



EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE PAR LE PHENOMENE D f ARBORESCENCES D'EAU.

Ramdane Bouzerara

► To cite this version:

Ramdane Bouzerara. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE PAR LE PHENOMENE D f ARBORESCENCES D'EAU. . Energie électrique. Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 1989. Français. NNT: . tel-01848058

HAL Id: tel-01848058

<https://hal.science/tel-01848058>

Submitted on 24 Jul 2018

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.

THESE

Présentée par

Ramdane BOUZERARA

Pour obtenir le titre de

Docteur de

**l'Université Joseph Fourier
Grenoble I**

Sujet

**EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA
DEGRADATION DU POLYETHYLENE PAR LE
PHENOMENE D'ARBORESCENCES D'EAU.**

Soutenue le 18 décembre 1989 devant la Commission d'examen.

Président : N.FELICI

Examineurs : J.C.FILIPPINI

J.F.LEGRAND

G.MATEY

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'Electrostatique et de
Matériaux Diélectriques du C.N.R.S.-Grenoble
(Laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier).

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques (L.E.M.D) du C.N.R.S (Laboratoire associé à l'université Joseph Fourier) - Grenoble , sous la direction de Monsieur J.C.FILIPPINI, Directeur de recherche au C.N.R.S. à qui je tiens à exprimer mes remerciements de m'avoir accueilli dans son équipe et pour ses précieux conseils.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur N.FELICI pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur J.F.LEGRAND Maître de conférences à l'Université Joseph Fourier-Grenoble et à Monsieur G MATEY,"Senior research specialist" à la société B.P Chemicals (Suisse), pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et membres de la commission d'examen.

Je tiens également à remercier Monsieur J.P.GOSSE, Directeur du laboratoire et Monsieur P.ATTEN, Ex-Directeur ,de m'avoir accepté dans le Laboratoire.

Enfin, c'est avec un grand plaisir que je remercie tout le personnel du laboratoire pour l'aide qu'il m'a apportée.

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années on a assisté à un regain d'intérêt pour les matériaux organiques, d'une façon générale, et en particulier les polymères semi-cristallins. Ils ont envahi l'industrie par leurs nombreuses utilisations (câbles de transport d'énergie, récipients, carrosseries et autres pièces de voitures, membranes utilisées dans la médecine...).

Parmi les polymères semi-cristallins, le polyéthylène possède une combinaison unique de propriétés électriques et mécaniques. Il possède une rigidité diélectrique intrinsèque élevée, une faible permittivité, des pertes diélectriques négligeables (de l'ordre de 10^{-4}), une bonne conduction thermique et une apparente étanchéité à l'eau. Il présente de nombreux avantages économiques et technico-économiques : il peut être préparé en grande quantité, bas prix de revient, facilité de mise en forme. Tous ces avantages font que le P.E. est de plus en plus utilisé comme isolant dans le transport d'énergie électrique.

Actuellement, le transport d'énergie électrique se fait par lignes aériennes et câbles souterrains ou immergés ; depuis longtemps ces derniers sont isolés au papier imprégné et il y a une tendance, plus ou moins forte selon les pays, à les remplacer par les isolations synthétiques à partir de la résine de base du polyéthylène.

Lors de la mise en forme des câbles, des défauts peuvent apparaître au sein de l'isolation (microcavités, impuretés microscopiques...) : elles agissent sur les propriétés diélectriques du matériau et en particulier renforcent le champ électrique local. Ainsi les isolations des câbles peuvent être le siège de différents phénomènes de dégradation qui conduisent souvent à la rupture diélectrique.

Le processus de formation et de développement de ces dégradations révèle des phénomènes souvent complexes (chimiques, électriques, électrochimiques...). Ces dégradations se présentent sous différentes formes : selon l'endroit où elles se produisent dans l'isolation et selon leur nature (électriques, d'eau, chimiques, électrochimiques...). Ces dégradations ont souvent la forme d'un arbre, d'où le nom d'arborescences.

Dans ce travail nous nous intéressons à une espèce particulière d'arborescences appelées "arborescences d'eau". Comme leur nom l'indique, elles proviennent de l'existence de traces d'eau dans les câbles, cette dernière pouvant pénétrer dans l'isolation soit accidentellement lors de la pose des câbles en milieu humide, soit pénétrer par la jonction entre deux câbles ou lors de la fabrication.

Le phénomène de développement des arborescences d'eau est complexe, il est très étudié ; par contre, ses mécanismes restent mal définis et mal compris, ils mettent en jeu de nombreux paramètres tels que : l'amplitude et la fréquence de la tension appliquée, l'eau, l'humidité et la nature des ions, la température, ainsi que le matériau dans lequel les arborescences se développent...

Les variations de température telles qu'elles se manifestent entre le fonctionnement du câble à vide et en pleine charge, c'est à dire pratiquement entre 20° et 90° peuvent avoir des effets néfastes sur les propriétés plastiques et électriques de l'isolation ; en présence d'eau, elles peuvent favoriser la dégradation au sein du matériau, et en particulier, les arborescences d'eau.

A température stationnaire de fonctionnement du câble en pleine charge (augmentation de température), en présence d'eau, les études sur câbles miniatures, comme sur câbles réels de même que sur les modèles de laboratoires présentent des résultats contradictoires (l'augmentation de température favorise ou non la zone dégradée par arborescences d'eau). Ces études sont souvent non concluantes à cause des conditions d'expérimentation et de confusions existant entre la propagation et la dégradation, ainsi que dans les causes du claquage en présence d'arborescences.

Nous nous efforçons à faire une étude de l'effet de la température sur le développement des arborescences d'eau sur le modèle de laboratoire dit en aiguille d'eau (pointe-plan) sur un polyéthylène basse densité, dans des conditions bien définies. Nous essayons de faire cette étude d'une manière originale en séparant les différentes phases de développement d'une arborescence d'eau avec le but de lever les contradictions sur l'effet de la température, et de faire avancer la compréhension des mécanismes entrant en jeu dans le processus de développement des arborescences d'eau.

Notre travail comporte trois parties : la première partie est consacrée à l'étude bibliographique, ayant pour objet de faire le point sur les connaissances de l'effet de la température sur les dégradations du polyéthylène, et de définir une méthode d'analyse.

Dans la deuxième partie nous faisons un descriptif des différentes méthodes et conditions expérimentales utilisées.

Et enfin, la troisième partie de notre étude est consacrée à l'exposé des résultats expérimentaux et à leur discussion. Ils sont classés comme suit :

1. Effets de la température sur le retard à l'apparition des arborescences d'eau ;
2. Effets de la température sur la cinétique de propagation ;
3. Enfin, l'effet de la température sur l'endommagement interne dû aux arborescences d'eau, et sur la tenue diélectrique du matériau.

Dans ce dernier chapitre chacune des trois parties est suivie d'une discussion et d'une tentative d'interprétation.

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

PLAN

- I. NOTION D'ARBORESCENCES
- II. DIFFERENTS TYPES D'ARBORESCENCES
 - a. Arborescences électriques
 - b. Arborescences chimiques
 - c. Arborescences d'eau ou électrochimiques
 - c.1. Arborescences en noeuds papillon
 - c.2. Arborescences ouvertes ou de surface
- III. DIFFERENTS TYPES D'EXPERIMENTATIONS :
 - a. Expérimentations sur câbles
 - b. Expérimentations sur modèles de laboratoire
 - b.1. Modèles à champ uniforme
 - b.2. Modèles à champ divergent
 - b.2.a. Méthode destructive
 - b.2.b. Méthode de l'observation continue
- IV. PARAMETRES INFLUENCANT L'AMORCAGE ET LA PROPAGATION
 - a. Le temps et l'amplitude du champ et de la tension
 - b. La fréquence
 - c. L'isolation
 - 1. Cavités d'eau
 - 2. Cavités de gaz et de composés de bas poids moléculaire
 - d. Eau et solution saline
 - e. Température

1. Effet de la température sur la rigidité diélectrique du matériau non dégradé
2. Effet de la température sur la morphologie et la structure interne
3. Effet de la température sur la rigidité diélectrique des isolants dégradés sous champ électrique en présence d'eau ou de solution saline
4. Effet de la température sur la diffusion de l'eau et des ions
5. Effet de la température sur les arborescences d'eau

V. RAPPELS DES MECANISMES DE DEVELOPPEMENT DES ARBORESCENCES D'EAU

- a. Action des forces électriques sur les matériaux polymériques
 - a.1. Diélectrophorèse
 - a.2. Electroosmose
 - a.3. Electrostriction
 - a.4. Pénétration forcée de l'eau et des ions sous l'action du champ électrique
 - a.5. Pression électrostatique
- b. Loi de diffusion de l'eau et arborescences d'eau
- c. Mécanismes chimiques et électrochimiques

VI. CONCLUSION.

I. NOTION D'ARBORESCENCES

Le phénomène d'arborescences est un type de dégradation de l'isolation des câbles haute tension s'amorçant de défauts ou de points de renforcement de champ (amplification). Ces arborescences ont une structure fine ressemblant aux branches d'un arbre. Leur taille est comprise entre quelques microns et quelques millimètres. Selon l'endroit où elles se produisent dans l'isolation et selon leurs caractéristiques, on peut dénombrer plusieurs genres d'arborescences (électriques, chimiques, électrochimiques ou d'eau ...).

II. DIFFERENTS TYPES D'ARBORESCENCES

a. Arborescences électriques

Ce type d'arborescences apparaît dans les isolations sèches en présence d'air ou d'un autre gaz. Elles ont des allures branchées, ramifiées, constituées de canaux interconnectés. Elles conduisent toujours au claquage de l'isolation. Leur apparition est accompagnée de décharges partielles mesurables et d'émissions lumineuses observables [1, 2, 3].

Figure 1

*Arborescences électriques après 3h
à 13,5 kV 50 Hz*



b. Arborescences chimiques :

Elles se développent dans des conditions très particulières (dans des câbles à proximité d'usines chimiques). Leur apparition est due à l'existence dans l'environnement du câble d'une certaine quantité de produits chimiques. La diffusion de ces derniers dans l'isolation jusqu'à l'âme conductrice, sous forme moléculaire ou hydratée, l'interaction avec l'âme conductrice peuvent former des cristaux (exemple Cu_2S), d'où l'apparition d'arborescences d'aspects particuliers ressemblant aux arborescences d'eau et électriques [2, 3, 4].

c. Arborescences d'eau ou électrochimiques :

Comme leur nom l'indique, elles apparaissent dans l'isolation en présence d'eau ou d'humidité, à partir d'un défaut. L'eau peut pénétrer dans l'isolation des câbles de transport d'énergie électrique accidentellement lors de leur fabrication ou pendant leur stockage, lors de la réparation des câbles en milieu humide, ou par suite d'un accident mécanique, et peut migrer dans l'isolation en traversant la protection extérieure.

Le développement d'arborescences d'eau nécessite l'existence simultanée de l'eau et d'un champ électrique alternatif.

Les arborescences ont une structure diffuse, et des formes variables se propageant généralement dans la direction de lignes de forces du champ électrique. Selon leurs endroits de propagation, on peut trouver deux sortes d'arborescences d'eau.

c.1. *Arborescences partant de défauts* existant au sein de l'isolation et se développant de part et d'autre du défaut dans la direction du champ électrique en formant une géométrie ressemblant à un papillon d'où le nom d'arborescences en noeud papillon (bow-tie trees).

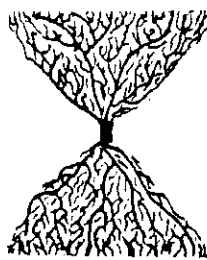


Fig. 2 *Forme d'une arborescence en noeud papillon*

c.2. *Arborescences ouvertes ou de surface* qui apparaissent à l'interface isolant "écran semi-conducteur" (dans les câbles) à partir de défauts ou d'inhomogénéités, renforçant le champ électrique local. Elles sont considérées comme plus dangereuses que celles en noeud papillon car leur présence influe énormément sur les propriétés diélectriques de l'isolation (diminution de la rigidité diélectrique et augmentation du facteur de pertes ...) ce qui provoque une réduction de la durée de vie de l'isolation.

A la différence des arborescences électriques, les arborescences d'eau ne sont pas le siège de décharges partielles mesurables ($< 0,1 \text{ pC}$) ni d'émissions lumineuses [3, 5, 6].

A long terme les arborescences d'eau peuvent donner naissance à des arborescences électriques et peuvent causer le claquage de l'isolation. Elles sont constituées de branches ou de nuages de microcavités non interconnectées remplis d'eau ou de vapeur d'eau [6, 7, 8, 9, 10], d'un diamètre voisin du micron. Elles se présentent sous différentes formes.

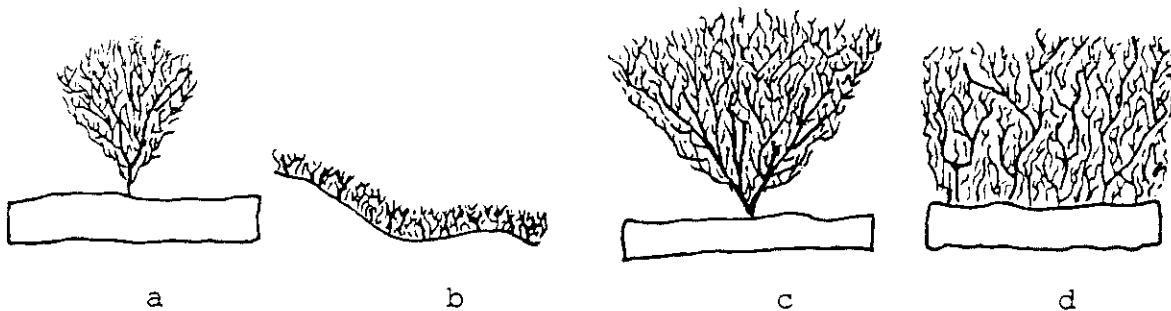


Fig 3. Différentes formes d'arborescences d'eau [50]

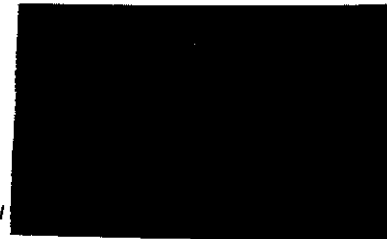
a - Dendrite

b - Broccoli

c - Delta

d - Flamme

e - forme non branchée observée au laboratoire sous 10 kV 2500 Hz pendant 450 heures



e

* Le cheminement des arborescences se fait préférentiellement dans les zones de faibles densités (zones amorphes) [11, 12, 13, 14, 16, 19].

Dans la présente étude, nous ne nous intéressons qu'à ce dernier type d'arborescences. Le long de son développement, ce deuxième type d'arborescence d'eau peut franchir trois phases, de la phase d'amorçage ou d'incubation, de durée variable, à celle d'évolution vers le claquage en passant par la phase intermédiaire, celle de propagation, qui dure assez longtemps, et permet des études expérimentales plus accessibles. Pour cette raison la phase de propagation des arborescences d'eau a été très étudiée. Par contre les mécanismes d'apparition et de propagation restent relativement mal connus jusqu'à nos jours [15].

De nombreuses études ont été faites sur ce sujet, aussi bien sur câbles que sur modèles de laboratoires.

III DIFFERENTS TYPES D'EXPERIMENTATIONS

a. Expérimentation sur câbles

Les études se font sur câbles miniatures ou câbles industriels qui permettent de faire des études comparatives dans des conditions voisines de celles du fonctionnement normal du câble. Elles reposent sur la méthode destructive à partir de tranches découpées dans l'isolant du câble.

Ce type d'expérience pose plusieurs problèmes, en particulier la localisation du lieu d'endommagement, le suivi de la cinétique de propagation des arborescences, l'absence d'information sur la longueur maximale d'arborescences et leur nombre avec le temps ainsi que sur le temps d'amorçage qui n'est pas accessible et qui peut être de l'ordre des années. De plus, les coûts d'expérimentations sont très élevés. Par contre, les expérimentations sur câbles sont plus proches de la réalité que celles sur modèles.

b. Expérimentation sur modèles de laboratoires

Ce type d'études ne fournit qu'une approche plus ou moins fiable des conditions réelles. Par contre, elle facilite l'étude, et le suivi de la propagation des arborescences (étude de la cinétique de croissance, forme de l'arborescence, structure interne...) avec localisation des sites d'amorçage ; elle permet de faire une étude statistiquement comparative à coût minime, en particulier parce qu'on accélère l'apparition des arborescences qui poussent en quelques heures alors que celles des câbles demandent pour se développer un temps allant de quelques mois à des années.

Pour se rapprocher des conditions réelles, les expérimentateurs ont proposé deux types de modèles de laboratoire.

b.1 *Modèles à champ uniforme*

Comme le montre la figure 4 les échantillons se présentent sous forme d'assiettes, de plaques, de feuilles ou de films. Les deux électrodes sont planes, l'une au moins est constituée par de l'eau en contact direct avec le polymère (l'isolant).

Sous l'application de la tension électrique, les arborescences prennent naissance à l'interface eau-polymère d'une façon aléatoire à partir de sites préférentiels d'amorçage d'arborescences (défauts dus à la fabrication d'échantillons, rayures créés, inhomogénéités de la surface...).

Ce modèle se rapproche du câble. Par contre, les études ne sont pas comparatives car les défauts n'ont pas la même géométrie, ni les mêmes dimensions, on n'a pas d'information sur le temps d'amorçage, ni sur la cinétique de propagation, étant donné que la méthode est fondée sur la destruction de l'éprouvette, ce qui pose de plus un problème de localisation des sites d'apparition d'arborescences.

b.2. *Modèles à champ divergent*

Dans ce type de modèle, le défaut est simulé au moyen d'une électrode d'eau en forme d'aiguille (d'où le nom du modèle à aiguille d'eau). Les deux électrodes peuvent être deux pointes face à face l'une au moins étant en eau, ou une pointe en face d'un plan, l'électrode pointe au moins étant en eau.

Ce modèle est plus éloigné de la réalité existant dans les câbles que le modèle à champ uniforme; par contre, il permet de localiser le site d'amorçage d'arborescences d'eau, et de contrôler la géométrie du défaut (pointe), ce qui permet de connaître la valeur du champ électrique en son extrémité. Ce modèle repose sur deux méthodes d'observations (fig.5).

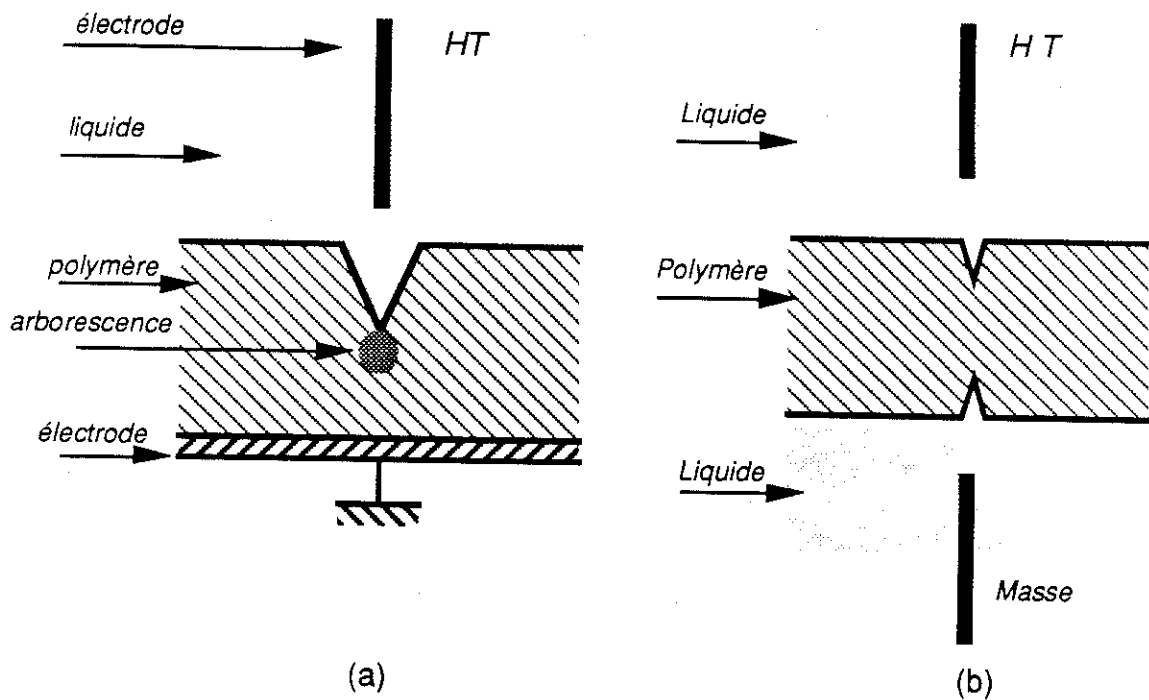


Fig .5: Schémas de quelques formes des éprouvettes du modèle à champ divergent.

