retardant le phénomène de cavitation et par conséquent la densité des microcavités formées, ce qui confère au matériau une meilleure résistance vis-à-vis de la propagation des arborescences d'eau comme nous l'avons observé.

IV - 3 - 3 Influence de la nature des polymères

A - Polymères de motifs de base différents

Les expériences faites sur des matériaux aussi différents que le P.E.B.D., P.B.₁, P.P. (cf. Figure 42) confortent notre hypothèse que l'endommagement d'un polymère dû au phénomène d'arborescence d'eau répond bien en fonction des qualités mécaniques du matériau. Le P.P. qui a la meilleure résistance à la fissuration (cf. Tableau 12) montre aussi une meilleure résistance à la propagation des arborescences d'eau. Tandis que le P.B.₁, connu pour sa faible résistance à la fissuration, a la plus grande vitesse de propagation des arborescences d'eau parmi les trois matériaux cités.

Mais la cinétique de propagation des arborescences d'eau représente seulement un aspect du problème. Nous pouvons, en outre, qualifier la tenue du matériau vis-à-vis des arborescences d'eau par la structure de la dégradation, la densité de microcavités qui la constituent. La Figure 44 montre que les arborescences d'eau se propagent plus vite dans le

P.E.H.D. que dans le P.E.B.D.. Par contre, les Photos 7 et 8 montrent bien que la densité de microcavités ainsi que la concentration en eau sont beaucoup plus faibles dans le P.E.H.D. que dans le P.E.B.D.. Dans le premier matériau, il a fallu colorer la zone dégradée pour la rendre visible jusqu'à 500 heures environ. Nous pensons, que le taux de cristallinité joue un rôle dans la répartition des microcavités ainsi que la concentration d'eau. Le taux de cristallinité du P.E.H.D. est nettement plus élevé (84 %) que celui du P.E.B.D. (environ 45 %). Nous avons vu que les microcavités se propagent essentiellement dans les zones amorphes inter-cristallines. Plus il y a de zones cristallines, moins il y a de zones favorables pour la création de microcavités.

Malgré sa cinétique de propagation des arborescences plus rapide que celle du P.E.B.D., le P.E.H.D. confère peut être à l'isolation une meilleure tenue diélectrique que le P.E.B.D.. La forte densité de microcavités présente dans les arborescences obtenues avec ce produit pourrait en effet conduire plus facilement à la coalescence de ces dernières au voisinage de la pointe et à la formation d'une arborescence électrique [40].

B - Amélioration des propriétés mécaniques du matériau

Les expériences présentées au Chapitre III ont montré l'existence d'une corrélation entre la résistance mécanique en fatigue et la tenue aux arborescences d'eau de divers matériaux (Figure 43). Parmi eux figuraient le P.E.C., polyéthylène basse densité de base et deux alliages (P.E. D et P.E. E), faits à partir de cette résine et, du copolymère Ethylène-Ethyl-Acétate (E.E.A.), ou de P.E. linéaire. L'effet de l'adjonction d'E.E.A., copolymère très élastique, est bien connu pour améliorer la résistance du P.E.B.D. à la fissuration. On sait également que le P.E. linéaire, ajouté en un certain pourcentage dans le

P.E.B.D. confère à ce dernier une meilleure résistance mécanique (augmentation de la résistance à la traction, augmentation de l'élongation à la rupture) [34]. Les améliorations des propriétés mécaniques ainsi obtenues pour le P.E. D et le P.E. E ont d'ailleurs été démontrées par des essais de flexion alternée sous environnement. L'étude que nous avons faite montre donc que les techniques d'alliage visant à améliorer les propriétés mécaniques sont exploitables pour améliorer la résistance des matériaux à la propagation des arborescences d'eau.