- a- pointe-plan avec l'une des électrodes en eau.
 b- pointe-pointe ,les deux électrodes sont en eau.

a - Méthode destructive : Elle consiste à couper l'échantillon dans la zone dégradée (cas des polymères non transparents). Elle ne permet pas de suivre la cinétique de propagation d'une arborescence , ni de savoir le temps d'amorçage ; le champs appliqué n'est pas bien connu à cause de la géométrie non contrôlable du défaut qui constitue le site d'amorçage de l'arborescence ; de plus, un très grand nombre d'éprouvettes est nécessaire pour étudier la cinétique de propagation.

b - Méthode de l'observation continue de la croissance des arborescences sous champ électrique (cas de polymères transparents): Cette méthode donne des résultats de mesures plus reproductibles qu'avec la méthode précédente. On dispose d'informations sur chaque arborescence, à chaque instant (de l'amorçage au claquage) ; l'aiguille d'eau donne une excellente localisation du site d'apparition d'arborescence et permet le contrôle du champ électrique (par le contrôle de la géométrie du défaut).

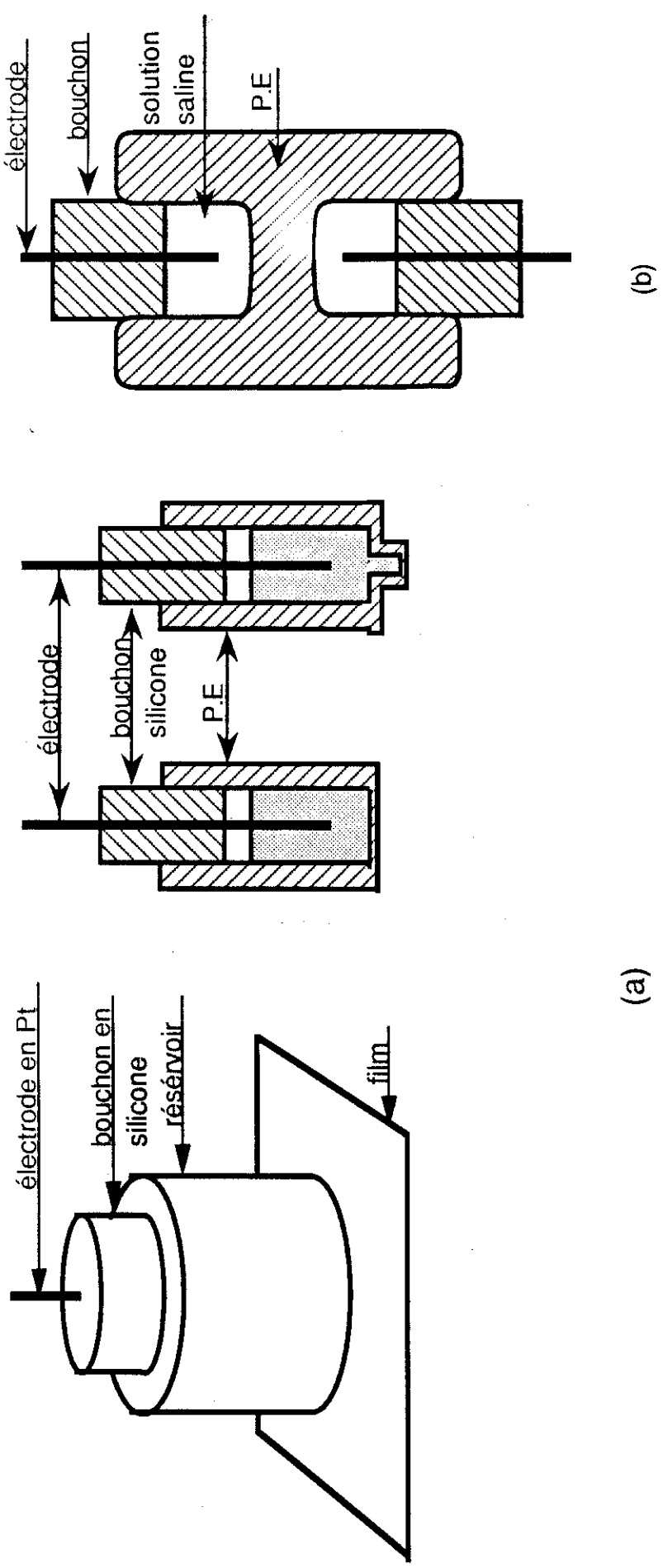


Fig.4: Schémas de quelques formes des éprouvettes du modèle à champ uniforme.

L'électrode inférieure peut être : (a) métallique (exemple laque d'argent)
(b) en eau

La méthode donne accès à la phase d'amorçage et permet l'étude des paramètres influençant la propagation avec un nombre d'échantillons plus faible que celui nécessaire pour la méthode destructive ; pour ces raisons, nos études vont être faites sur ce type de modèle qui nous semble efficace pour le but que nous rechercherons.

IV Paramètres influençant l'amorçage et la propagation des arborescences d'eau

A cause de la grande sensibilité du polymère aux différentes contraintes d'origine électrique, mécanique ou rhéologique, de nombreux paramètres influencent l'amorçage et la propagation des arborescences d'eau. De nombreuses études ont été faites. Les résultats qui nous paraissent les plus importants pour notre étude concernant les paramètres suivants :

a. L'amplitude du champ électrique

Selon la configuration utilisée (pointe-pointe, pointe-plan, plan-plan) le champ électrique est plus ou moins amplifié au niveau des défauts et les lignes de force du champ ont des répartitions diverses qui influencent fortement les phénomènes.

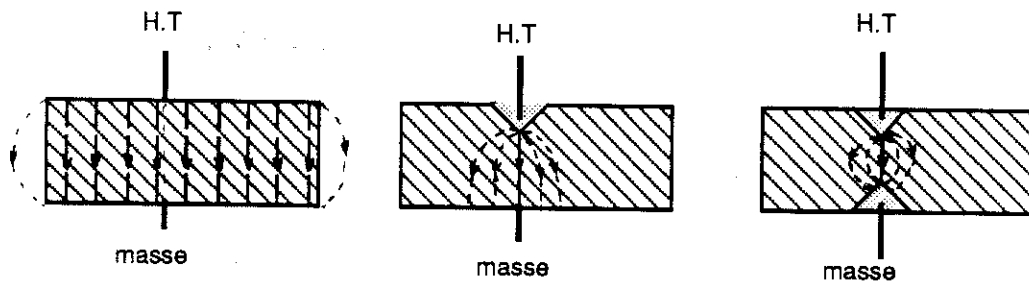


Fig.6 Les différentes configurations et leurs influences sur les lignes de force du champ électrique

D'une façon générale, plus l'amplitude de la tension est grande (à distance inter-électrode constante), plus le développement des arborescences d'eau est important [40, 41] ; en revanche, les avis divergent sur le point de savoir si la vitesse de croissance des arborescences est simplement proportionnelle au gradient ou au carré du gradient [42].

En fait, si on se situe sur les deux bornes inférieure et supérieure, à faible champ (quelques volts par microns) le temps d'apparition des arborescences d'eau est très long et la vitesse de propagation est très faible, en revanche à des champs très élevés (quelques centaines de volts par micron) on peut avoir le claquage de l'isolation avant l'apparition d'arborescences d'eau ; entre les deux limites l'augmentation du champ entraîne une augmentation de la cinétique de croissance des arborescences d'eau [17, 18, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27].

b - Fréquence

De nombreuses études ont été faites sur l'effet de la fréquence sur la vitesse de propagation des arborescences d'eau dans une gamme allant du courant continu (fréquence nulle avec ondulation résiduelle très faible) à la haute fréquence (quelques dizaines de kHz). Elles montrent que plus la fréquence est grande, plus la vitesse de propagation des arborescences d'eau est grande [3, 7, 21, 23, 24, 41, 45, 46, 47,].

Sous tension continue aucune arborescence d'eau n'est observée après 3000 heures de mise sous tension [28].

En haute fréquence, par exemple 35 kHz, il y a apparition d'arborescences électriques en temps très court (quelques heures) conduisant rapidement au claquage. D'autre part, les arborescences produites à haute fréquence en laboratoire sont très différentes de celles qui se développent en service [1, 43, 83, 33].

La fréquence du champ électrique choisie usuellement pour les manipulations sur modèle de laboratoire est très différente de la fréquence de service des câbles; on choisit une fréquence pas trop basse pour avoir quand même un effet accélérateur sur les arborescences d'eau, et pas trop haute pour ne pas provoquer l'apparition d'arborescences électriques qui aboutissent au claquage de l'isolation.

c. *Isolation*

Plusieurs facteurs liés au polymère constituant l'isolation influent sur la résistance du matériau aux arborescences d'eau : la structure interne, la morphologie, la masse moléculaire, la cristallinité, les additifs, la porosité, le nombre de défauts dans la polymère, la résistance aux différentes actions chimiques..., et on peut dire qu'il n'y a pas de relation simple entre ces facteurs et la résistance aux arborescences d'eau [11, 12, 16, 29, 30].

La présence de microcavités dans l'isolant nous semble jouer un rôle majeur : ces cavités peuvent apparaître au sein de l'isolation durant la fabrication des câbles et peuvent être des sites d'amorçage d'arborescences. On trouve plusieurs types de cavités :

1 - Cavités d'eau : à température de fusion du polymère l'eau est plus soluble dans le matériau qu'à température normale et des traces d'humidité peuvent se trouver au sein du polymère ; au refroidissement, les phases se séparent et il y a formation de gouttelettes d'eau (les traces d'humidité et de vapeur d'eau se condensent et vont former les gouttelettes d'eau). L'eau peut ensuite diffuser dans le matériau avec le temps en laissant des cavités vides.

2 - Cavités de gaz et des composés de bas poids moléculaire : certains produits de décomposition du polymère ou d'additifs apparus lors de la fabrication du câble occupent des volumes dans le matériau, et peuvent diffuser au travers du matériau en laissant des microcavités (lacunes). Des cavités contenant des produits de bas poids moléculaire issus du polymère lui-même peuvent aussi se former selon le même processus.

Toutes ces cavités ont des tailles de l'ordre du micron, et se localisent aux jonctions entre sphérolites ou à leurs frontières. Leurs tailles dépendent aussi de la taille des sphérolites et donc du mode de cristallisation.

D'une façon générale, il y a formation de cavités lors de la cristallisation. Le polymère en fusion se contracte de 10 à 15 % : la diminution du volume consécutive à la cristallisation dans des sphérolites entraîne la formation de cavités. Leur nombre est estimé entre 10^4 et $10^5/\text{mm}^3$ à température ambiante, et augmente avec la température [8, 52, 55, 57].

K. Kawahara et al.[66] montrent qu'à 90°C les microcavités sont nombreuses et très visibles au microscope optique, et qu'avec la diminution de la température vers l'ambiante elles disparaissent.

d. *Eau et solution saline:*

Avec de l'eau pure ou désionisée les arborescences d'eau ne sont mesurables qu'au bout d'un temps très long ; en revanche avec une solution contenant des ions la vitesse de croissance est fonction de leur concentration (avec l'augmentation de la concentration en solution saline la vitesse de croissance croît) ; par contre les arborescences dépendent beaucoup de la nature du cation et, semble-t-il, de son rayon atomique, les cations de faibles rayons atomiques se solvant mieux que ceux de grand rayon atomique [7 ; 31 ; 32 ; 33 ; 34 ; 35]. Les expérimentateurs utilisent des sels de différentes concentrations pour accélérer le phénomène d'arborescence.

e. *Température*

La température constitue l'une des grandeurs les plus fréquemment utilisées comme paramètres pour caractériser les matériaux (température de transition vitreuse, température de ramolissement, de fusion...). Une faible variation de température peut causer une transition de phase, comme elle peut changer les différentes propriétés physiques, électriques, mécaniques, chimiques...

Les propriétés plastiques sont très sensibles aux variations de température : l'isolation des câbles de transport d'énergie électrique tend à être de plus en plus en polymère réticulé (polyéthylène basse densité comme résine de base).

L'étude de l'influence de la température peut se faire sur câbles en service normal ou en surcharge lors d'essais de vieillissement accélérés, éventuellement avec cycles thermiques simulant les contraintes, en particulier pour la conception des câbles. Elle peut aussi se faire sur des modèles de laboratoire.

La température des câbles en service normal peut atteindre 90°C pour le polyéthylène réticulé, 70°C pour le polyéthylène de basse densité ; ceci provoque une grande modification par rapport aux propriétés à température ambiante sur plusieurs paramètres caractérisant les isolations des câbles et parmi ceux-ci, nous citerons :

- Rigidité diélectrique des matériaux qui n'ont subi aucun type de dégradation (en particulier celle due aux arborescences).
- Morphologie et structures internes de l'isolant.
- Rigidité diélectrique des isolants vieilliss sous champ électrique et en particulier en présence d'eau ou de solution ionique.
- Diffusion de l'eau et des ions.
- Arborescences d'eau (ouvertes ou en noeud papillon) et cela sur différents aspects : longueur d'arborescences, nombres, cinétique de croissance, transformation en arborescences électriques et enfin claquage.

L'étude bibliographique montre des résultats qui semblent contradictoires. Cela est certainement lié aux différentes conditions d'expérimentation et à la variété des paramètres d'études ou de mesures :

e.1. Effet de la température sur la rigidité diélectrique du matériau non dégradé.

Pour différentes conditions d'expérimentation, de nombreux auteurs [2, 18, 23, 36, 37, 38, 39, 53, 60] montrent que l'augmentation de température de l'ambiante à 70°C fait abaisser la rigidité diélectrique (fig. 9) et mettent en évidence trois différents mécanismes principaux de claquage : claquage intrinsèque, thermique et électromécanique ; d'autres ajoutent un certain nombre d'autres phénomènes secondaires (décharges partielles, charges d'espace).

a. Le claquage intrinsèque : est de nature purement électronique. Il est basé sur deux phénomènes essentiels :

- 1 le transfert d'énergie du champ électrique aux électrons mobiles ou piégés contenus dans le matériau,
- 1 l'interaction entre électrons et réseau cristallin.

b. Le claquage thermique : l'application du champ électrique, l'existence de porteurs de charges dans l'isolant impliquent un courant de conduction produisant de la chaleur par effet Joule, ainsi que des pertes diélectriques dues aux phénomènes de relaxation sous champ électrique.

Energie fournie par le champ = énergie dissipée dans le matériau
+ énergie évacuée à l'extérieur.

$$\sigma E^2 = C_V \frac{dT}{dt} - \text{div} (k \text{ grad } T)$$

C_V	chaleur spécifique
k	conductivité thermique
σ	conductivité électrique

C_V , k et σ dépendent de T .

c. Le claquage électromécanique: dépend des caractéristiques mécaniques de l'échantillon (volume libre du polymère qui est fonction de la température, de même le poids moléculaire, la réticulation, la cristallinité, les tailles des sphérolites, les microcavités), les contraintes mécaniques dépendent directement de la température et influencent directement le claquage.

La température correspondant à la diminution de la rigidité diélectrique coïncide avec la température de transition α du polymère. A cette température il se produit un réarrangement de la structure du polymère, et qui modifie son volume libre et fait augmenter la taille des sphérolites ce qui provoque une diminution de la rigidité diélectrique [53].

En fait, il faut considérer que l'inhomogénéité du matériau, les défauts, les microcavités, peuvent être à l'origine du claquage en dehors des processus (a, b, c) cités plus haut.

L'action simultanée du champ électrique et de la température peut provoquer des décharges partielles dans les microvides de volume suffisant présents dans la structure du polymère et le claquage peut se faire par les processus suivants :

- propagation à travers le matériau de canaux microscopiques (arborescences électriques),
- échauffement cumulatif des décharges
- cheminement superficiel ou contournement.

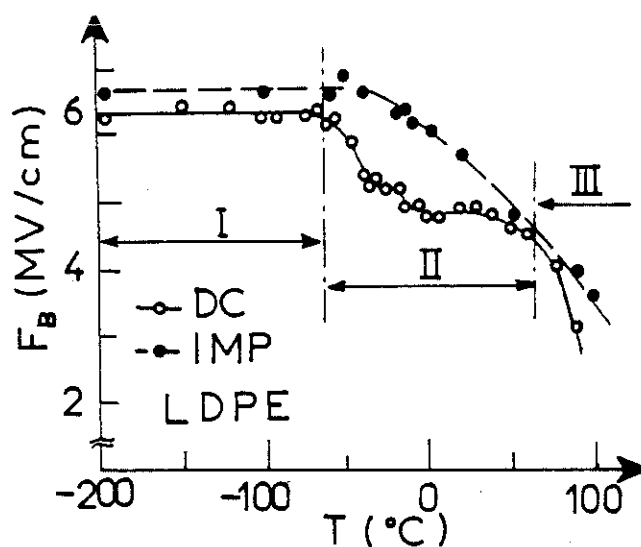


Fig. 9. Effet de la température sur la tension de claquage du PE. [36].

Le même effet de température sur la tension de claquage dans d'autres polymères a été observé par de nombreux auteurs , par exemple :

Abed [38, 56] montre que la tension de claquage dans le polystyrène en fonction de la température peut suivre la loi $v = aT^{-b}$ avec a et b constantes, T : température, v : tension de claquage, et trouve qu'une augmentation de température fait croître les pertes diélectriques dues à l'augmentation du courant de conduction, ce qui influe sur la tension de claquage.

Chniba [54] trouve des résultats analogues sur du polypropylène imprégné dans différents liquides.

2. *Effet de la température sur la morphologie et la structure interne de l'isolant.*

La température influe énormément sur la structure morphologique interne du polymère et sur les relaxations internes des chaînes. Ainsi, une faible variation de température peut causer une transition (relaxation) dans le matériau (ex : transitions α , β , γ , ...) : (voir Annexe pages 169-170).

3. *Effet de la température sur la rigidité diélectrique des isolants vieilliss sous champ électrique en présence d'eau ou d'une solution saline:*

Comme déjà cité au présent chapitre, l'eau est un agent contaminant ; sa présence au sein de l'isolation des câbles de transport d'énergie électrique peut causer une dégradation à long terme.

A ma connaissance des études de l'effet de la température sur la rigidité diélectrique des isolants dégradés sous champ électrique en présence d'eau, ou d'une solution saline, n'ont été publiées que sur des câbles miniatures ou industriels.

L'influence de l'eau sur la rigidité diélectrique est controversée. Plusieurs auteurs, en particulier Naybour R. [44], trouvent que la rigidité augmente avec la concentration en eau dans le matériau et en particulier en présence d'arborescences d'eau [106] ; en revanche, de nombreux auteurs [22, 23, 24, 58, 59, 61, 62, 71, 105] examinant les paramètres qui influent sur le temps et la tension de claquage, trouvent que le temps et la tension de claquage décroissent avec l'augmentation de la concentration en eau dans l'isolation (Fig. 10).

En ce qui concerne l'effet de la température, tous les auteurs considèrent que l'augmentation de température diminue la tension de claquage. Par exemple, W.D. Wilkens [87] rapporte des résultats d'expériences faites sur câbles et trouve que l'augmentation de température diminue le temps et la tension de claquage pour les isolants ayant été immergés dans de l'eau à différentes températures sans l'application du champ électrique.

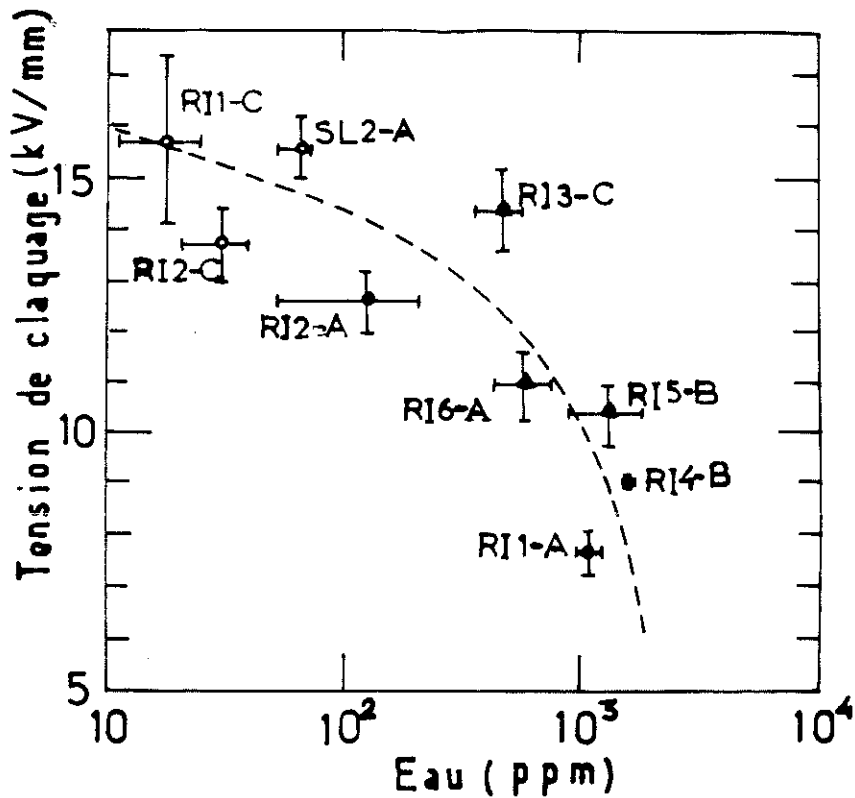


Fig. 10. Influence de l'eau résiduelle sur la tension de claquage dans les câbles [105].

Il interprète les résultats par les différents phénomènes de claquage cités au 1° et en tenant compte du fait que l'eau entrée dans le matériau par diffusion thermique est répartie d'une façon différente de celle entrée en présence d'arborescence d'eau répartition homogène.

Dans le cas où le câble est immergé dans de l'eau sous champ électrique, avec ou sans arborescences d'eau, les résultats des auteurs sont contradictoires. Ils dépendent du taux de dégradation dû aux arborescences d'eau et de leur longueur, mais d'une façon générale il y a réduction du temps et de la tension de claquage.

4. Effet de la température sur la diffusion de l'eau et des ions :

La diffusion de liquides dans un polymère semi-cristallin obéit généralement à un processus de Fick et la variation de la diffusivité D avec la température est décrite par une loi d'Arrhénius [23, 48, 63] qui dépend de la nature du polymère.

Loi de Fick: $dc/dt = D d^2c/dx^2$

Arrhénius: $D = D_0 \exp (- E_a/RT)$

- c : la concentration en diffusant.
- E_a : énergie d'activation du processus de diffusion
- R : constante des gaz parfaits
- T : température absolue.

De même, la solubilité de l'eau croît avec la température selon la Loi
 $C_s = C_0 \exp (- B/T)$ $C_0 = 2,75 \cdot 10^7$ ppm ; $B = 4\,050$ K. [67].

Des expériences faites sur le PEBD ont montré que la teneur en eau correspondant à la saturation était comprise entre 50 et 100 ppm après 5000 heures à 30°C et entre 400 et 420 ppm après 1000 heures à 90°C [50, 51].

Si le matériau est soumis à un champ électrique (14 kV sur quelques millimètres), ces chiffres passent respectivement de (90 - 120) ppm à 500 ppm après 600 heures, ce qui semble révéler un petit accroissement de la teneur en eau dû à l'application du champ électrique. En fait, en l'absence du phénomène d'arborescences d'eau, cette éventuelle action d'un champ uniforme sur la pénétration de l'eau pure est négligeable vis-à-vis de l'effet de la température sur la diffusion, ce qui est confirmé par les résultats d'autres auteurs [64, 72].

S'il y a un gradient thermique, les phénomènes de diffusion de l'eau conduisent à des résultats différents selon que l'eau est du côté froid ou du côté chaud [2, 65] ; la diffusion peut être accélérée si l'eau libre est du côté chaud de l'isolant et retardée si l'eau est du côté froid.

La concentration d'eau est plus grande dans la partie amorphe ou à l'interface entre les parties amorphes et cristallines (ou dans les zones de différentes densités), ainsi que dans les régions d'apparition des défauts de structure [66]. L'augmentation de température fait croître la part de la zone amorphe (la fraction volumique de la partie amorphe augmente), ce qui entraîne une diffusion d'eau plus importante.

Différents auteurs tels que Tobazéon et al. [84, 86] ont montré qu'un polymère organique (PP, PE, ...) soumis à un champ électrique alternatif suffisant et mouillé par un liquide absorbe de façon intense les ions présents dans le liquide : les ions sont accompagnés de liquide solvant, ce qui modifie les propriétés du polymère (augmentation des pertes diélectriques, diminution de la rigidité diélectrique et du module d'élasticité) [85].

Ce mécanisme de pénétration des ions au sein du polymère a été envisagé également dans le cas d'un polymère en contact avec un liquide non mouillant (polyéthylène et l'eau) [86]. On ne dispose pas de résultats expérimentaux sur l'action que la température pourrait avoir sur ce mécanisme. Comme l'augmentation de la température augmente la mobilité des ions, on peut s'attendre à une augmentation avec la température de la quantité d'ions et d'eau pouvant pénétrer de cette manière.

5. *Effet de la température sur les arborescences d'eau :*

Les études faites sur l'effet de la température sur les arborescences d'eau paraissent jusqu'ici contradictoires ; la plupart des auteurs expérimentent sur câbles miniatures ou sur câbles réels. Voici les principaux résultats, présentés dans un ordre quelconque :

- R. Lyle et al.[23] citent qu'entre 45°C et 60°C la température n'influe pas sur la propagation des arborescences. Au-delà de 60°C la longueur et le nombre d'arborescences d'eau augmentent.

- A.T. Bulinski et al. [24] trouvent que des cycles de température augmentent la longueur et le nombre d'arborescences en noeud papillon; en revanche, ils observent une diminution du nombre d'arborescences de surface. Ils trouvent que des cycles de température n'agissent pas de la même façon en fonction de la fréquence d'étude (à 60 Hz ils accélèrent le phénomène d'arborescences d'eau et le retardent à 1 kHz).
- A. Bulinski et al. [61] montrent qu'à haute température (vers 60°C) la longueur des arborescences d'eau est plus faible qu'à l'ambiante ; par contre les aspects des arborescences faites à 60°C et à température ambiante semblent différents.
Ils trouvent une réduction du temps et de la tension de claquage induit après l'apparition d'arborescences électriques venant de l'électrode métallique opposé à celle dont sont issues les arborescences d'eau [18].
- De même H. Matsuba et al. [20] trouvent qu'à 80°C la longueur et la dispersion des arborescences d'eau sont réduites par rapport à l'ambiante.
- Geertsetal.[65],citentlestravauxd'Aschraft,Eichhorn,Shaw,Stannet, Wilson, Croxford, Bohder et al, et qui montrent que la température accélérerait la croissance des arborescences d'eau et surtout au-delà de 70°C ; l'échauffement permanent serait plus sévère que des cycles thermiques ; le gradient de température accélérerait la croissance si l'eau était présente sur l'écran "semi-conducteur" intérieur et la ralentirait si l'eau était présente sur l'écran semi-conducteur extérieur ou n'exercerait pas d'effet significatif.
- Renjianping et al.[68] citent deux zones de croissance différentes : de l'ambiante à 50°C la longueur de propagation augmente avec la température ; au-delà de cette température, la longueur d'arborescences décroît avec l'augmentation de la température. (la longueur mesurée des arborescence passe par un maximum vers 50°C).

- N.N. Srinivas et al [33] ont constaté que l'augmentation de température fait croître la longueur des arborescences d'eau dans les copolymères d'éthylène propylène ; en revanche dans les câbles miniatures de polyéthylène, ils trouvent une légère diminution dans la longueur de propagation ; ils observent aussi que les arborescences faites à 90°C sont plus sombres (très noires en lumière transmise) que celles faites à 30°C, ce qui les laisse conclure que la dégradation à 90°C est plus importante qu'à 30°C.
- T. Yoshimutsu et al.[69], T. Miyashida et al. [70], Fumitoshi.Noto [73], Fournié et al. [74] trouvent que l'augmentation de température fait accélérer les arborescences d'eau dans les câbles de transport d'énergie électrique.

V. *Rappels des mécanismes de développement des arborescences d'eau*

a. *Action des forces électriques sur les matériaux polymériques :*

De nombreuses hypothèses ont été posées pour expliquer l'action des forces électriques sur le matériau en présence d'eau en faisant intervenir les phénomènes suivants :

a1. Diélectrophorèse :

Elle a été invoquée pour tenter d'expliquer le phénomène d'arborescences d'eau, en mettant en évidence la formation d'agrégats d'eau dans les zones de champs intenses non uniformes ; la pénétration de l'eau peut être de l'extérieur vers l'âme du câble où le champ est plus intense comme il a été mentionné par différents auteurs [75, 76, 77].

a2. Electroosmose :

Est basée sur la migration de liquides dans les microcavités ou les micropores existant au sein du matériau. Le phénomène est lié à la formation d'une couche double à l'interface liquide polymère, constituée des ions d'un signe liés au liquide et de signe contraire lié au polymère.

Sous l'action de la pression électroosmotique les microcavités vont se déformer plus ou moins selon la structure du matériau et changent leurs diamètres [82]. Selon l'état du matériau, il peut y avoir différents phénomènes:

a. Matériaux rigides

Dans le cas des matériaux rigides sous l'action de la pression électroosmotique, la microcavité se déforme. Il peut se créer des microfissures au niveau des parois et qui peuvent servir comme sources d'approvisionnement en eau pour d'autres microcavités. La pression électroosmotique peut provoquer la fissuration dans le matériau même s'il n'est pas saturé au eau.

b. Matériaux mous et ductiles

Dans le cas des matériaux mous et ductiles, la force électroosmotique peut créer une déformation de la microcavité sans créer de fissuration ; si la quantité de liquide qui pénètre dans la microcavité est plus importante, la force électroosmotique peut alors causer la fissuration au niveau des parois de la microcavité.

a.3. Electrostriction :

L'hypothèse est basée sur la nucléation (ou la formation) de nouvelles microcavités à partir d'une cavité remplie d'eau sous l'action de contraintes apparaissant dans le polymère par électrostriction dans l'eau. Elles dépendent de la structure du matériau et du champ électrique appliqué. Ce mécanisme nous semble avoir un faible effet et en particulier à la pointe d'eau[136,7].

a.4. Pénétration forcée de l'eau et des ions sous l'action du champ électrique

Sous tension alternative; les ions solvatés pénètrent dans le polymère selon le signe de l'alternance (pendant l'alternance positive les ions du signe positifs peuvent être entraînés dans le polymère, de même pour l'alternance négative les ions de signe négatif). La pénétration forcée des ions peut drainer un cortège d'eau dans la structure du polymère [78]. Ce processus de migration de l'eau dans le polyéthylène est plausible [86]; il peut être accéléré par l'effet de température.

a.5. Pression électrostatique

L'hypothèse est fondée sur l'action de la pression électrostatique exercée par l'eau, supposée conductrice, sur le matériau au niveau des défauts. Le mécanisme suppose une analogie entre la fissuration des polymères contraintes cycliques et la propagation des arborescences d'eau. Sous tension électrique alternative, les charges qui apparaissent aux extrémités de microfissures ou de microcavités remplis d'eau donnent une pression électrostatique.

$$P_e = 1/2 \epsilon_0 \epsilon_r (a E_0)^2.$$

a : coefficient d'amplification qui dépend de la géométrie du défaut.

E_0 : champ électrique moyen local.

Sous tension alternative il en résulte une force de pression cyclique et des contraintes mécaniques s'exerçant sur le matériau à partir des défauts.

b. *Loi de diffusion de l'eau et arborescences d'eau*

Ce mécanisme a été invoqué à partir d'une analogie entre la loi de propagation des arborescences d'eau et celle de la diffusion, les lois de diffusion faisant intervenir des cinétiques en $t^{1/2}$ qui peuvent être comparées à celles de la propagation des arborescences d'eau qui, dans de nombreux cas, sont proportionnelles à $t^{1/2}$.

De même, en mécanique de la rupture, dans le cas d'essais de fatigue sous contraintes cycliques et sous environnement, les lois de propagation des fissures dans les matériaux polymères peuvent donner une longueur de fissure proportionnelle à $t^{1/2}$ [137,138].

Ces résultats ont laissé les auteurs dire que la diffusion du liquide dans le polymère contrôle le développement des arborescences et conduit au même type de cinétiques.

Nous disons à partir de nos résultats expérimentaux que ce mécanisme en lui-même ne peut expliquer le phénomène d'arborescences d'eau, et que la coïncidence supposée entre le coefficient b de la loi de propagation ($L=at^b$) et celui de la diffusion n'est pas toujours vérifiée (le coefficient b peut dépendre de plusieurs paramètres parmi lesquels les conditions de manipulations ...).

Si on suppose que le mécanisme de propagation des arborescences d'eau dépend de la diffusion, cette dernière devenant nettement plus importante avec l'augmentation de température on s'attend à avoir une cinétique de propagation plus rapide, ce qui n'est pas le cas, comme nous le verrons par la suite.

Nous ne pouvons cependant pas négliger le phénomène de diffusion de l'eau dans le matériau, et l'influence que la température a sur lui. De même, que son effet sur le phénomène d'arborescence d'eau.

c. Mécanismes chimiques et électrochimiques

Certains auteurs ont proposé que le phénomène d'arborescences est dû à des processus électrochimiques. Sous l'action du champ électrique des réactions électrochimiques pourraient se produire à l'interface eau-électrode, et eau-polymère, ce qui provoquerait un dégagement de gaz d'oxygène et d'hydrogène causant une oxydation et une augmentation de la pression locale qui serait alors à l'origine des arborescences d'eau et de leur propagation [80].

Bamji et al. [81] invoquent le phénomène électrochimique et en particulier l'oxydation qui peut être à l'origine d'arborescences d'eau, mais ils n'ont pas pu trancher sur le rôle de l'oxydation (il est une cause ou une conséquence).

Ce mécanisme va avoir tendance à s'amplifier sous l'effet de l'augmentation de température.

VI Conclusion

De cette brève étude bibliographique de l'effet de la température sur la dégradation des isolants de câble, il apparaît une grande diversité des résultats qui semblent être contradictoires :

Les contradictions peuvent être dues à différents facteurs :

- différents paramètres d'étude pris en compte (longueur, nombre d'arborescences, vitesse de propagation, rigidité diélectrique, durée de vie ...).
- matériaux différents
- conditions expérimentales différentes (selon les conditions expérimentales utilisées on peut avoir des résultats différents, comme nous l'avons montré par ailleurs) [75].
- les soins apportés aux manipulations.

Nous allons nous efforcer de clarifier le rôle joué par la température en faisant une étude séparative des différents facteurs sur lesquels la température peut avoir une influence :

- amorçage (effet de la température sur le temps de retard t_r)
- propagation (vitesse)
- dégradation interne
- rigidité diélectrique en présence d'arborescences ou non.

Tout cela en prenant soin de faire nos expériences sur des matériaux caractérisés le mieux possible et dans des conditions bien précises et bien définies.

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

PLAN DE LA PARTIE EXPERIMENTALE

- I** Matériau utilisé et modèle choisi
- II** Moulage des éprouvettes
- III** Choix et contrôle des échantillons
- IV** Remplissage des échantillons
- V** Dispositifs expérimentaux et méthodes de mesures
- VI** Difficultés rencontrées
- VII** Conditions expérimentales de croissance des arborescences d'eau
- VIII** Dispositifs de traitements thermiques et caractérisation du matériau
 - a. Dispositifs de traitements thermiques
 - a.1. Introduction
 - a.2. Dispositif de recuit et de trempe
 - b. Caractérisation du matériau et de son endommagement
 - b.1. Introduction
 - b.2. Méthodes utilisées
 - b.2.a. Visualisation par microscopie optique
 - b.2.b. Etude des modifications morphologiques par calorimétrie différentielle
 - 1. Introduction
 - 2. Principe
 - 3. Mode opératoire

b.2.c. Mesures de la teneur en eau**1. Introduction****2. Différentes méthodes de mesures possibles****2.a. Méthode de Karl Fischer****2.b. Méthode de congélation****2.c. Spectroscopie infrarouge****2.d. Humidimètre Dupont****2.e. Chromatographie en phase vapeur****3. Mesure de la teneur en eau par chromatographie****3.a. Principe de la chromatographie en phase gazeuse****3.b. Conditions expérimentales****3.c. Difficultés rencontrées****b.2.d. Mesures des pertes diélectriques****1. Introduction****2. Différentes méthodes de mesures****3. Dispositifs utilisés et soins pris dans l'expérimentation****b.2.e. Mesure de la dégradation par microscopie infrarouge à transformée de Fourier.**

PARTIE EXPERIMENTALE

I MATERIAU UTILISE. MODELE CHOISI

Toute notre étude a été faite sur un seul matériau, un polyéthylène basse densité d'indice de fluidité : 0.1%, de masse volumique 0.92 g/cm^3 utilisé comme résine de base en vue de la réticulation par peroxyde pour réaliser l'isolation des câbles de transport d'énergie électrique. Il est fourni sous forme de granulés et moulé au laboratoire suivant différentes formes et conditions voulues.

La géométrie des éprouvettes choisie dans la présente étude est celle développée au laboratoire ; elle permet le contrôle et le suivi au cours du temps de la croissance d'arborescences individuelles sous champ électrique sans nécessiter la destruction des échantillons.

Le modèle choisi au laboratoire pour ce genre d'étude semble le plus avantageux car il permet de bien définir les conditions expérimentales. On réalise dans le polyéthylène l'empreinte d'une aiguille d'eau, cette empreinte est remplie d'eau (électrode d'eau). Une haute tension est appliquée entre l'électrode d'eau et l'électrode plane opposé (figure 11) . Le modèle permet de bien définir la géométrie du défaut caractérisé par le rayon de courbure r de l'extrémité de l'empreinte et l'angle au sommet α de la pointe, ainsi que la distance inter-électrode d .

On peut estimer le champ électrique local à la pointe en assimilant notre configuration à celle d'un hyperboloïde de révolution en face d'un plan. L'expression du champ maximal (E_{max}) en pointe en tenant compte de la géométrie du système et en négligeant les perturbations dues :

1. aux impuretés microscopiques dans le matériau
2. à l'accumulation éventuelle d'une charge d'espace au niveau de la pointe.
3. au contact solution saline polymère.

est la suivante :

$$E_{\max} = \frac{2V}{r \ln(1+4d/r)}$$

V : tension appliquée

r : rayon de courbure de la pointe (défaut), en μm

d : distance inter-électrode en (μm).

Le champ dans l'axe de la pointe est donné par :

$$E(x) = \frac{2V}{\ln(1+4d/r)} \cdot \frac{d}{(rd + 2xd - x^2)}$$

x : distance à la pointe sur l'axe inter-électrode (x = 0 à la pointe).

On retrouve l'expression du champ maximal à la pointe cité ci-dessus.