C - Effet de la réticulation

Généralement, la réticulation d'un polymère améliore ses propriétés mécaniques comme l'ont d'ailleurs montré les essais de flexion alternée sous environnement faits sur certains des polyéthylènes que nous avons étudiés (Paragraphe III - 4 - A, Tableau 12). On devrait donc s'attendre à une meilleure résistance des réticulés vis-à-vis de la propagation des arborescences d'eau. Or, il n'en est rien. Nos tests d'arborescence d'eau faits à température ambiante ne nous permettent pas de distinguer résine de base et résine réticulée. Jusqu'ici, aucune explication n'a été donnée pour ce fait.

Nous allons tenter d'interpréter ce résultat en nous orientant plutôt vers une explication structurale et morphologique.

Le taux de réticulation de nos polymères était faible. Ils présentent seulement un pont tous les 1000 atomes de carbone environ. Il semble, les faits expérimentaux à l'appui, que ce taux suffise à accroître la résistance à la fissuration du matériau mais non sa résistance au phénomène d'arborescence d'eau.

Ce n'est cependant pas l'hypothèse électromécanique qui est prise en défaut, mais plutôt le fait d'assimiler en première approximation une arborescence d'eau à une fissure.

En effet, nous savons que l'arborescence d'eau, constituée de microcavités, est plutôt assimilable au phénomène de craquelure (cavitation), prenant naissance en front de fissure ou au sein d'un matériau soumis à une contrainte mécanique cyclique. La réticulation, même faible, peut avoir macroscopiquement un effet (propagation d'une fissure), alors que microscopiquement, elle ne peut être une barrière à la propagation de microcavités. Une telle explication n'enlève rien au fait que l'arborescence d'eau est un endommagement du polymère lié à ses propriétés mécaniques. Les différences de comportement dans le cas du P.R. s'explique par une différence dans les échelles d'action [44].

IV - 4 CONCLUSION GENERALE

Les polymères, et plus particulièrement le polyéthylène sont utilisés de manière très courante pour isoler les câbles de transport d'énergie électrique à moyenne et haute tension.

La durée de vie des isolations synthétiques est cependant réduite par une forme de dégradation du matériau isolant, nommée arborescence d'eau. Cette dernière est due à la présence simultanée de traces d'eau et d'un champ électrique intense au sein de l'isolation. Pour tenter d'expliquer une telle dégradation, de nombreux mécanismes faisant intervenir des facteurs de nature électrique, mécanique ou chimique ont été imaginés pour expliquer la formation et la croissance de cette dégradation [5].

L'hypothèse de base de notre travail considère que l'arborescence d'eau résulte d'un endommagement mécanique du matériau : craquelure, cavitation, fissuration. Le matériau doit alors répondre à cet endommagement en fonction de ses propriétés mécaniques. Au cours de ce travail, nous avons examiné les corrélations pouvant exister entre les propriétés mécaniques du matériau que lui confèrent sa structure et sa morphologie et sa résistance au phénomène de propagation des arborescences d'eau.

Dans une première partie de notre travail, en utilisant le P.B.1, polymère où il est relativement facile de faire varier la taille des sphérolites par traitement thermique, nous avons pu localiser les microcavités constituant la dégradation par rapport à la structure cristalline du matériau. Ces microcavités se trouvent préférentiellement dans les zones amorphes interfibrillaires des sphérolites et dans les zones amorphes intersphérolitiques.

A partir de ce résultat, nous avons proposé un modèle schématique de création et de propagation des microcavités, issu de celui de la propagation des craquelures. Il est basé sur l'existence de fluctuations de densités induites par des déformations plastiques des molécules de liaison inter-cristallines. Ces déformations pourraient résulter de l'action mécanique directe du champ électrique et des contraintes issues de la pénétration de l'eau dans le polymère.

Dans la deuxième partie, nous avons mis en évidence des corrélations entre la résistance aux arborescences d'eau et les propriétés mécaniques du matériau : un traitement de recuit sous atmosphère neutre ainsi que l'augmentation de la masse moléculaire ont pour effet d'améliorer la résistance du matériau à la fissuration. Nous avons alors observé un ralentissement de la propagation des arborescences d'eau.