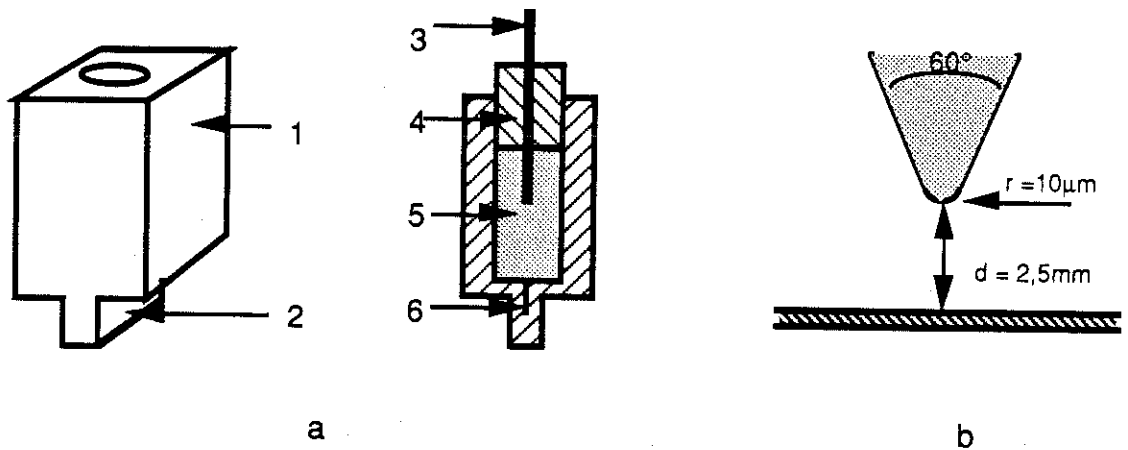


Fig. 11 Schéma des éprouvettes de mesures

- 1- Réservoir
 - 2- Partie active
 - 3- Electrode en platine, arrivée de la haute tension
 - 4- Bouchon
 - 5- Solution saline
 - 6- Empreinte d'aiguille d'eau servant comme électrode H.T. Son schéma de détail est présenté sur (b)
- r : rayon de courbure du défaut

d : distance inter-électrode.

II. MOULAGE DES EPROUVETTES

Les échantillons sont moulés par injection à l'aide d'une machine industrielle (ARBURG, du type All. rounder) à partir de granulés du polyéthylène basse densité ; cette machine comporte deux parties essentielles :

- a. Une trémie pour le stockage de la matière (granulé du polyéthylène) qui se termine par un pot, de forme cylindrique à fond conique régulé thermiquement par une boîte de commande ; un piston commandé par un système hydraulique permet l'injection du polymère fondu dans le moule.
- b. Le moule, constitué par deux parties :
 1. Une partie fixe donnant la forme extérieure de l'échantillon ; elle est refroidie par circulation d'eau permettant la variation et le contrôle de la température.
 2. Une partie mobile, commandée par un système hydraulique, muni d'une aiguille métallique portée sur l'extrémité d'un cylindre donnant la forme intérieure de l'échantillon.

Cette technique de moulage permet de produire rapidement un très grand nombre d'éprouvettes (de 10 à 15 éprouvettes par heure) en principe identiques [11] à des conditions de moulage bien définies. Les conditions choisies pour notre matériau sont les suivantes :

T_f : Température du pot : c'est la température à laquelle est portée le polymère, environ 180°C pour notre produit.

T_m : Température du moule : 15°C à 16°C .

t_p : Le temps de pression par le piston sur la matière fondue dans le moule : il est de l'ordre de 15 secondes.

t_t : Le temps total de séjour de l'échantillon dans le moule. Il est d'environ 30 secondes.

Les échantillons sortent du moule à une température d'environ 80 à 85°C et finissent de se refroidir à l'air ambiant. On peut dire qu'ils ont été refroidis selon deux vitesses de refroidissement, l'une forcée avec circulation d'eau froide dans le moule (trempe rapide), l'autre plus lente à l'air ambiant. Ces conditions de moulage et de refroidissement confèrent aux échantillons une certaine morphologie qui devra être prise en compte dans la suite de notre étude.

Les échantillons moulés ont la forme déjà présentée sur la figure 11. Ils se composent de deux parties :

1. La partie supérieure est un parallélépipède droit comportant un trou cylindrique de 8 mm de diamètre et d'une longueur de 27 mm servant, comme réservoir d'eau, à approvisionner en permanence l'empreinte de l'aiguille d'eau située dans la partie inférieure.
2. La partie inférieure, ou partie active de l'éprouvette, est constituée d'un parallélépipède d'une épaisseur de 3 mm permettant la visualisation par transparence, portant une empreinte d'aiguille d'eau d'un diamètre de 1 mm se prolongeant par un cône d'angle au sommet 30° ou 60°, déterminant le rayon de courbure de l'empreinte qui peut aller de 3 à 50 μm selon le choix de l'aiguille métallique. Cette empreinte remplie d'eau est utilisée comme électrode haute tension et sert de site de création d'arborescence. La distance entre l'extrémité de la pointe et la base de l'échantillon peut varier de quelques dizaines de microns à quelques millimètres.

III CHOIX ET CONTROLE DES ECHANTILLONS

Avant de soumettre les échantillons aux différents traitements et afin de leur imposer des contraintes électriques rigoureusement identiques, nous contrôlons systématiquement au microscope optique les différentes caractéristiques géométriques de l'échantillon.

Dans notre choix, la distance inter-électrode est de 2.5 ± 0.1 mm sauf indication contraire précisée dans le texte.

L'angle au sommet du cône de l'empreinte d'aiguille d'eau est de 60° et, pour une pointe métallique de rayon de courbure $10 \mu\text{m}$, nous obtenons un rayon de courbure à la pointe de l'empreinte allant de 5 à $15 \mu\text{m}$.

Pour nos expériences nous avons décidé de ne choisir que des empreintes "parfaites" et ayant un rayon de courbure de $10 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$. Ceci est fait au microscope optique à un grand grossissement pour pouvoir observer les défauts liés à la structure du matériau au voisinage de l'empreinte (vacuoles d'air, lignes d'orientations et d'écoulements, ...).

L'échantillon choisi subit ensuite différents traitements.

Ce choix permet d'avoir des échantillons très voisins. Après chaque traitement fait sur les échantillons, on refait les mêmes contrôles à cause des différentes modifications qui peuvent se produire au sein de l'échantillon (déformation de la pointe, etc ...). La sélection est telle que, parfois, il faut éliminer 9 échantillons sur 10. Après ce deuxième contrôle on colle des plaquettes de verre des deux côtés parallèles de l'échantillon qui encadrent l'électrode pour avoir une bonne visibilité lors de la croissance des arborescences.

IV REMPLISSAGE DES ECHANTILLONS PAR LA SOLUTION SALINE

Après le deuxième contrôle, les échantillons sont remplis avec une solution saline ; nous avons choisi une solution de chlorure de sodium dans l'eau à la concentration de $0,1$ Mole/litre, suite à des études faites par ailleurs [7] sur le rôle de la nature et de la concentration des sels en solution dans l'eau. Le cation Na^+ est un facteur d'accélération de la propagation des arborescences par rapport à l'eau pure et c'est en même temps un élément abondant dans la nature et susceptible de se trouver dans l'eau lors des conditions réelles de fonctionnement des câbles.

Dans le fond de l'empreinte de l'aiguille d'eau, restent des bulles d'air qui peuvent être le siège de décharges partielles ; ces bulles sont chassées en tapant sur l'échantillon. Un dernier contrôle (tri) au microscope à un grandissement plus grand (x500), permet la vérification de la disparition des bulles et de l'état de la pointe, car, après remplissage, d'autres défauts peuvent encore apparaître. Les échantillons prévus pour être manipulés à température ambiante et à basse température sont fermés avec des bouchons étanches en nylon ou silicone ; ensuite, on fait enfoncer dans le bouchon une électrode de platine et on place les échantillons sur le banc d'essai dans un porte-échantillon.

Les échantillons conçus pour les manipulations à température élevée sont fermés de la même façon que ceux à température ambiante, mais on colle les bouchons avec de la colle et une résine étanche placée sur celle-ci pour s'assurer de ne pas avoir une évaporation de l'eau, puis on les place dans un système de chauffage qui sera décrit plus loin.

Les échantillons sont placés dans le système de chauffage 24 heures avant la mise sous tension pour s'assurer qu'on est à une température stationnaire (équilibre thermodynamique) ; on fait un troisième contrôle de la pointe et on chasse les bulles d'air apparues lors de l'augmentation de température.

V DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODES DE MESURES

Pour les manipulations faites à l'ambiante, on utilise les dispositifs de visualisation suivants:

- Sur banc optique avec mesure et visualisation directe sans interruption de la tension, permettant de suivre l'état de l'échantillon dès les premières minutes d'application de la tension ; dans ce type de visualisation, on ne peut utiliser qu'un seul lot de dix échantillons (fig. 12).

« Avec coupure de la tension lors des mesures, les lots de dix échantillons étant placés dans des porte-échantillons et mis dans une cage fermée muni d'un relais de protection (il y a coupure de la haute tension lors de l'ouverture de la cage ou bien lors d'une chute de tension due, par exemple, au claquage de l'un des échantillons). La visualisation est faite sur microscope optique par transparence, échantillon par échantillon (fig. 14) ou par translation du porte-échantillon placé sur le banc optique muni d'un système de visualisation (microscope, caméra, ...) (fig. 12).

Cette dernière méthode (avec coupure de tension) permet de mettre simultanément dans la même cage et donc dans les mêmes conditions jusqu'à six ou sept porte-échantillons, soit 60 à 70 échantillons ; elle est mieux adaptée pour les études aux temps longs.

Pour les manipulations faites à une température autre que l'ambiante, les échantillons sont placés dans une cage identique à celle décrite ci-dessus pour les manipulations faites à la température ambiante avec coupure de la haute tension ; cette cage est elle-même placée dans une enceinte (armoire) thermostatique à double paroi, munie d'un système de contrôle et de régulation de température qui peut être ajustée de -30°C à 200°C ; elle est équipée d'un système de convection d'air forcé de façon à avoir la même température dans toutes les coins de l'enceinte.

Pour une partie des mesures à 65°C , nous ne disposions pas encore d'armoire thermostatique ; nous avons utilisé de nombreux systèmes de chauffage :

- chauffage du bas du porte-échantillon par une résistance chauffante commandée par un système électronique
- chauffage par une boîte métallique munie d'une régulation de température avec convection d'air chaud (thermomètre à contact et sèche-cheveux).

Au cours des mesures, il est important de ne pas avoir de gradient thermique pouvant donner naissance à des bulles à la pointe : lors des mesures, le porte-échantillon est placé sur une plaque chauffante portée à une certaine température de façon à ne pas avoir de gradient thermique dans l'échantillon et ceci durant le temps de mesures (quelques minutes) (fig.13).

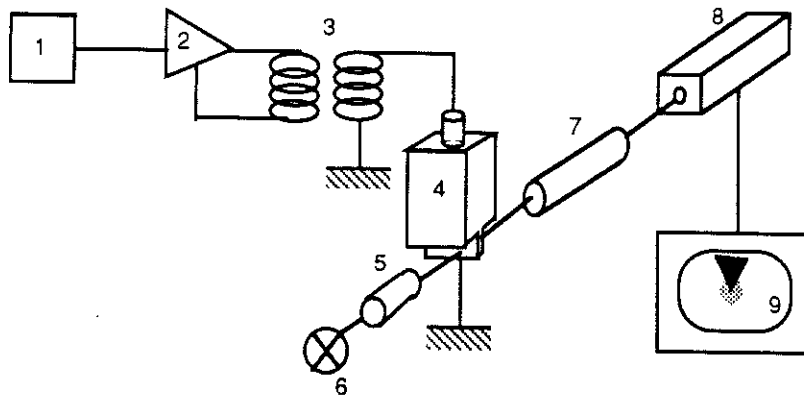


Fig.12: Dispositif de visualisation sur banc optique sans coupure de la tension

- 1- générateur basse fréquence
- 2- amplificateur
- 3- transformateur (30V-10 kV)
- 4- échantillon
- 5- condenseur
- 6- source de lumière
- 7- microscope
- 8- caméra vidéo
- 9- moniteur (télévision)

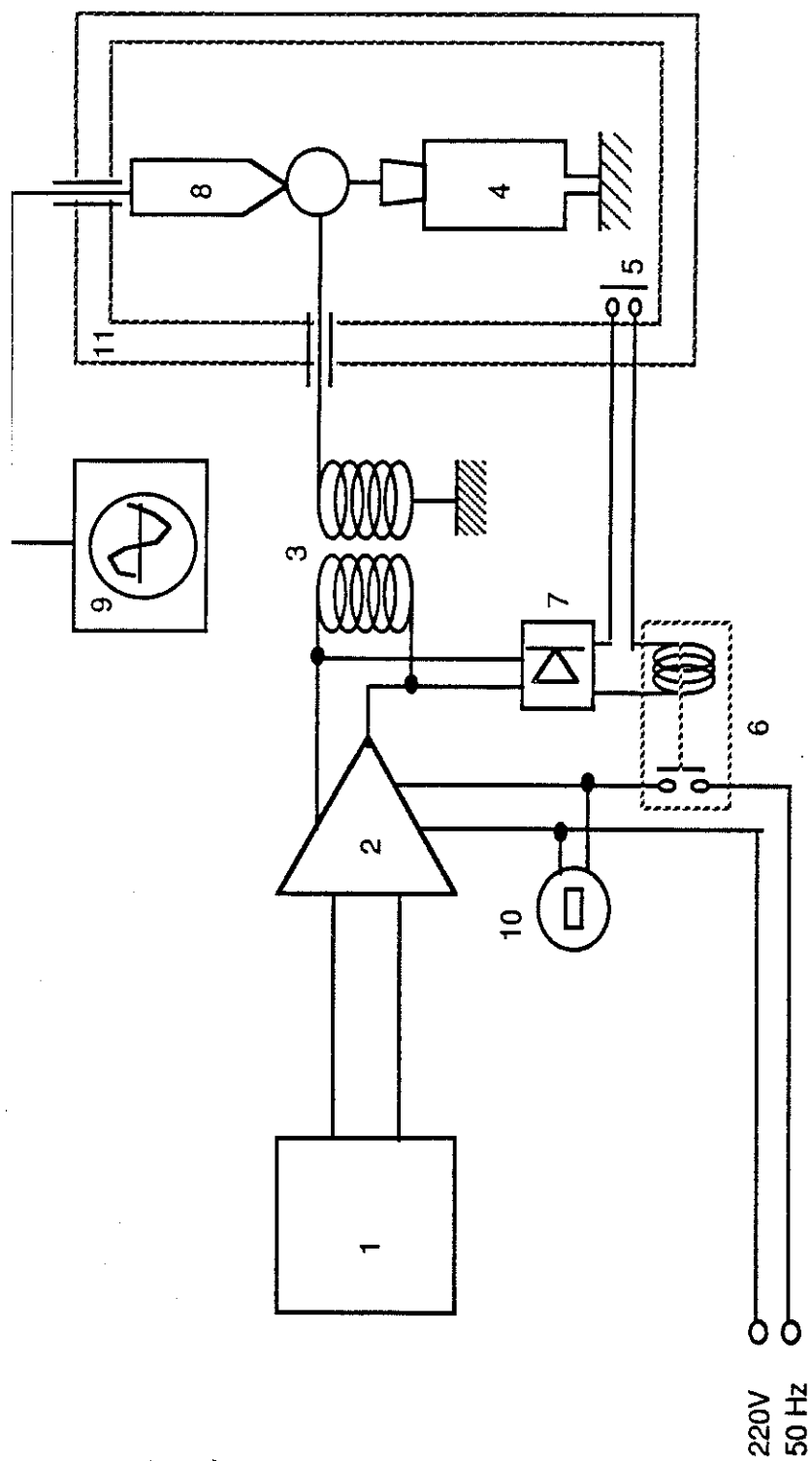


Fig.13:Schéma électrique et dispositif de chauffage.

1- Générateur basse fréquence.

2- amplificateur.

3- transformateur.

4- porte-échantillon.

5- contacteur de sécurité.

6- relais de sécurité 12V continu.

7- redresseur.

8- sonde haute tension.

9- oscilloscope.

10- compteur horaire.

11- enceinte thermostatique à double paroi.

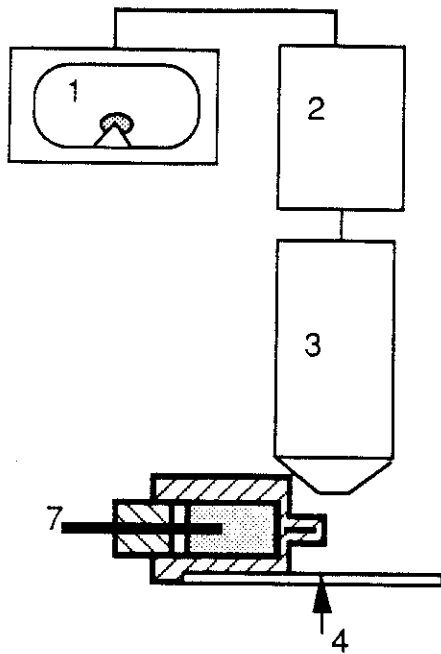


Fig.14: Dispositif de mesure échantillon par échantillon même à 65°C et à 0°C.

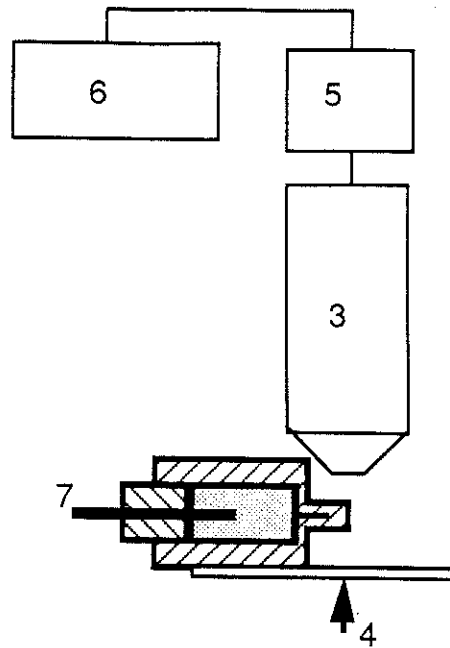


Fig.15: Dispositif permettant de prendre des photos si cela est nécessaire

- 1- écran de télé.
- 2- caméra.
- 3 - microscope muni de plusieurs objectifs.
- 4- source de lumière transmise.
- 5- appareil photo.
- 6- système de commande de l'appareil photo.
- 7- échantillon ou microsection(coupe).

Dans tous les différents cas cités ci-dessus, l'observation de l'arborescence d'eau est faite à travers un microscope relié à une caméra vidéo, l'image pouvant être visualisée sur un écran de téléviseur (figures 12, 14). Ce système comporte une source de lumière avec condenseur, un microscope de différents grossissements (selon son utilisation), une caméra vidéo couleur reliée à un moniteur couleur ; le système peut donner un grandissement total allant jusqu'à 500 fois. L'image de la pointe d'eau et de l'arborescence apparaissant sur le moniteur peut être calquée sur papier transparent et on peut enregistrer ainsi la propagation de l'arborescence.

On a choisi de définir la longueur de l'arborescence comme la longueur moyenne prise sur les trois axes de mesures indiqués sur la figure 16 [95].

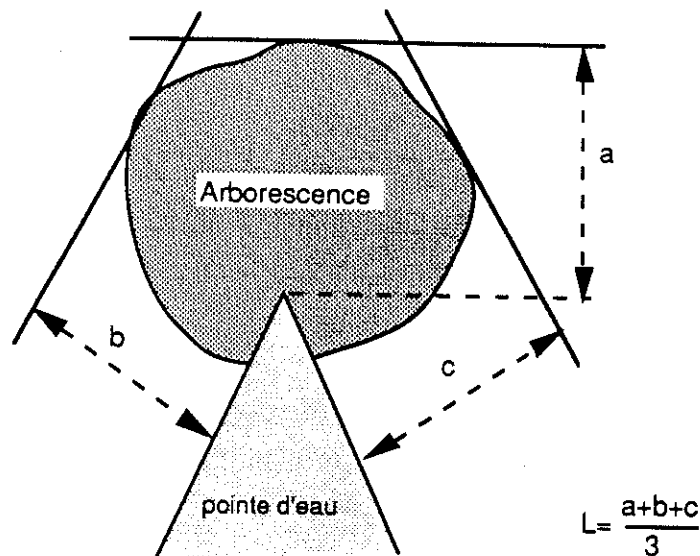


Fig. 16: Les axes de mesure de l'arborescence d'eau.