Nous en profiterons pour signaler, par opposition aux théories purement chimiques, ne faisant intervenir que les impuretés, la formation de radicaux et d'hyper-oxydes, que les conditions de mise en oeuvre d'un matériau (extrusion, recuit, ...) sont d'importants facteurs à prendre en compte, pour améliorer la résistance des câbles de transport d'énergie électrique au phénomène de propagation des arborescences d'eau.

En utilisant une large gamme de matériaux, dont les propriétés mécaniques ont été améliorées et en comparant les résultats issus des tests électriques et de tests mécaniques de fissuration sous environnement en régime de fatigue, nous avons constaté que les matériaux ayant une meilleure résistance à la fissuration présentent aussi une meilleure résistance à la propagation des arborescences d'eau.

Cependant, la cinétique de propagation des arborescences d'eau ne détermine pas à elle toute seule le niveau de dégradation du matériau. Nous avons alors entrepris des observations microscopiques de la structure des arborescences d'eau dans des matériaux de différentes natures et de différentes propriétés mécaniques. Les arborescences ayant une faible densité de microcavités peuvent être moins préjudiciables à la tenue diélectrique du matériau que celles qui sont très denses, même si leur vitesse de propagation est plus rapide.

Enfin, pour compléter notre analyse sur l'analogie entre le phénomène d'arborescence d'eau et celui de la fissuration, nous avons étudié l'influence de la réticulation et de la taille des sphérolites sur la cinétique de propagation du premier phénomène. Contrairement aux observations faites en fissuration, ces deux paramètres ont très peu d'effet sur la propagation des arborescences d'eau. Cette constatation n'est pas surprenante car nous atteignons ici une limite qui résulte de la différence de nature et d'échelle entre les deux phénomènes : la dégradation due aux arborescences d'eau, plutôt apparentée aux craquelures, se situe à l'échelle lamellaire (échelle microscopique) ; alors que le phénomène de fissuration prend en compte une échelle plus macroscopique qui est celle des sphérolites.

Nos résultats expérimentaux ont mis en évidence que, quel que soit le mécanisme moteur de la création des microcavités, la dégradation due aux arborescences d'eau est bien un endommagement mécanique du matériau et que celui-ci répond à cette dégradation en fonction de ses propriétés mécaniques déterminées par sa structure et sa morphologie.

Ce travail peut être une voie dans la mise au point de nouveaux matériaux isolants synthétiques ayant une meilleure résistance à la propagation et au développement des arborescences d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. BARTNIKAS, K.D. SRIVASTAVA
"Elements of cable engineering"
p. 42, Sandford Educational Press (1980).

- [2] L.Y. PARASIE, A. PINET, D. ROY
"Expérience en service et perspective d'évolution du câble
de réseau moyenne tension d'E.D.F."
S.E.E., 2 Juin 1983, Sup. Elec., Gif-sur-Yvette, p. 21.

- [3] J.Y. KOO
"Contribution à l'étude des arborescences d'eau dans le
polyéthylène"
Thèse de Docteur-Ingénieur soutenue le 1^{er} Mars 1984 :
I.N.P.G. - L.E.M.D..

- [4] W. KALKNER, U. MÜLLER, E. PESCHKE, H.J. HENKEL
"Arborescences dues à l'eau dans les câbles à haute tension
isolées au P.E. ou P.R.C."
C.I.G.R.E., Section 21-07, Septembre 1982.

- [5] M.T. SHAW, S.H. SHAW
"Water-treeing in solid dielectric"
I.E.E.E. Trans. on Electrical Insulation, Vol. EI-19, N° 5,
Oct. 1984, p. 419-452.

- [6] C.T. MEYER, J.C. FILIPPINI, N. FELICI
"Water-tree propagation in relation to mechanical
properties of P.E."
C.E.I.D.P. 1978, p. 374-381.