Les arborescences qui poussent sur les côtés ou sur des défauts au voisinage de la pointe ne sont pas prises en considération car, pour nous, ce sont des arborescences parasites.

Si la dispersion des points de mesures est relativement faible, on se limite, pour un point de mesure, à 10 échantillons ; dans le cas contraire, on peut refaire la même manipulation avec dix échantillons ou plus.

Pour l'examen de la structure de l'arborescence et de sa dégradation interne, l'échantillon peut être photographié (fig. 15). La photographie peut être faite directement sur l'échantillon ou sur des microsections de polyéthylène faites au microtome, traitées à la rhodamine B ou non, pour rendre la dégradation bien nette, car la rhodamine ne teinte que les parties dégradées. (Des détails sur ce point seront donnés par la suite au paragraphe VIII).

VI DIFFICULTES RENCONTREES

Comme cela arrive à chaque expérimentateur, la mise au point de nos manipulations est passée par différentes étapes dans lesquelles nous avons rencontré de nombreuses difficultés :

L'état de la pointe : il a été déjà cité qu'il est difficile d'avoir des pointes identiques à cause du moulage (déformation de la pointe, lignes de flux, défauts sur la pointe ou sur son axe ...), ce qui nous a poussé à faire des tris après chaque traitement ou étape.

Problèmes dus au choix du dispositif expérimental permettant d'éliminer le gradient de température dans l'échantillon : pour cela, nous sommes passés par plusieurs dispositifs de régulation de température:

a. Système sur banc optique permettant la visualisation directe d'arborescences sans coupure de la tension :

a. La régulation de température est assurée par un dispositif de circulation, dans le support du porte-échantillon, d'eau chaude thermostatée.

b. La régulation de température est assurée par une résistance chauffante placée dans le support du porte-échantillon.

Ces dispositifs ont quelques avantages permettant la mesure de la longueur sans coupure de la tension, et on peut suivre l'arborescence dès les premières minutes de mise sous champ électrique ; en revanche, ils présentent de nombreux inconvénients :

- Il y a un gradient de température entre la base de l'échantillon placée sur la partie de chauffage et la pointe.

- Il y a une influence de l'atmosphère extérieure (la température de l'échantillon est fonction de celle de l'atmosphère extérieure), ce qui peut provoquer l'apparition des bulles.

Il est difficile de bien réguler la température qui fluctue un peu avec la température de la salle pouvant induire des différences de structures dans l'échantillon ; la base de l'échantillon est portée à 80°C ; par contre, la pointe est à 65°C.

Pour les manipulations faites à 0°C, avant de disposer d'armoire thermostatique, nous avons utilisé un système avec circulation d'un liquide de refroidissement : il y avait apparition de givre tout le long du porte-échantillon, d'où une mauvaise visualisation.

b. Système avec l'enceinte thermostatique :

Il est utilisable pour des manipulations faites à 0°C ou à 65°C ; toute l'enceinte est à la même température, il n'y a pas de gradient de température dans nos échantillons, ou le gradient de température est très faible.

A 0°C, il n'y a pratiquement pas de givre grâce au système de soufflage dans l'enceinte ; cependant, après un certain temps supérieur à 300 heures, les visualisations deviennent impossible, ceci peut être dû à la colle qui devient opaque (baume du Canada).

VII CONDITIONS EXPERIMENTALES

Toutes les manipulations ont été faites sur du PEBD (référence interne au laboratoire : PE 24) moulé par injection (dans le cas contraire, cela sera mentionné dans le texte) ; les conditions sont comme suit :

tension d'essai	10 kV _{max}
fréquence	1500 Hz
solution saline NaCl à 0,1 M/l dans de l'eau désionisée bidistillée.	
rayon de courbure	$r = 10 \pm 1 \mu\text{m}$
distance inter-électrode	$d = 2,5 \pm 0,1 \text{ mm}$
électrode en platine	
températures de manipulation	0°C , 25°C et 65°C

le champ calculé à la pointe
$$E = \frac{2 V}{r \ln (1 + 4d/r)} \approx 286 \text{ V}/\mu\text{m}$$

VIII DISPOSITIFS DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET CARACTERISATION DU MATERIAU :

a. Dispositifs de traitements thermiques

a.1. Introduction

Durant la mise en forme des grains de polyéthylène par moulage, les échantillons subissent des traitements thermiques (fusion, trempe dans le moule lors de la mise en forme) ; d'autres traitements thermiques supplémentaires (recuit et trempe) ont été faits pour élargir l'étude de l'effet de la température sur la dégradation du matériau isolant.

a.2. Dispositifs de recuit et de trempe

Des modifications de structure morphologique interne des matériaux polymériques peuvent se faire de plusieurs façons : nous avons choisi le recuit et la trempe.

Il a été déjà cité plus haut que lors de la mise en forme des échantillons par moulage, ceux-ci subissent des trempes : le matériau passe d'abord de la température de fusion à la température du moule (17°C) en quelques secondes puis, une fois la pièce sortie du moule, elle peut être trempée :

- dans l'air à température ambiante, d'une façon générale pour tous nos échantillons, pendant un temps très long,
- dans un autre liquide porté à une certaine température (exemple azote liquide, eau glacée, ...). Voir chapitre amorçage.

Le recuit permet au polymère de relaxer en partie en ou totalité les contraintes internes apparues lors de la mise en forme des échantillons et les recristalliser pendant un temps très lent.

Il est fait dans des enceintes thermostatiques à double paroi de la marque HERAEUS, étanches, équipées d'une sortie de gaz pour le pompage sous vide primaire et d'une entrée pour envoyer différents gaz. Elles permettent le contrôle de l'atmosphère du recuit et de la pression des gaz utilisés lors du recuit servant à des études bien définies [92, 88].

La commande des différents paramètres (tels que température de recuit, temps de recuit, temps et température de montée et de descente) est assurée par un système de commande digital (mini-ordinateur) relié directement à l'étuve.

Les choix des températures de recuit, du temps de recuit, des temps de montée et de descente peuvent être différents et dépendent du matériau utilisé.

b. Caractérisation du matériau et de son endommagement interne :

b.1. Introduction

Pour notre étude, il est important de bien caractériser le matériau, de disposer du plus d'informations possible sur le matériau dégradé, le matériau non dégradé, sa structure interne, les structures macroscopiques et microscopiques de sa dégradation, sa teneur en eau et en ions, ses dégradations chimiques, etc.

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour faire une telle étude de caractérisation et de mesure de l'endommagement interne du matériau ; parmi celles auxquelles nous pouvions avoir accès, nous avons utilisé les suivantes : visualisation par microscope optique, calorimétrie différentielle, mesure des pertes diélectriques, mesure de l'oxydation par I.R.T.F., mesure de la teneur en eau par la chromatographie.

b.2. Méthodes utilisées

b.2.a. Visualisation par microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée à la fois pour caractériser et mesurer l'endommagement interne du matériau et on peut classer les différentes utilisations du microscope :

- caractérisation géométrique des éprouvettes (rayon de courbure, distance inter-électrode, ...)
- observation des défauts macroscopiques (lignes d'orientation, défauts de fabrication, cavités, ...)
- examen de la morphologie (sphérolites ...)
- observation des arborescences et mesure des longueurs
- structure interne de l'arborescence, mesure de la dégradation interne.

Les observations peuvent se faire directement sur des éprouvettes transparentes ayant des dégradations relativement importantes, ou sur des microsections de quelques dizaines de microns d'épaisseur faite au microtome à chariot LEITZ 1400, méthode nécessaire dans le cas des échantillons opaques.

Si la dégradation interne du matériau est mal visible et afin de la rendre plus nette, les microsections sont placées dans une solution chimique de rhodamine B, qui semble être le colorant le plus efficace après des études comparatives entre différents colorants tels que : bleu de méthylène, indicateurs colorés, tartrazine, rhodamine B.

La rhodamine est de couleur rose en solution dans l'eau ; l'ensemble solution de la rhodamine dans l'eau et microsection est placé à une température de 60°C pendant quelques minutes. La rhodamine ne se localise que dans les zones dégradées et révèle les aspects des différentes arborescences.

b.2.b. Etude des modifications morphologiques par calorimétrie différentielle

1. Introduction

Nous avons utilisé la calorimétrie différentielle afin de pouvoir suivre l'histoire thermique de nos échantillons et de pouvoir les caractériser après les modifications de structures internes qui peuvent être produites par les différents traitements thermiques préliminaires.

2. Principes

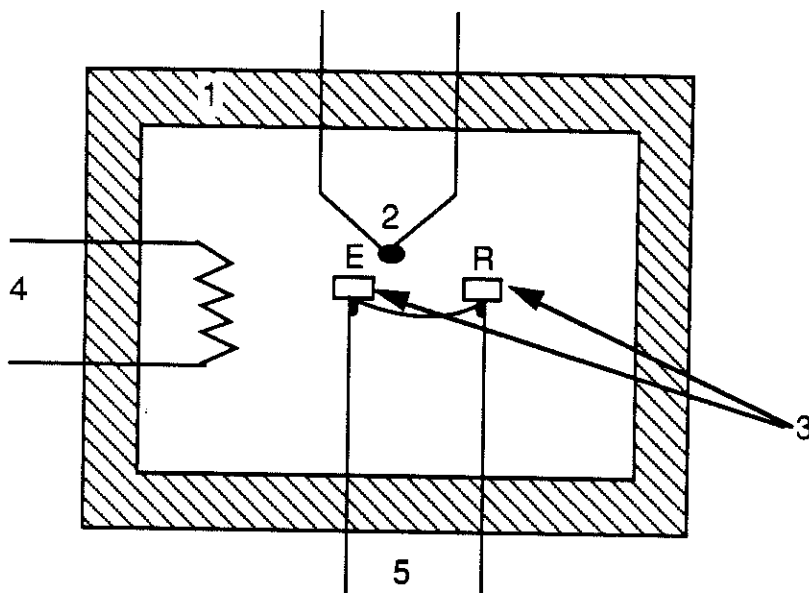


Fig. 17. Schéma de principe de la calorimétrie différentielle.

1. Four
2. Thermocouple indiquant la température du four
E : échantillon de mesure
R : échantillon de référence
3. Têtes de mesures portant deux capsules
4. Résistance chauffante
5. Thermocouple indiquant la différence de températures entre l'échantillon et la référence.

La méthode est basée sur le fait qu'une certaine énergie thermique est absorbée ou dégagée pendant la transformation physique ou chimique de l'échantillon [43]. Cette méthode est utilisée pour détecter toutes les transformations physiques et chimiques de la matière accompagnées de variation de leur enthalpie et de leur capacité calorifique. L'analyse d'une substance par ce procédé ne nécessite qu'une très faible quantité de la matière quelle que soit la forme de l'échantillon (film, poudre, ...).

Dans l'analyseur thermique, la température croît de façon linéaire selon notre choix ; quand l'échantillon subit une transition, sa température reste fixe le temps de transition, alors que la température de la référence continue à croître ou décroît selon le cas: si l'échantillon absorbe de l'énergie (fusion) il apparaît un pic endothermique ,ou s'il fournit de l'énergie (cristallisation) il apparaît un pic exothermique, en suivant celle du four. On enregistre le décalage de températures entre l'échantillon et la référence et on représente

$$dh/dt = f(T)$$

La surface du pic enregistrée est d'autant plus importante que la libération ou l'absorption d'enthalpie lors de la transition est importante.

3.Mode opératoire

Les échantillons de polyéthylène sont coupés au scalpel en petits carrés de quelques mm de côté, puis déposés dans la capsule en aluminium à haute conductivité thermique ; les échantillons sont, par la suite, encapsulés au moyen d'une presse à sertir. On effectue la pesée de la capsule avant et après remplissage pour déterminer le poids du produit à analyser. Les échantillons sont placés dans des supports en cuvette ouverte. Ces supports sont fermés par un couvercle qui isole des perturbations thermiques extérieures, mais permet d'effectuer un renouvellement continu de l'atmosphère pour éliminer, au fur et à mesure de leur formation, tous les gaz de décomposition.

L'analyseur enthalpique différentiel que nous utilisons est du type Perkin Elmer DSC7 ; il travaille dans la gamme -100°C à $+600^{\circ}\text{C}$ avec une large gamme de vitesse de variation de température (de $0,5^{\circ}/\text{min}$ à $200^{\circ}/\text{min}$). Il est commandé par un micro 3700 Data Station qui enregistre et calcule les différents pics puis les résultats sont envoyés sur imprimante ou enregistrés sur disquette.

b.2.c.Mesure de la teneur en eau

1.Introduction

La détermination de traces d'eau dans les matériaux solides d'isolation de câbles de transport d'énergie électrique est un problème fréquemment rencontré et, en particulier, dans le cas de l'isolation dégradée par la présence d'arborescences d'eau. La mesure de la teneur en eau permet de caractériser le taux de dégradation de l'isolation.

2.Différentes méthodes de mesure de la teneur en eau

2.a.T.A. Holte et al. [89] ont dosé l'eau dans l'isolation par la méthode de Karl fischer.Cette méthode de dosage n'était pas très sensible, car elle avait été conçue pour des teneurs en eau relativement élevées. Récemment, il est apparu l'humidimètre de Mitsubishi qui peut doser jusqu'à quelques ppm d'eau.

2.b.T.A. Holte et al. [89] ont dosé l'eau par la méthode de congélation. Cette méthode est très sensible et peut donner une bonne reproductibilité des quantités d'eau. Elle peut être utilisée pour des teneurs en eau plus basse que 20 ppm.

2.c.E. Ildstard [106] et R. Tobazéon [91] ont essayé de doser l'eau par la spectroscopie à infrarouge ; cette méthode peut convenir pour des faibles traces d'eau, mais il faut prendre des précautions sévères en raison de l'interférence avec les produits de décomposition.

2.d.C.T. Meyer [93] a dosé l'eau par l'analyseur d'humidité Dupont de Nemours modèle 902 dans les arborescences d'eau ; la sensibilité du système l'a obligée à faire des mesures sur un grand nombre d'échantillons contenant de relativement grosses arborescences ($l > 500 \mu\text{m}$). Cette méthode ne peut pas être utilisable dans le cas de nos arborescences possédant des longueurs plus faibles ($\leq 200 \mu\text{m}$).

2.e. Nous avons tenté de doser l'eau par la chromatographie en phase gazeuse, appareil de marque DELSI équipé d'une platine D.C.I. (Désorption, Concentration, Introduction).

La méthode est basée sur le même principe que la méthode de congélation. Elle peut détecter des valeurs au-dessous de 20 ppm. Nous l'avons choisie parce que le laboratoire était équipé de cet appareil et cette méthode nous semblait être très sensible et adaptée à notre problème de mesure.

3. Mesures de la teneur en eau par la chromatographie en phase vapeur

a. Principe de la chromatographie

La chromatographie est une technique de séparation basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases, l'une mobile (gazeuse), l'autre stationnaire (solide ou liquide).

La technique repose sur trois étapes successives :

a.1. Désorption :

L'échantillon à analyser, de poids connu, est placé dans une nacelle en acier inoxydable qui est rapidement introduite dans le four de désorption placé en amont d'un dispositif concentrateur. A une température régulée, variant de l'ambiante à 300°C et à pression réduite, un gaz de balayage inerte déplace les équilibres vers des désorptions totales des produits à analyser. Ces produits se désorbent progressivement et sont entraînés par le gaz de balayage jusqu'au dispositif concentrateur (fig. 18).

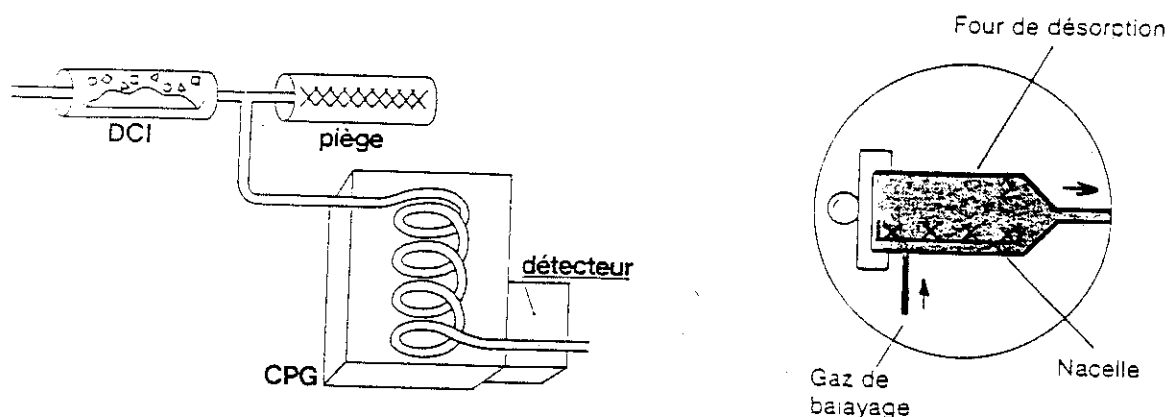


Fig.18: Dispositif de désorption et de concentration

a.2. Concentration :

Le piège concentrateur, garni d'un absorbant approprié (tamis moléculaire, tenax ...) est refroidi par circulation d'azote liquide, pour pouvoir retenir quantitativement, soit par adsorption, soit par condensation, tous les composés désorbés.

a.3. Introduction et séparation :

Après avoir arrêté le chauffage du four et le débit du gaz de balayage, le piège est mis sur le circuit d'alimentation des colonnes du chromatographe par l'intermédiaire de la vanne de commutation. Il est réchauffé très rapidement, ce qui entraîne la vaporisation instantanée des composés piégés qui vont être introduits en tête de colonne dans le chromatographe et enregistrés sous forme de pics ; de la surface du pic enregistrée on peut déduire la teneur en eau en se basant sur la masse de l'échantillon et de la courbe d'étalonnage du dosage de l'eau, rapporté à l'unité de masse.

Le gaz vecteur utilisé est de l'air comprimé purifié par passage sur un piège rempli de tamis moléculaire.

La désorption de l'eau d'un échantillon solide ne peut être quantitative et reproductible qu'après un certain contrôle, et une maîtrise simultanée des différents paramètres.

b. Conditions expérimentales

La colonne : tube en acier inoxydable.

Chromatographie :

- température du four	200°C
- température du bloc détecteur	200°C
- débit de gaz	25 ml/min
- intensité du filament	150 mA
- atténuation	X1

Platine D.C.I. :

- température de désorption	170°C
- température des vannes	170°C
- débit du gaz	25 ml/min
- température du piège	-20°C
- température de chauffage (en quelques secondes)	300°C

Le temps de piégeage a été fixé à 5 mn après de nombreux essais, car la plupart des composés sont piégés.

c. Difficultés rencontrées

Durant l'expérimentation, on a rencontré de nombreux problèmes :

- problèmes techniques :

- Des pannes dues au fonctionnement de l'électrovanne servant à l'ouverture et la fermeture du système de refroidissement du piège par circulation d'azote liquide ; après un certain nombre de manoeuvres d'ouverture et de fermeture, l'électrovanne reste collée à cause du givre, ce qui influe sur le système de commande de la D.C.I. et en particulier le temps et la température de chauffage du four et du piège, ce qui peut causer l'évaporation des produits de décomposition du polymère qui bouchent les conduites (colonnes) de la platine D.C.I.

- Problèmes de l'eau résiduelle :

Lors de l'introduction des échantillons dans le four, l'eau résiduelle se trouve en quantité trop grande devant la quantité d'eau existant dans l'arborescence d'eau.

Le volume occupé par l'arborescence est très faible devant le volume total de la matière de polyéthylène.

A cause de cela, on n'a pu doser que de l'eau dans le polyéthylène sans arborescences d'eau dans différentes conditions (voir partie discussion plus loin). Comme le dosage de l'eau dans les arborescences d'eau n'a pu être fait par cette méthode, on a été amené à chercher une méthode indirecte pour évaluer la teneur en eau des arborescences : pour cela, on a fait des mesures de pertes diélectriques.