- [7] C.T. MEYER, J.C. FILIPPINI
"Water-treeing seen as an environmental stress cracking
phenomenon of electrical origin"
Polymer, Vol. 20, p. 1186-1187, Oct. 1979.
- [8] M. EL-KAHEL
"Effet de l'amplitude et de la fréquence du champ
électrique sur la propagation des arborescences d'eau
dans le P.E."
Thèse de 3^e Cycle soutenue le 17 Juin 1983 : I.N.P.G. -
L.E.M.D..
- [9] J.C. FILIPPINI, C.T. MEYER
"Effect of frequency on the growth of water-treeing in
P.E."
I.E.E.E. Trans., EI-17, p. 554-559, 1982.
- [10] A.F. LAGHOUATI
"Fissuration en fatigue du polyéthylène haute densité"
Thèse de 3^e Cycle soutenue le 10 Mai 1977 : Université de
Technologie de Compiègne.
- [11] F.X. de CHARENTENAY
"Fissuration en fatigue de polymères amorphes et
cristallins"
Matériaux et Techniques, Avril-Mai 1979, p. 127-134.
- [12] H.H. KAUSCH
"Polymer fracture"
Polymers/Properties and Applications 2 Spring-Verlag,
Berlin-Heidelberg, New-York, 1978.

- [13] K. FRIEDRICH
"Analysis of crack propagation in isotactic P.P. with different morphology"
Progr. Colloid & Polymer Science, 64-103-112, 1978 (C) ;
1978 by Dr. DIETRICH, Steinkopff Verlag, emb H. & Co.,
K.G. Darmstadt, I.S.S. N 0340-255 X.
- [14] S. BAMJI, A. BULINSKI, J. DENSLEY and A. GARTON
"Etching and the morphology of cross-linked P.E. cable insulation"
I.E.E.E. Trans. on Elect. Ins., Vol. EI-18, N° 1,
Feb. 1983.
- [15] P.J. PHILIPPS
"Morphology-electrical property relation in polymers"
I.E.E.E. Trans. Elec. Insul., Vol. EI-13, N° 2, Ap. 1978,
p. 69-82.
- [16] J. MUCCIGROSSO, P.J. PHILIPPS
"The morphology of cross-linked P.E. insulation"
I.E.E.E. Elec. Insul., Vol. EI-13, N° 3, June 1978,
p. 172-178.
- [17] G.C. STEVENS and G.S. WINGLER
"The morphology of low density and cross-linked polyethylène"
I.E.E. 1984, p. 191-200.
- [18] L. DISSADO, J. FOTHERGILL, S. WOLFE
"A preliminary investigation into treeing, morphology, and the electrical properties of polymers"
Annual Report, C.E.I.D.P. 1981, p. 264-277.

- [19] L.J. ROSE, V. ROSE, J.J. De BELLET
"The effect of polymer microstructure on water-tree performance in cross-linked P.E. for cable insulation"
2nd I.C.S.D., Erlangen (Germany), July 7-10, 1986,
p. 237-244.
- [20] G. CAPACCIO, W. GOLZ and L.J. ROSE
"The influence of morphology and polymer structure of the water-treeing resistance of cross-linked P.E."
E.T.G., Conference on Long-Term Performance of High Voltage Insulation, Sept. 9-11, Berlin in E.T.G. Fachberichte 16,
p. 123-126, 1986.
- [21] A.C. ASHCRAFT
"Treeing up date part III - Water-trees "based on" Water-treeing in polymer dielectrics"
presented at World-Electrotechnical Congress in Moscow,
6/22/77, Kabelitems 152, Union Carbide Corporation,
Danbury, C.T. 06817, 1977.
- [22] J.C. FILIPPINI, Y. POGGI, V. RAHARIMALALA
"Influence of the molecular weight of P.E. on the propagation of water-trees"
Conf. Rec. of the 1985, Intern. Conf. on Prop. and Appl. of Dielect. Materials, June 24-29, Xi'An (China), p. 338-350, 1985.
- [23] J.C. FILIPPINI, Y. POGGI, V. RAHARIMALALA
"Some aspects of the relationship between water-treeing and the morphology of polymers"
2nd I.C.S.D., Erlangen (Germany), July 7-10, 1986,
p. 250-256.

- [24] L. DESCHAMP
"International Conference on Polymer Insulated Cable"
J. Cable 84, I.E.E.E. Trans. Elec. Ins., EI-20, N° 1,
Fev. 1986, p. 1-6.
- [25] J.C. FILIPPINI, Y. POGGI
"Dégradation des polymères due aux arborescences d'eau"
S.E.E., 7 Mars 1985.
- [26] J.D. CROSS, J.Y. KOO
"Some observations on structure of water"trees"
I.E.E.E. Trans. on Elec. Ins., Vol. EI-19, N° 4, Aug. 1984.
- [27] G.S. BAHDER, G.S. EAGER and R.G. LUKAC
"Influence of electrical trees on the electrical properties
of extruded polymeric insulation"
1975 Annual Report, C.E.I.D.P., p. 289-302.
- [28] A. BULINSKI and R.J. DENSLEY
"The voltage breakdown characteristics of miniature
X.L.P.E. cables containing water-trees"
I.E.E.E. Trans., EI-16, p. 319-326, 1981.
- [29] D.J. BLUNDELL, D.R. BECKETT and P.H. WILLCOCKS
"Routine crystallinity measurements of polymers by D.S.C."
Polymer, Vol. 22, p. 704-707, May 1981.
- [30] Y. NITTA
"A possible mechanism for propagation on water-tree from
water electrode"
I.E.E.E. Trans. on Elec. Ins., Vol. EI-9, N° 3, p. 109-112,
Sept. 1974.

- [31] J.C. FILIPPINI, C. LAURENT, C. MAYOUX
"An investigation into the initiation mechanisms of water trees in P.E. from attempts to detect an emission of lights"
I.E.E.E. Trans. on Elec. Ins., Vol. EI-21, N° 1, Feb. 1986.
- [32] R. FOURNIE, J. PERRET, P. RECOUPE, Y. LEGAL
"Water-trees in P.E. for high voltage cables"
Conf. Record of 1978, I.E.E.E. Int. 1 Symposium Elec. Ins.,
p. 110-115, 1978.
- [33] K. FRIEDRICH
"Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics"
Advances in Polymer Science, 52/53, Editor H.H. Kausch,
1983, p. 225-274.
- [34] F.P. LA MANTIA, A. VALENZA, D. ACIERNO
"Influence of the structure of linear density polyethylene on the rheological and mechanical properties of blends with low density polyethylene"
European Polymer J., Vol. 22, N° 8, p. 647-652, 1986.
- [35] T. TANAKA, T. FUKUDA, S. SUZIKI, Y. NITTA, H. GOTO and K. KUBOTA
"Water-trees in cross-linked polyéthylène cables"
I.E.E.E. Trans., PAS 93, p. 693-702, 1974.
- [36] S. BAMJI, A. BULINSKI, J. DENSLEY, A. GARTON, N. SHIMIZU
"Arborescence électrochimique dans les isolations synthétiques"
C.I.G.R.E., Session 1984, 29 Août-6 Septembre, 15-07.

- [37] J.C. FILIPPINI and C. MARTEAU
"An automatic device for the measurement of the growth of water-trees"
I.E.E.E. Trans. on Elec. Ins., Vol. EI-21, N° 2,
April 1986.
- [38] G. MÖLE
"A mechanism of water-treeing in P.E. cable insulation"
World Electrical Congress, June 21-25, Moscow 1977.
- [39] T. TANAKA, T. FUKUDA, S. SUZIKI
"Water-tree formation and life time estimation in 3.3 kV and 6.6 kV X.L.P.E. and P.E. power cables"
I.E.E.E. Trans., PAS 95, N° 6, p. 1892-1900, Nov./Dec. 1976.
- [40] J.L. CHEN, J.C. FILIPPINI, Y. POGGI
"Distribution of microcavities and pre-breakdown in water-treeing"
Conf. Rec. of the 1985, Intern. Conf. on Prop. and Appl. of Dielect. Materials, June 24-29, Xi'An (China), p. 366-369, 1985.
- [41] J. PERRET, P. RECOUPE, F. FOURNIE
"Contribution à l'étude des arborescences électrochimiques"
R.G.E., p. 289-303, Avril 1981.
- [42] C.T. MEYER, J.C. FILIPPINI
"Influence de l'oxygène sur les arborescences dans le P.E."
C.R.A.S.P., T. 291, Série C, p. 247-249, Nov. 1980.
- [43] G. GOUDET
"Traité d'électricité : Phénomènes électriques et magnétiques indépendants du temps"
Masson et Cie, p. 168-174, 1975.