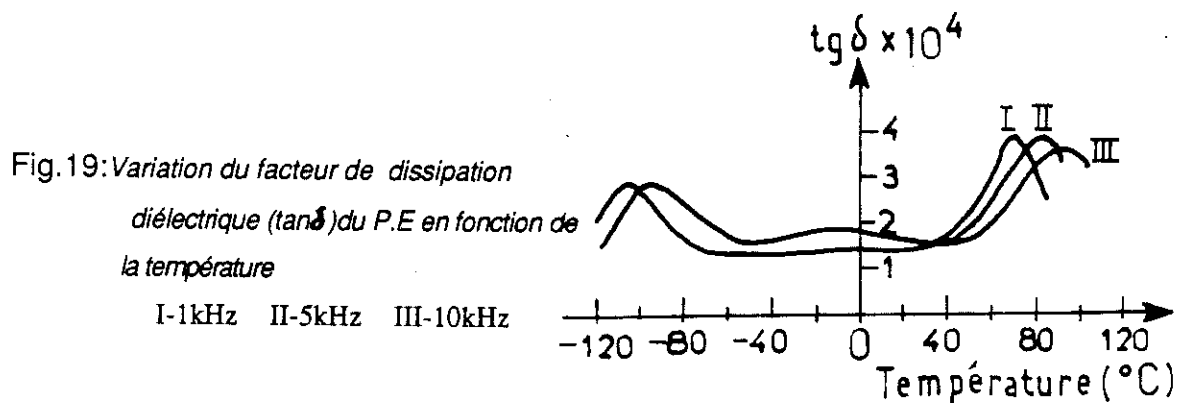
b.2.d. *Mesures des pertes diélectriques*

1. Introduction :

La permittivité ϵ_r et le facteur de dissipation électrique ($\tan \delta$) sont des paramètres électriques très importants pour la caractérisation des matériaux isolants. Ils interviennent également de manière déterminante dans le choix des matériaux isolants par les constructeurs des matériels électriques. L'angle de pertes ($\tan \delta$) du polyéthylène est très faible, de l'ordre de 10^{-4} aux fréquences usuelles d'emploi du matériau.

Il dépend de plusieurs facteurs : température, fréquence, impuretés.

A diverses fréquences et en fonction de la température, il y a plusieurs bandes d'absorptions : voir fig. 19 [96].



La présence d'arborescences d'eau dans le matériau isolant influe sur les propriétés diélectriques et en particulier sur le facteur de dissipation à cause de la présence d'eau.

Des mesures de $\tan\delta$ ont été faites par de nombreux auteurs [20, 96, 97, 98, 99] sur des câbles vieillis sous tension avec ou sans arborescences ou sur échantillons de câble. Ils trouvent que $\tan\delta$ augmente en présence d'eau.

A ma connaissance, il n'y a pas de mesures faites sur arborescences individuelles (sauf les mesures indirectes de variation de capacité dues à la croissance des arborescences [7]).

Nos mesures ont pour but de mettre en évidence l'existence de l'eau au sein du matériau en présence d'arborescences d'eau et de détecter des différences de concentration suivant les conditions de développement des arborescences.

2. Différentes méthodes de mesures :

On peut faire les mesures des pertes diélectriques et de capacité par de nombreux dispositifs parmi ceux disponibles au laboratoire :

- à haute tension alternative, on peut utiliser le pont de Scherring,
- à basse tension ≤ 50 V et dans un domaine de fréquences compris entre 10 et 100 kHz, on peut utiliser des ponts d'impédance du type "General Radio".

3. Dispositif utilisé et soins de manipulation :

On a utilisé le pont d'impédance General Radio type 1621, à cause de la grande précision et en particulier vers 1000 Hz.

Nos échantillons de PE de 500 μm de distance inter-électrode (on a réduit la distance inter-électrode pour avoir des capacités mesurable par le pont de mesures, l'ordre de grandeur de $c \approx 0,3$ pF) sont blindés par de la laque d'argent puis recouverts par du papier d'aluminium (fig. 20.a) pour réduire l'effet des capacités parasites et s'affranchir de la conduction superficielle du matériau.

Ensuite, l'échantillon est placé dans une cellule de mesures en plexiglass (fig. 20.b)

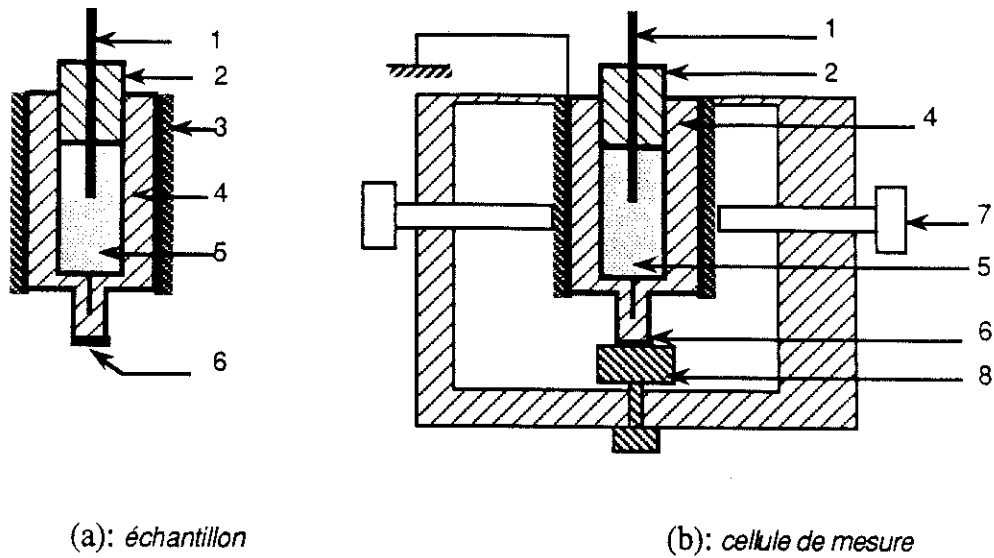


Fig.20: cellule de mesure des pertes diélectriques .

- 1- électrode en platine
- 2- feuille d'aluminium
- 3- polyéthylène
- 4- solution saline
- 5- laque d'argent
- 6- bouchon en silicone
- 7- vis de fixation en nylon
- 8- électrode

b.2.e.Mesure de la dégradation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

1. Introduction :

Dans la caractérisation et les mesures de l'endommagement interne du polyéthylène dû à une modification chimique ou à une dégradation accidentelle et dans la recherche des relations entre structure et propriétés, la connaissance de paramètres structuraux tels que l'oxydation et celles des différents composés chimiques apparus est d'un intérêt fondamental, pour mieux préciser la qualité du matériau et bien comprendre les phénomènes.

2. But des mesures :

Evaluer l'endommagement interne du polyéthylène et en particulier l'oxydation dans les zones contenant des arborescences d'eau et comparer le niveau d'oxydation selon les conditions expérimentales de production des arborescences d'eau.

- De nombreux auteurs [9, 99, 100, 101, 102] ont tenté de mettre en évidence une oxydation du polyéthylène dans la zone d'arborescence d'eau par infrarouge en utilisant la méthode classique. Les résultats sont peu sûrs du fait du nombre réduit de sites oxydés (diamètre du faisceau d'infrarouge grand par rapport aux sites d'oxydation possibles).

- Les améliorations apportées sur les appareils d'I.R. par les programmes de traitements mathématiques par transformée de Fourier n'ont pas donné de résultats déterminants dans ce domaine [102].

D'autres progrès sont attendus grâce à l'adjonction d'un microscope optique (pour pouvoir localiser la zone dégradée) ; des études ont déjà été publiées [103, 104, 107].

Nous ne disposons pas d'un tel matériel, mais le laboratoire ayant l'intention d'en acquérir un, nous avons bénéficié de la possibilité de faire faire des mesures par les différents constructeurs d'appareils qui ont été consultés.

Ainsi, nous avons fourni aux Sociétés NICOLET, DIGILAB, PERKIN ELMER, des coupes d'échantillons contenant des arborescences d'eau obtenues dans différentes conditions et des spectres nous ont été fournis.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

PREMIERE PHASE DU DEVELOPPEMENT DES ARBORESCENCES D'EAU

AMORCAGE ou INCUBATION

PLAN

- I** Introduction
- II** Effet de la température de manipulation sur le temps de retard à l'amorçage(t_r)
- III** Effets de traitements préliminaires de recuit sur le temps de retard (t_r)
 - a. Effet général du recuit sur les polymères
 - a.1. Conditions de recuit
 - a.2. Effet d'un recuit effectué sous air atmosphérique
 - a.3. Conclusion
 - b.1. Effet d'un recuit effectué sous azote
 - b.2. Comparaisons
- IV** Effet de la trempe sur le temps de retard à l'apparition d'arborescences d'eau
 - a. Préparation des éprouvettes
 - b. Résultats
 - c. Comparaisons avec les résultats sur éprouvettes non trempées

V Discussion

a.introduction

b.influence des traitements thermiques

b.1.influence du recuit

b.1.a.rappels concernant le traitement de recuit

b.1.b.effets possibles de recuit au niveau de l'interface

b.2.influence de la trempe

b.2.a.rappels concernant la trempe

b.2.b.effets possibles de la trempe au niveau de l'interface

b.3.mesures des modifications morphologiques par calorimétrie

differentielle

c.influence de la temperature de l'expérience

c.1.rôle de la température

d.conclusion

I INTRODUCTION

L'étude bibliographique de l'effet de température sur la dégradation des isolations de câbles de transport d'énergie électrique montre des résultats qui semblent contradictoires. La grande diversité des paramètres à étudier, les différentes conditions de manipulations et méthodes de mesures sont vraisemblablement responsables de cette situation.

Dans la présente étude, nous nous efforçons de caractériser et d'expliquer l'effet de la température et de quelques traitements thermiques préliminaires sur les différentes phases du développement d'une arborescence d'eau, sur des modèles de laboratoire dits à aiguille d'eau dans des conditions bien définies et sur un nombre d'éprouvettes suffisamment grand pour une étude statistique.

La phase d'incubation ou d'amorçage d'arborescences d'eau dans les câbles de transport d'énergie électrique peut avoir une durée allant jusqu'à des années ; sur modèle de laboratoire, dans des conditions qui favorisent l'amorçage, elle peut durer de quelques minutes à des centaines d'heures.

Le temps de retard à l'amorçage est un paramètre important dont la méconnaissance est à l'origine de diverses interprétations du phénomène de développement des arborescences d'eau.

Nous lui avons consacré une partie de notre étude, mettant en évidence un effet sensible de la température et des traitements thermiques subis par le matériau.

Notre travail comporte ensuite une étude de la propagation des arborescences avec examen du rôle joué par la température de manipulation et par divers traitements thermiques préliminaires.

L'étude de la propagation ne se borne pas à la détermination de la cinétique, mais comporte un examen de la dégradation interne de l'arborescence - par des méthodes optiques, électriques et spectroscopiques - dont les résultats, en fonction de la température, permettront de donner une interprétation de l'effet de la température sur la phase ultime du développement des arborescences, à savoir le claquage.

AMORCAGE

PREMIERE PHASE DU DEVELOPPEMENT DES ARBORESCENCES D'EAU

AMORCAGE ou INCUBATION

I INTRODUCTION

Des études faites sur modèles de laboratoires à aiguille d'eau en géométrie pointe-plan sur du polyéthylène basse densité PE 24 [11,83, stagiaires internes] ont montré que des éprouvettes "identiques" placées sous même champ électrique intense présentent des temps de retard à l'apparition d'arborescences d'eau allant de quelques heures à des centaines d'heures.

L'absence de prise en compte de ce résultat lors d'études de propagation influence fortement la dispersion des points de mesures et les traitements statistiques des résultats, ce qui peut conduire à des interprétations erronées.

Pour étudier la propagation lorsque le temps de retard n'est pas négligeable (cas du PE 24), on peut chercher à éliminer son influence sur la dispersion des points de mesures : les premières tentatives d'élimination du temps de retard à l'amorçage ont été faites par Jantzen [83]. Sa méthode consistait à faire un décalage dans le temps des courbes vers l'origine (fig. 1) en partant de l'idée que les arborescences doivent avoir la même vitesse de croissance, quel que soit le temps de retard. En fait, nos observations faites sur le même matériau et dans les mêmes conditions ont montré que les arborescences qui présentaient un certain temps de retard à l'apparition, ne possédaient pas la même vitesse que celles sans temps de retard ou à faible temps de retard (fig. 2) de sorte que, même si on fait un décalage pour éliminer le temps de retard, on retrouve la même dispersion des points de mesures ou même une dispersion plus importante.

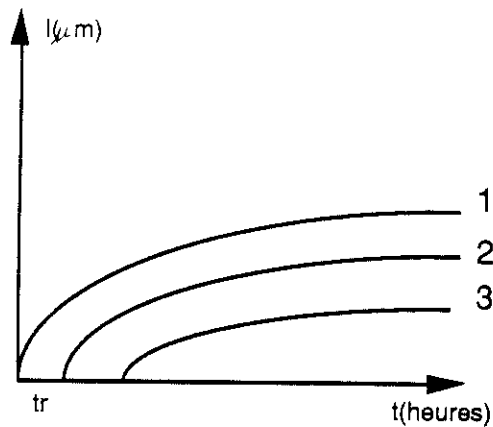
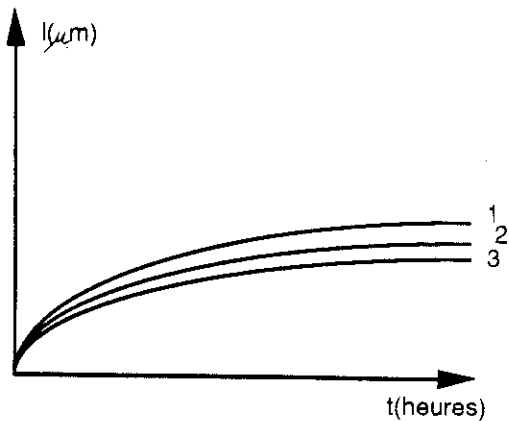


Fig.1

a_Courbes de propagations individuelles avec un certain temps de retard à l'apparition



b_Courbes individuelles traduites pour éliminer le temps de retard à l'apparition

D'après les observations de JANTZEN

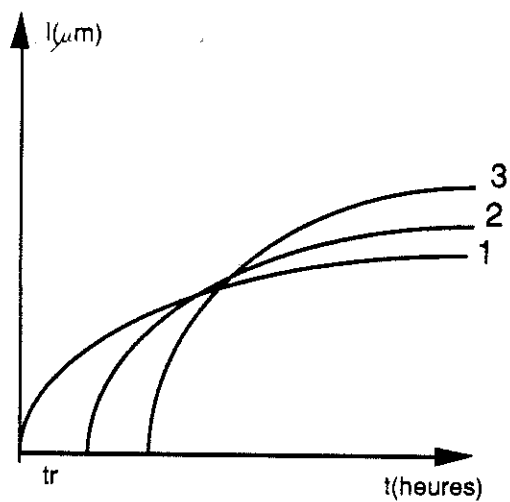
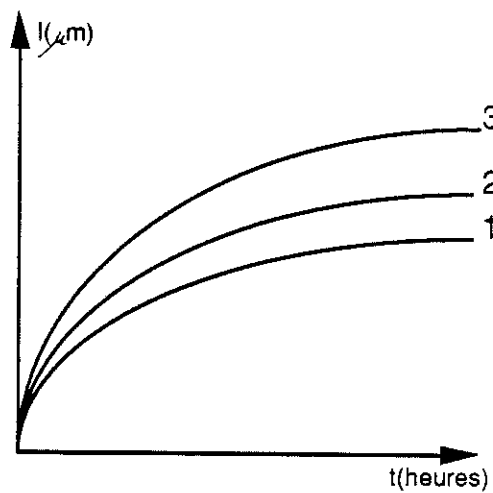


Fig.2

a_Courbes de propagations individuelles avec un certain temps de retard à l'apparition



b_Courbes individuelles traduites pour éliminer le temps de retard.

Nos observations

Il est vraisemblable que, sous tension, durant la période d'apparition des arborescences, le matériau subi des modifications locales qui influent la cinétique de propagation des arborescences par rapport à celles qui se développent sans temps de retard à l'amorçage. Nous chercherons à comprendre l'origine de ce phénomène par la suite.

Ces observations nous ont poussé à examiner de plus près les paramètres qui peuvent influencer le temps de retard à l'apparition d'arborescences d'eau. Au cours de nos observations, nous avons déterminé les temps de retard à l'apparition des arborescences d'abord sur dix éprouvettes "identiques" puis, du fait de la dispersion observée, sur vingt autres "identiques".

Les résultats sont présentés sur les tableaux I, 1, 2, 3.

N.B. Le temps présenté sur le tableau est celui des premières visualisations de l'arborescence par la microscopie optique.

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_r (temps de retard)	6 h	6 h	-	24 h	24 h	-	114 h	241 h	41 h	-

1er lot de dix échantillons

Tableau I.1.

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_r (temps de retard)	114 h	19 h	-	-	233 h	41 h	41 h	-	-	41 h

2ème lot de dix échantillons

Tableau I.2.

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_r (temps de retard)	19	41	-	41	-	-	114	114	-	-

3ème lot de dix échantillons

Tableau I.3.

Tableaux I 1, 2, 3 : *temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau à température ambiante*

NB : Les tirets du tableau signifient que le temps de retard est supérieur à la valeur maximale mesurée ($t > 400$ heures).

Sur ces tableaux, on voit que le temps d'apparition d'arborescences d'eau est très dispersé : 40 % des éprouvettes ne contiennent pas d'arborescences d'eau après 400 heures sous tension, durée moyenne d'une manipulation. Après 40 heures de mise sous tension, 40 % des éprouvettes contiennent des arborescences ; environ 70 % des éprouvettes qui auront des arborescences à la fin de l'expérience en contiennent déjà.

L'existence de ce temps de retard à l'amorçage qui peut-être très grand et semble être tout à fait aléatoire pose plusieurs questions :

Comment déterminer une cinétique de croissance correspondant à des conditions expérimentales bien définies avec une telle dispersion des temps de retard et compte-tenu de l'influence de la durée du retard sur la cinétique de propagation ? Et comment peut-on définir une loi de propagation avec une telle dispersion ? Quels sont les facteurs qui influencent le temps de retard ? Quelles propriétés de l'interface eau/matériau et du matériau lui-même font-elles que des arborescences peuvent apparaître immédiatement ou être retardées au point de ne pas apparaître ? Comment la température influence-t-elle sur le temps d'apparition ?

Afin de tenter de répondre à ces questions, nous avons examiné l'influence de la température et de quelques traitements thermiques préliminaires sur ce phénomène.

II EFFET DE LA TEMPERATURE DE MANIPULATION SUR LE TEMPS DE RETARD A L'AMORCAGE

Les premières expériences ont été faites sur des éprouvettes n'ayant subi aucun traitement thermique après le moulage. Avant la mise sous tension, elles ont cependant été placées dans l'enceinte thermostatique à 65°C, température choisie pour les mesures, pendant 24 heures, afin d'assurer un équilibre thermique au moment de la mise sous tension.

Dès la première mesure, on constate que 90 % des éprouvettes contiennent des arborescences à 1 h 30 mn. Dix pour cent contenaient une arborescence à la deuxième mesure, vers 7 heures (Voir tableau II).

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t _r (heures)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	7.

Tableau II *expérience à 65°C, sans aucun traitement*

Ces premiers résultats montrent de manière très nette que la température a un effet remarquable sur le temps de retard à l'amorçage des arborescences d'eau : le temps de retard (t_r) est fortement diminué et la dispersion a quasiment disparu.

Dès maintenant, nous devons donc nous demander par quels mécanismes la température agit pour aboutir à cet effet. Nous examinons ci-dessous les différentes actions de la température qui nous semblent plausibles.