- [44] J.C. FILIPPINI, Y. POGGI, V. RAHARIMALALA, J.J. De BELLET,
G. MATTEY
"A review of investigation on the relationship between
mechanical properties polymer morphology and water tree
growth in different polymers"
Symposium C.I.G.R.E. de Vienne (Autriche), Mai 1987.
- [45] J.C. FILIPPINI, C.T. MEYER and M. EL-KAHEL
"Some mechanical aspects of the propagation of water-tree
in P.E."
1982 Annual Report, C.E.I.D.P., p. 629-637.
- [46] F.W. BILLMEYER
"Textbook of polymer science"
Interscience Publishes, a division of John Wiley and Sons,
New-York and London, 1962.
- [47] H.G. ELIAS
"Macromolecule I : Structure and properties"
John Wiley and Sons, 1977.
- [48] F.X. de CHARENTENAY
"Polymères"
Cours, Université de Technologie de Compiègne, Juin 1976.
- [49] M. FONTANILLE
"Macromolécules"
Technique de l'Ingénieur (plastique), Fiche A 3040 (2-79),
A 3040-3041 (3-75).
- [50] Robert J. SAMUELS
"Structured polymer properties : The identification,
interpretation and application of crystalline polymer
structure"
A. Wiley, Interscience, Publication 1974.

- [51] J.P. PASCAULT, J.P. GOLE
"Cours de Macromolécules"
I.N.S.A. Lyon, 1983-1984.
- [52] D.C. MILES, J.H. BRISTON
"Technologie des polymères"
Collection Dunod, Paris 1968.
- [53] J.P. VAIRON
"Détermination des masses moléculaires moyennes des
polymères"
Technique de l'Ingénieur, A 3060 (5-75).
- [54] A. SHARPLES
"Introduction to polymer crystallization"
London, Edward Arnold (Publishers), L.T.D., 1966.
- [55] B. WUNDERLICH
"Macromolecular physics"
Volume 2 : "The annealing of crystals", p. 348-435,
Academic Press, New-York, San-Francisco, London, 1976.
- [56] H.F. MARK, N.G. GAYLORD, N. BIKALES (Edit.)
"Annealing"
Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley
Interscience, Volume 2, p. 204-274, 1966.
- [57] S. BEROUDJI
"Essais de corrélation entre la structure sphérolitique
d'un polymère et le phénomène de propagation des
arborescences d'eau"
D.E.A., Université Scientifique et Médicale de Grenoble I :
L.E.M.D. - C.N.R.S., 1985.

- [58] H. WAGNER
"Pseudo-spherulite structures in cross-linked low density P.E."
I.E.E.E. Trans. Elec. Ins., Vol. EI-13, N° 2, Ap. 1978, p. 81-86.
- [59] S.W. KOLESOV
"The influence of morphology on the electric strength of polymer insulation"
I.E.E.E. Trans. Elec. Ins., Vol. EI-15, N° 5, Oct. 1980, p. 382-393.
- [60] P.J. PHILIPPS
"Polymer morphology and molecular structure"
Engineering Dielectrics, Volume II-A : Electrical properties of solid insulating materials molecular structure and electrical behavior
Bartnikas-Eichorn Editors, A.S.T.M. STP 783, p. 119-237, 1983.
- [61] T. MITSUI, T. KOBAYASHI
"Morphological study of treeing phenomena in P.E. and X.L.P.E."
Conf. Record of 1984, I.E.E.E. Intern. Symposium on Electrical Insulation, Montréal (Canada), June 11-13, 1984.
- [62] P.J. PHILIPPS
"The morphology of cross-linked P.E. and its influence on treeing"
I.E.E. 1984, p. 187-194.
- [63] E. WEYNANT, J.M. HAUDIN, C. G'SELL
"In situ observation of the spherulite deformation in Polybutène 1 (Modification I)"
Journal of Material Science, 15, p. 2677-2692, 1980.