1° Elle peut agir par une modification de la structure morphologique interne du matériau d'une façon générale, et en particulier, sur une certaine profondeur dans la zone d'interface qui présente une structure différente de celle en volume ; cela peut être expliqué par le fait qu'une certaine zone de polymère subit une recristallisation en contact avec la pointe métallique lors de la fabrication des éprouvettes, phénomène connu sous le nom d'effet de peau, (photo I-1).

Une augmentation de température de l'ambiante à 65°C abaisse le taux de cristallinité mesuré par D.S.C (en général, pour le PEBD, il passe de 60 % à 40 % si la température croît de 20 à 65°C [36] ,ce qui entraîne une augmentation de la part de la zone amorphe. De plus, cette augmentation de température produit une dilatation du matériau avec augmentation du volume spécifique d'une façon générale [36] et en particulier à la pointe de l'aiguille et au niveau de la peau.

2° Le séjour à 65°C facilite la mouillabilité du polyéthylène en contact avec la solution saline en agissant sur l'état de surface (fig.1-3). Sous l'action de la température, les défauts existant à la surface de la pointe vont changer de dimensions, ce qui favorise la pénétration de l'eau pour remplir le défaut qui était occupé par du gaz. On rappelle que les défauts sont des sites d'amplification du champ électrique, et peuvent être les sites d'apparition d'arborescence d'eau.

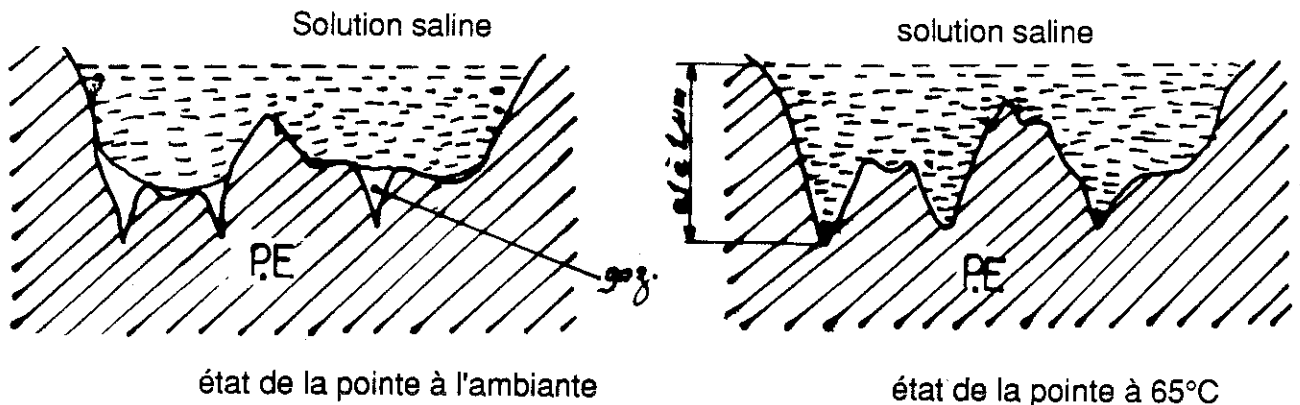


Fig.1-3: Schéma de l'état de la pointe à l'ambiante et à 65°C.

Cela nous pousse à dire que si le défaut a une dimension faible (de l'ordre du micron), l'eau ne peut pas avoir de contact avec le polymère, de sorte qu'il ne devrait pas y avoir formation d'arborescence (d'eau ou électrique). Nous avons fait une expérience à température ambiante en créant des bulles de 3 à 6 μm à la pointe : on constate effectivement qu'il n'y a pas d'arborescences après 400 heures de mise sous tension. L'effet de la température sur la mouillabilité par action sur la géométrie du défaut nous semble donc réaliste.

3° L'augmentation de température favorise la diffusion de l'eau par une loi de la forme $D = D_0 \exp (- W/kT)$.

4° La température influe sur la création d'autres microcavités (défauts) au sein du matériau et en particulier dans la zone de peau. Comme nous l'avons déjà cité dans le chapitre de l'étude bibliographique, à température ambiante le PEBD renferme 10^4 à 10^5 microcavités/ mm^3 et ce nombre augmente avec l'élévation de la température [8, 52, 55, 57, 66]. La taille et le nombre des microcavités augmentent avec le volume spécifique .

La morphologie de la zone d'interface nous semblant jouer un rôle privilégié, nous avons décidé de la modifier au moyen de traitements thermiques (recuit, trempe). Nous allons examiner l'effet de ces traitements sur le temps de retard à l'amorçage et comparer les résultats à ceux obtenus ci-dessus lorsque nous avons fait varier la température de manipulation.



Photo I- 1: Coupe (au microtome) de $60\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur avec arborescence de $70\text{ }\mu\text{m}$ de longueur à la pointe faite à température ambiante montrant quelques zones dues à la recristallisation en contact avec l'aiguille métallique lors de la mise en forme des éprouvettes.
 La 1ère zone possède une profondeur de $40\text{ à }50\text{ }\mu\text{m}$.
 La 2ème zone s'étale aux environs de $150\text{ à }170\text{ }\mu\text{m}$
 La 3ème peut avoir une structure proche du reste de l'échantillon.
 (G=240)

III **EFFET DES TRAITEMENTS PRELIMINAIRES DE RECUIT SUR LE TEMPS DE RETARD**

a. **EFFET GENERAL DU RECUIT SUR LES POLYMERES**

Le recuit permet au polymère de relaxer en partie ou en totalité les contraintes internes apparaissant lors de la mise en forme des éprouvettes (moulage) [130].

Il permet la fusion de quelques entités de faible cristallinité et les recristallisent d'une façon plus homogène pendant un temps très long, ce qui rend le matériau plus isotrope, et fait améliorer ses propriétés mécaniques.

a.1. Conditions de recuit

Les échantillons sortant du moule sont placés dans l'étuve thermostatique afin de faire les traitements thermiques désirés.

Le programme de recuit (température, temps) (fig.I-4) a été choisi de manière à produire une modification morphologique du matériau notable sans trop modifier la valeur du rayon de courbure de l'empreinte. Cette dernière a été mise en évidence par des mesures de calorimétrie différentielle (voir détail par la suite).

Malgré ce choix, on observe, dans la plupart des cas, des déformations de l'empreinte de la pointe nécessitant l'élimination de certaines éprouvettes.

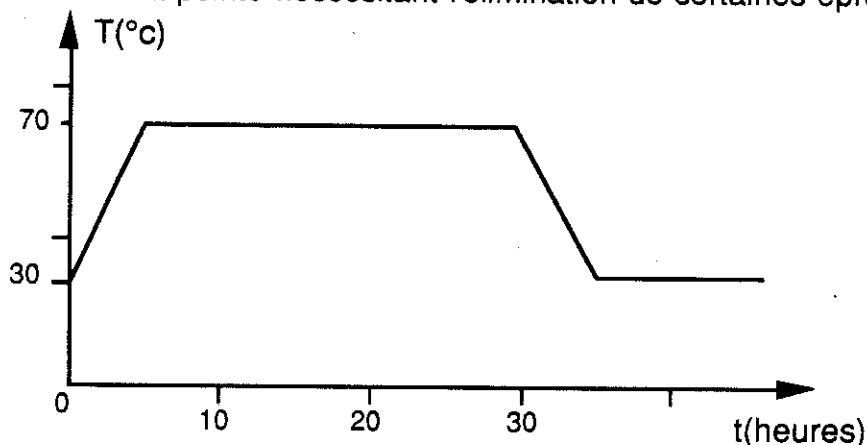


Fig. I-4: Programme de montée et de descente en température de recuit

a.2. Effet d'un recuit effectué à l'air

Les échantillons ont subi un recuit de 24 heures à 70°C sous air atmosphérique, les 2 premières arborescences sont apparues vers 4 heures de mise sous tension ; aux environs de 7 heures, il n'y avait pas d'autres arborescences que celles qui avaient déjà poussé, à 10 heures 100 % des éprouvettes contenaient des arborescences.

Les résultats de l'expérience sont présentés sur le tableau III.

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t _r (heures)	4	10	10	4	10	10	10	10	10	10

Tableau III: *échantillons recuits 24 heures à 70°C à l'air
sans aucun traitement préalable. Expérience
faite à température ambiante.*

a.3. Conclusions

Nous constatons que le traitement de recuit a abaissé le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau comparé à celui obtenu sans aucun traitement ; (tableaux I 1, 2, 3) ; en plus, il y a une réduction significative de la dispersion des temps de retard à l'amorçage ce qui est en accord avec ce que l'on peut attendre, sachant que le recuit rend le matériau plus homogène.

b.1. Effet d'un recuit effectué sous azote

Des résultats précédents on peut se demander si cet effet est purement un effet de recuit ou si d'autres paramètres interviennent comme, par exemple, l'atmosphère dans laquelle s'effectue le recuit.

Il a déjà été mentionné par C. MEYER et al.[94] que l'oxygène joue un rôle important dans l'amorçage et la propagation des arborescences d'eau : les auteurs ont trouvé qu'à un temps donné le pourcentage des échantillons qui contenaient les arborescences faites sous oxygène est plus important que pour celles faites sous azote. L'atmosphère ambiante contient différents gaz tels que (O_2 , CO_2 ...) qui pourraient avoir une influence sur le développement des arborescences, en causant des actions chimiques, physiques ...

Pour réduire l'effet des gaz de l'atmosphère ambiante lors du recuit sur nos échantillons, nous avons choisi de faire un dégazage sous vide primaire de deux heures afin de pouvoir chasser l'air atmosphérique de l'enceinte, et en même temps éliminer une partie des gaz dissous dans le polymère lors du moulage ; ce temps nous semble être très insuffisant pour extraire les produits polymériques de bas poids moléculaire, ou créer des modifications au sein du matériau.

Le gaz atmosphérique a été remplacé par de l'azote, le choix de la pureté a été fait de telle sorte qu'il contienne suffisamment peu d'oxygène, (Azote "U").

Le temps de recuit a été choisi de telle sorte que le gaz puisse diffuser dans le polyéthylène. Celui-ci dépend du coefficient de diffusion des gaz dans le matériau, et du temps que peut mettre le gaz pour diffuser à travers les micropores, qui peut être fonction de la température.

Ce temps de 24 heures de recuit est suffisant pour qu'on ait une permutation de gaz : en effet, le temps et le coefficient de diffusion des différents gaz dans le polyéthylène à température ambiante est représenté dans le tableau suivant [132, 2, 133] et l'on voit que 24 heures de recuit sont suffisantes pour avoir une permutation de gaz (pour l'azote, il ne fallait que 8 heures).

gaz	He	D ₂	A	CO ₂	CO	N ₂	SF ₆
D (10 ⁻⁷ cm ² /s)	84,69	8,28	6,25	5,5	5,54	5,16	0,32
Solubilité	0,006	0,038	0,051	0,225	0,032	0,02	0,088
t (heures)	0.5	5	6h40	7 h 45'	7.5	8	130

Tableau IV temps de diffusion des gaz dans le PE

$t = L^2/6D$ [133] Le temps où la solubilité est maximale
 L : épaisseur d'une membrane de P.E (L = 3 mm)

Les résultats de la manipulation destinée à examiner l'effet de l'atmosphère de recuit sur le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau sont donnés dans le tableau V

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_r (heures)	3	3	3	6	3	3	3	3	6	3

tableau V : expérience à température ambiante, 2 heures de dégazage à 30°C, 24 heures de recuit sous N2 "U" à 70°C.

b.2. Comparaison

On constate de nouveau un abaissement du temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau comparé à celui de l'expérience du tableau III où le recuit a été fait sous atmosphère ambiante : a priori, on peut dire que l'atmosphère de recuit influe sur le temps de retard à l'apparition, car on a remplacé les gaz atmosphériques dissous dans le PE par un gaz inerte (azote U), voir tableau III et IV.

On est parti au début de l'idée que l'oxygène et les phénomènes d'oxydation pouvaient jouer un rôle lors du recuit de 24 heures à 70°C en présence de gaz atmosphérique et on pouvait s'attendre à ce que l'oxygène favorise l'amorçage des arborescences d'eau : en fait, on observe plutôt l'inverse.

Une autre idée : les modifications de structure interne sur matériau et en particulier dans la zone d'interface qui se font lors du recuit pourraient dépendre de la nature des différents gaz en contact. Ceci nous semble être peu probable, et nous n'avons pas trouvé ce phénomène rapporté dans la littérature.

En réalité, la différence observée entre un recuit sous azote et sous atmosphère ambiante, concernant le temps de retard, est relativement faible comparée à l'effet du recuit lui-même (voir tableau I 1, 2, 3 ; tableau III et tableau V): il est donc probable que ce sont plutôt les modifications de matériau imputables au recuit lui-même, qui sont à l'origine du phénomène observé (et, en particulier celles qui interviennent au niveau de l'interface).

En fait, le recuit peut agir sur l'état de surface et en particulier au niveau des défauts d'interface, de même il peut modifier la morphologie interne sur une certaine épaisseur de la zone d'interface.

D'ailleurs, un examen un peu plus approfondi de l'extrémité de l'empreinte d'eau révèle, sur certaines éprouvettes, des microfissures, défauts qui n'apparaissent pas en l'absence de recuit.

Pour examiner l'effet des modifications de morphologie et de structure interne du matériau isolant sur le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau, une autre façon de créer des modifications de morphologie et de structure interne, et en particulier au niveau de la surface, consiste à faire des traitements thermiques de trempe.

IV *EFFET DE LA TREMPE SUR LE TEMPS DE RETARD A L'APPARITION D'ARBORESCENCES D'EAU*

a. Préparation des éprouvettes

Une fois les échantillons moulés par injection dans les mêmes conditions que précédemment, et dès leur sortie du moule, ils subissent une trempe dans un bac d'eau glacée (0°C) ou d'azote liquide à (77°K) ; pendant cette opération, nous avons maintenu les éprouvettes par une pince de façon à ne pas laisser le liquide pénétrer dans le réservoir.

Ces traitements de trempe ont pour effet de conférer au polymère une certaine "structure interne" différente de celle des matériaux non trempés.

Une première modification à l'échelle macroscopique est observée sur la transparence des échantillons selon les différents traitements ; les éprouvettes trempées dans de l'azote liquide présentent, à l'oeil nu, une meilleure transparence que celles trempées dans de l'eau glacée, ce qui peut être expliqué par la taille des sphérolites, plus petite dans le cas de la trempe à basse température ; en revanche, on n'observe pas de différence macroscopique entre les éprouvettes trempées dans de l'eau glacée et celle trempées sous air à température ambiante (c'est-à-dire celles qui n'ont subi aucun traitement thermique).

Par ailleurs, des différences de structures internes entre matériaux trempés et non trempés ont été mises en évidence par calorimétrie différentielle (voir plus loin pages 83,84).

b. Résultats :

Les deux séries d'expériences (trempe dans de l'eau glacée et dans l'azote liquide) ont été faite à température ambiante ; les résultats sont présentés dans le tableau VI et VII :

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t _r (heures)	49	96	96	49	49	96	96	96	96	96

Tableau VI. *Echantillons trempés dans de l'eau glacée.*

Jusqu'à 40 heures de mise sous tension, aucune arborescence n'est apparue sur nos échantillons ; 9 heures après, 30 % des éprouvettes contenaient des arborescences visibles au microscope optique d'une dizaine de microns de longueur ; après 88 heures sous tension, aucune autre éprouvette ne contenait d'arborescences, vers 96 heures 100 % des éprouvettes contenaient des arborescences d'une longueur voisine de celles qui avaient pris naissance en premier (elles ont rattrapé leur retard).

Pour les éprouvettes trempées dans de l'azote liquide, le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau est très important ; les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t _r (heures)	189	189	189	270	189	189	270	189	189	189

Tableau VIII. *Temps de retard des éprouvettes trempées dans de l'azote liquide.*

A 170 heures de mise sous tension, aucune arborescence n'a pris naissance ; vers 189 heures, 80 % des éprouvettes contiennent des arborescences visibles d'une dizaine de micron de longueur, les autres éprouvettes n'ont poussé qu'après 270 heures sous tension ; à 250 heures, elles n'avaient pas poussé ; à 270 heures, elles avaient atteint une cinquantaine de microns.

c. Comparaison avec les résultats sur éprouvettes non trempées

Nous constatons que les trempes dans des liquides à basse température (tels que l'azote liquide et l'eau glacée) entraînent l'existence d'un temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau, relativement long, mais assez bien défini : malgré ce grand temps de retard, la dispersion est très réduite, comparée à celle que l'on observe quand on ne fait aucun traitement thermique, c'est-à-dire, dans notre cas, pour une trempé à l'air à température ambiante.

Selon la température de trempé, nous représentons nos résultats par une droite de la forme $Y = aX + b$ avec une pente négative visualisant l'effet de la trempé.

NB : *Chaque carré représente une série de points et non un seul point .*

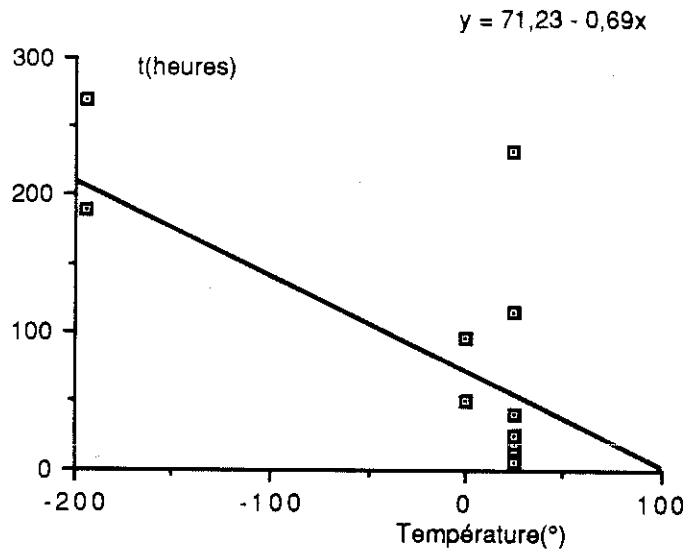


Fig. 1-5: Effet de la température de trempe sur le temps de retard à l'amorçage

VI DISCUSSION

a. INTRODUCTION

L'étude expérimentale concernant l'influence de la température sur le temps de retard à l'amorçage a montré que :

- sans aucun traitement thermique, le temps de retard à l'amorçage lors des expériences faites à l'ambiante est aléatoire (très dispersé de quelques heures à plus de 400 heures, la durée d'une manipulation).
- sans traitement thermique le temps de retard à l'amorçage pour les manipulations faites à 65°C est relativement très faible (de l'ordre d'une heure) et très peu dispersé.

Par ailleurs, si on fait quelques traitements thermiques, on trouve :

- avec un recuit préalable et une expérience à l'ambiante, le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau est relativement faible (mais plus grand qu'à 65°C) et peu dispersé.

- avec une trempe préalable et une expérience à l'ambiante, le temps de retard est grand (il dépend de la température de trempe) et il reste peu dispersé.

De ces résultats marquants, on peut faire sortir deux remarques :

1. On constate qu'il y a deux façons d'agir sur le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau : faire des traitements thermiques ou faire varier la température de l'expérience.

Pour expliquer l'effet de la température de l'expérience (ce qui est l'objet de notre étude), on est a priori tenté de chercher d'abord dans le domaine des modifications morphologiques induites par les traitements thermiques, mais on ne peut pas négliger le fait que lorsque l'expérience de croissance des arborescences est faite à 65°C,

- a. Le matériau a une morphologie différente
- b. La température de la solution saline en contact avec le polymère doit intervenir.

2. Le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau concerne a priori l'interface liquide/polymère c'est à dire une zone comprenant

- a. Les défauts locaux qui sont à l'origine de la pénétration de l'eau dans le matériau (zones d'amplification du champ, zone de microfissures).
- b. Les modifications du polymère d'une façon générale et en particulier sur une certaine profondeur (la zone de la peau).

Notre discussion sera donc menée de la façon suivante :

- On examinera d'abord les causes possibles de l'action des traitements thermiques sur le temps de retard (dans ce cas, nous travaillons à température ambiante sur un matériau modifié par les traitements thermiques).