- [64] E. WEYNANT
"La déformation plastique et la transformation de phase cristalline II-I du Polybutène 1 isotactique"
Thèse de Docteur d'Etat ès-Sciences, I.N.S.A. Lyon et Université Claude Bernard-Lyon I, 1981.
- [65] H. OKAMOTO
"Thermal analysis of the effects of annealing on low density polyethylene"
Journal of Polymer Science, Part A-2, Vol. 8, p. 311-316, 1970.
- [66] D.P. POPE
"Characterization of oriented low density polyethylene samples by differential scanning calorimetry"
Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 14, p. 811-820, 1976.
- [67] J.A. SAUER, A.D. McMASTER, D.R. MORROW
J. Macromolecule Science Physique, B. 12 (4), p. 535-562, 1976.
- [68] A.C. ASHCRAFT
"Water-treeing in polymeric dielectrics"
World Electrical Congress, Moscow, p. 1-16, June 1977.
- [69] W. DÖLL
"Optical interference measurements and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones"
Advances in Polymer Science, 52/53, Editor H.H. Kausch, p. 105-168.

- [70] R.D. NAYBOUR
"Some aspects of water-treeing in cross-linked polyethylene insulation"
Proceeding of the 2nd I.C.S.D., Erlangen (Germany), July 7-10, 1986, p. 232-236.
- [71] J.Y. KOO, J.C. FILIPPINI
"Effect of physico-chemical factors on the propagation of water-trees in polyethylene"
Proceeding of 1st I.C.S.D., July 4-8, 1983, Toulouse (France), p. 255-260.
- [72] H.J. HENKEL, N. MÜLLER, J. NORDMANN, W. ROGLER and W. ROSE
"Relationship between the chemical structure and the effectivity of additives in inhibiting water-trees"
Proceedings of the 2nd I.C.S.D., Erlangen (Germany), July 7-10, 1986, p. 267-274.



A U T O R I S A T I O N de S O U T E N A N C E

VU les dispositions de l'article 15 Titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984 relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de

- . J.J DE BELLET
- . R. RIETSCH, Professeur

Mademoiselle RAHARIMALALA Vohangivola

est autorisé(e) à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, spécialité "Génie électrique".

Fait à Grenoble, le 3 juin 1987

Georges LESPINARD
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président.

RESUME

La dégradation de l'isolant synthétique des câbles haute tension due au phénomène des arborescences d'eau est formée d'un ensemble de microcavités contenant de l'eau et rappelant les craquelures ou cavitation en mécanique de la rupture. Dans cette étude, on montre que la localisation de ces microcavités se fait préférentiellement dans les zones amorphes inter et intra-sphérolitiques. Ceci nous a permis de proposer un modèle schématique de création et de propagation des microcavités issu de celui des craquelures, mettant en jeu les molécules de liaison inter-cristallines et les contraintes mécaniques d'origine électrique. En étudiant une large gamme de polymères, on a pu mettre en évidence les corrélations existant entre les propriétés mécaniques d'un polymère, que lui confèrent sa structure et sa morphologie et son aptitude à résister aux arborescences d'eau. Les résultats expérimentaux obtenus nous confirment que l'arborescence d'eau peut être considérée comme un endommagement mécanique du polymère sous l'action de diverses contraintes électriques.

MOTS CLES

Câble haute tension.

Polymères isolants.

Polyéthylène.

Arborescences d'eau.

Dégradation des isolations.