- On regarde ensuite l'influence du fait que l'expérience soit faite à 65°C et qui comporte des modifications du même type que celles causées par le recuit mais aussi des modifications morphologiques du matériau propres à la température de l'expérience en même temps que celles causées par le contact du polymère avec la solution saline dans l'eau.

b. *INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES*

Il est bien connu, que les traitements thermiques (variations de température au sein du matériau thermoplastique) peuvent influencer la structure morphologique interne du matériau. L'augmentation de température du matériau peut conférer au matériau une structure morphologique amorphe. De même, une diminution de température au-dessous de celle de transition vitreuse donne au matériau une structure vitreuse cassante et transparente.

b.1. INFLUENCE DU RECUIT

b.1.a. Rappels concernant le traitement de recuit

Le recuit permet au polymère de relaxer en partie ou en totalité les contraintes internes apparues lors de la mise en forme ; il peut causer la fusion des petites entités cristallines et de quelques produits polymériques de bas poids moléculaire (apparition d'un 2ème pic de fusion du thermogramme correspondant à la température de recuit fig.I-7,I-8); par la suite il les fait recristalliser pendant un temps très long, ce qui réduit le nombre de centre de nucléation, et augmente le volume des sphérolites.

Le recuit, par son action, améliore les propriétés mécaniques du matériau en lui conférant une structure plus isotrope, on s'attend à ce que le matériau recuit résiste mieux à la formation des arborescences d'eau (temps de retard très long), en réalité, les résultats des tableaux III et V montrent un abaissement du temps de retard.

Nous constatons que ce ne sont pas les modifications de structure interne qui déterminent l'abaissement du temps de retard à l'apparition observé après un recuit, mais plutôt les modifications au niveau de l'interface.

b.1.b.Effets possibles du recuit au niveau de l'interface

L'augmentation de température lors du recuit facilite les mouvements des chaînes moléculaires et fait fondre certaines entités cristallines ainsi que les bouts de chaînes situés à proximité des défauts préexistants au niveau de la pointe lors de la mise en forme des éprouvettes. Lors de la recristallisation, il se peut que ces dernières fassent changer les dimensions du défaut en se repliant sur elles-mêmes et créent aussi d'autres défauts à la pointe (phénomène observé sur du polyacéthylène [134], ce qui faciliterait par la suite la pénétration de l'eau dans les défauts.

Ce mécanisme nous semble être plausible pour expliquer l'effet du recuit sur l'abaissement du temps de retard.

b.2.INFLUENCE DE LA TREMPE

b.2.a.Rappels concernant la trempe

La trempe, c'est le refroidissement le plus rapide possible du matériau ; la trempe agit sur la taille des sphérolites. Un polymère fondu trempé à une température inférieure à sa température de transition vitreuse peut rester complètement amorphe, et la trempe sera accompagnée de la formation d'un nombre considérable de centres de nucléation mais non de sphérolites. Selon la température de la trempe (temps de refroidissement du matériau) on confère au matériau une certaine structure morphologique interne caractérisée par différentes tailles des sphérolites et différents nombres de centres de nucléation [118, 116, 122].

On s'attend à ce que le matériau ait une structure moins résistante à la formation des arborescences d'eau car la trempe peut créer des microfissures (qui devraient induire un faibles temps de retard), en réalité, on trouve des temps de retard relativement longs (tableaux VI et VII).

Nous constatons, comme pour le recuit, que les modifications de structure interne causées par la trempe n'ont pas d'effet en elles-mêmes sur le temps de retard et qu'il faut chercher une explication au niveau de l'interface.

b.2.b.Effets possibles de la trempe au niveau de l'interface

La trempe peut figer les chaînes moléculaires, et on s'attend à ce qu'elle crée des microfissures au niveau de l'interface et des défauts préexistants à l'empreinte de la pointe, par le fait que le matériau subit un rétrécissement brusque pendant un temps très court.

Ce fait a été confirmé par les observations optiques sur les expériences suivantes : des échantillons trempés dans de l'azote liquide et d'autres non trempés, après remplissage avec de la solution saline, ils ont été placés dans l'étuve à 65°C sans application du champ électrique. On note dans le cas des échantillons trempés il y a apparition des microfissures qui sont pas observés sur les échantillons non trempés, la température et l'eau ont fait révéler ces dernières qui sont causées par la trempe; avec l'application du champ électrique, les arborescences apparaissent en ayant des tailles plus importantes.

Cette expérience a mis en évidence l'existence de microfissures causées par la trempe, et la possibilité de pénétration de l'eau dans ces dernières, ce qui nous aide à postuler une première hypothèse, que les défauts existant au niveau de la pointe lors de la fabrication des éprouvettes peuvent avoir des dimensions relativement faibles (voir la dispersion des temps de retard dans le cas des expériences sans aucun traitement, tableaux I 1, 2, 3) et par la suite à température ambiante l'eau ne peut pas y pénétrer facilement.

On peut supposer qu'il y a d'autres modifications au niveau de l'interface que les microfissures observées ci-dessus ; Il est possible que , lors de la trempe les gaz dissous dans le polyéthylène , en s'échappant , modifient l'état d'interface en créant une zone de structure différente qui peut être encore plus défavorable au contact eau/polymère et qui empêche la pénétration de l'eau dans les défauts et les microcavités ainsi que les microfissures causées par la trempe. Cela expliquerait pourquoi il faut un temps de retard très important pour que l'eau puisse occuper les défauts sous l'action du champ. Ces hypothèses pourraient expliquer le mécanisme rendant le temps de retard relativement grand. On voit ainsi que l'état de surface joue un rôle majeur sur le temps d'amorçage.

b.3. Mesures des modifications morphologiques par calorimétrie différentielle

Sur nos échantillons, nous avons mis en évidence les modifications de structure interne du matériau par des études faites par calorimétrie différentielle.

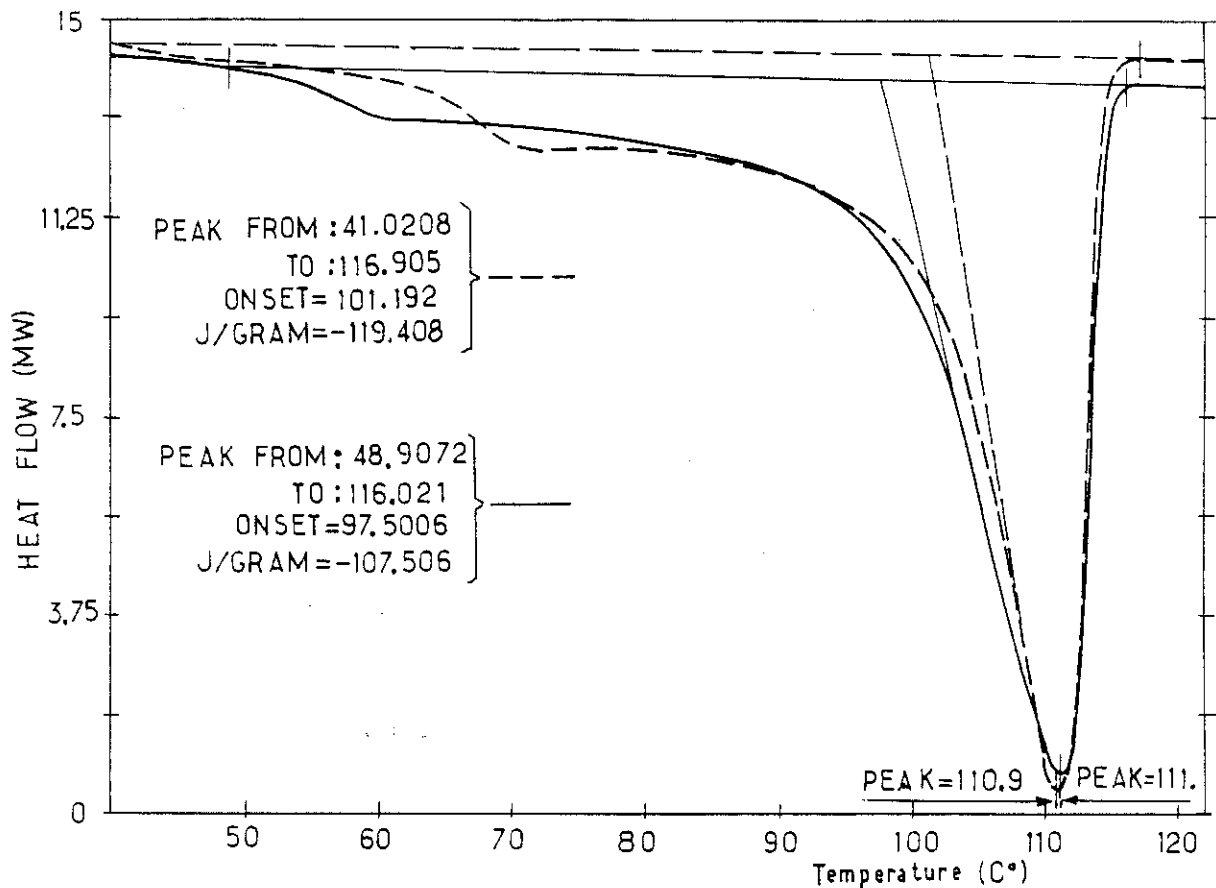


Fig. I-7 : Courbes de fusion du polyéthylène faites par calorimétrie différentielle

— sans traitement thermique

.....recuit à 70°C pendant 24 heures.

Le pic situé à 111°C correspond à la fusion du produit, on le retrouve dans tous les cas des traitements thermiques envisagés : le polymère absorbe une quantité d'énergie très importante et le taux de la phase amorphe augmente avec l'énergie absorbée par le polymère (fig. I-7).

- Vers 70°C on retrouve le pic de recuit qui correspond à la fusion de petites entités cristallines ; la largeur et l'amplitude du pic dépendent de la température. Sur nos échantillons on ne voit pas de différence significative entre 24 heures à 70°C et 1000 heures à 65°C (fig. I-7, I-8).
- Le pic situé à 54°C se déplace selon les traitements thermiques vers les hautes températures pour des recuits faits à 70°C et vers les basses températures dans le cas de la trempe dans de l'eau glacée ou de l'azote liquide (fig. I-7, I-8).

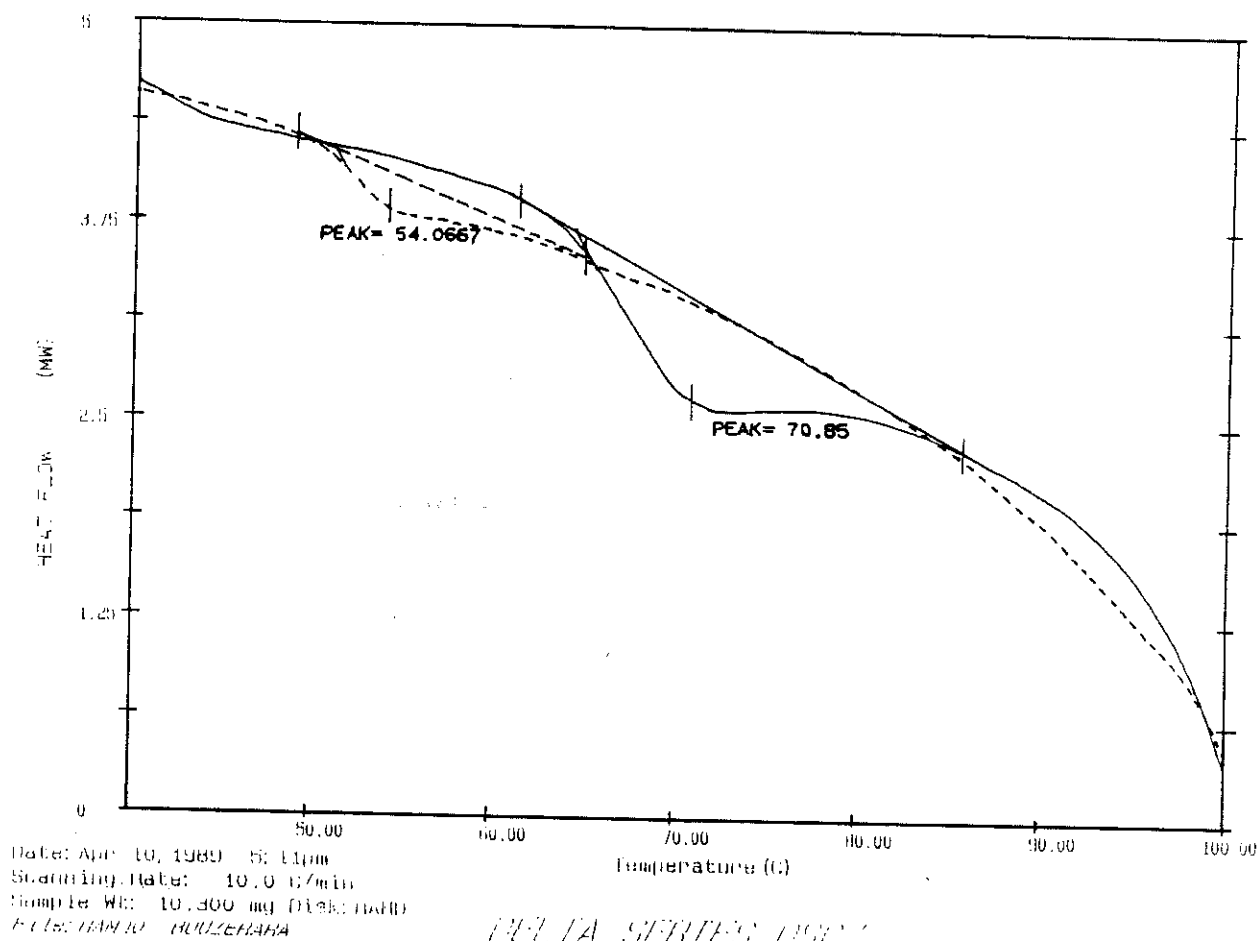


fig. I-8 : Pics secondaires

_____recuit 24 h à 70°C

.....sans traitement.

c. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE L'EXPERIENCE

On a vu que la température influe sur le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau. Nous cherchons à expliquer l'abaissement spectaculaire du temps de retard avec l'augmentation de température (dans le cas d'un abaissement de température par rapport à l'ambiante, on ne peut pas avoir d'information sur le temps de retard, car les arborescences sont très peu visibles).

On a vu (page67) qu'il était logique de chercher d'abord une explication de l'effet de température dans les modifications de structure morphologique interne de nature comparable à celle du recuit induit par le séjour du polymère à 65°C. Même si ce facteur joue un rôle, il y a d'autres facteurs importants :

1. Le temps de retard à 65°C est nettement plus petit que celui à l'ambiante avec un recuit.
2. La température joue certainement un rôle propre.

c.1. Rôle de la température

En plus de l'action propre du recuit (cf page70) les modifications au niveau de l'interface, se font en présence de la solution de chlorure de sodium dans l'eau portée à 65°C, en même temps le matériau abaisse son taux de cristallinité et se dilate (augmentation du volume spécifique) ce qui favorise la pénétration de l'eau dans les défauts préexistants et dans l'interface. Il en résulte des modifications de structure morphologique interne qui favorisent la création d'autres défauts et font changer les dimensions des défauts existants à la pointe, et favorisent la pénétration de l'eau au sein de ces derniers. De même, la température peut agir sur l'état de surface et augmenter la mouillabilité (un bon contact entre l'eau et polymère).

L'augmentation de température peut aussi favoriser l'action d'autres phénomènes (dégradation chimique et électrochimique, modification de morphologie interne) sur le temps de retard agissant simultanément avec celles déjà citées (création des défauts et augmentation de leur taille, pénétration de l'eau, mouillabilité, ...).

VI. CONCLUSION

Nous concluons que l'augmentation de température abaisse le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau (ce qui a été observé sur les manipulations faites à 65°C, ou celles faites à l'ambiante et qui ont subi les traitements de recuit). En revanche, l'abaissement de température augmente le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau (ce qui a été observé sur les manipulations faites à l'ambiante sans aucun traitement préliminaire, ou après les différentes trempes dans de l'eau glacée et dans l'azote liquide).

L'action de la température sur le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau dépend essentiellement des modifications physiques apparues au niveau de l'interface eau/polymère (sur les défauts au niveau d'interface) et non des modifications de structure morphologique interne du matériau causée par les traitements thermiques.

PROPAGATION

DEUXIEME PHASE DE DEVELOPPEMENT DES ARBORESCENCES D'EAU

PROPAGATION

PLAN

- I** Introduction
- II** Méthodes de présentation des résultats de longueur d'arborescences avec le temps
 - a. Présentation par des points bruts
 - b. Présentation par une courbe
- III** Effets de quelques traitements préliminaires sur la propagation
 - a. Traitements préliminaires
 - 1. Effets du temps de dégazage sur la propagation
 - 2. Effets de la température de dégazage sur la propagation
 - 3. Effets du dégazage supplémentaire
 - b. Conclusion
 - c. Choix des conditions de manipulations

IV Effets de la température sur la propagation

a. Introduction

- 1. Comparaison**
- 2. Conclusion**

b. Effets de la température avec d'autres conditions

1. Effets des traitements préliminaires

1.a. Sans aucun traitement

1.b. Avec un faible dégazage

1.c. Avec un dégazage très long

2. Effets de la structure interne du polymère

2.a. Effet de la température sur des échantillons moulés par compression

2.b. Effet de la température sur des échantillons reticulés

c. Conclusion

V Effet du temps de recuit sur la propagation

a. A faible temps de dégazage

b. A temps de dégazage long

c. Effet d'un recuit supplémentaire sous atmosphère ambiante

VI Conclusion

VII DISCUSSION

a. Rappel des principaux résultats

b. Mécanismes de développement des arborescences d'eau

b.1. introduction

b.2. modèle de propagation

b.3. arguments en faveur du modèle proposé

b.4. discussion du modèle proposé

b.5. effet des traitements thermiques

5.a. effet de la trempe

5.b. effet du dégazage

5.c. effet du recuit

5.d. effet de la température

d.1. abaissement de température

d.2. augmentation de la température

d.2.a. avant l'application de la tension

a.1. mesure de la teneur en eau

a.2. mesure des pertes diélectriques

a.2.a. mesures à l'ambiante

a.2.b. mesures à 65 °C

d.2.b. après l'application de la tension

6. conclusion

DEUXIEME PHASE DE DEVELOPPEMENT DES ARBORESCENCES D'EAU

PROPAGATION

I INTRODUCTION

Comme déjà vu au chapitre I page 8, l'arborescence d'eau peut franchir trois phases, de la phase d'amorçage ou d'incubation à celle de perforation de l'isolation (claquage) en passant par une phase de très longue durée, celle de la propagation qui permet l'expérimentation la plus accessible (sur modèles de laboratoire comme sur câbles industriels ou miniatures).

Les travaux des chercheurs dans ce domaine consistent à mesurer la longueur d'arborescences par visualisation microscopique (dimensions de la zone dégradée) à différentes valeurs du temps, à observer l'évolution de la dégradation en fonction du temps (structure interne de la zone arborescente) par microscopie optique et électronique ou avec d'autres méthodes d'études (marquage des ions, mesure de la densité des microcavités, teneur en eau, traitement avec de la rhodamine ou du bleu de méthylène, taux d'oxydation par I.R. ...).

Nos études de la cinétique de croissance des arborescences consistent à faire des mesures de longueur d'arborescences d'eau à différentes valeurs du temps par microscopie optique. En même temps, nous évaluons le taux de dégradation du matériau dans la zone d'arborescences par différents moyens.

II METHODES DE PRESENTATION DES RESULTATS DE MESURE DE LONGUEUR D'ARBORESCENCES AVEC LE TEMPS :

a. Présentation par des points bruts

Les résultats de mesure de la longueur en fonction du temps $L = f(t)$ peuvent être présentés sous forme de points bruts pour chaque éprouvette seule (cinétique de croissance individuelle) (fig. II.1.a), ou sous forme collective sur un grand nombre d'éprouvettes (fig. II.1.b).

b. Présentation par une courbe

De nombreuses études ont été faites pour tenter de représenter la cinétique de croissance par différentes lois mathématiques telles que :

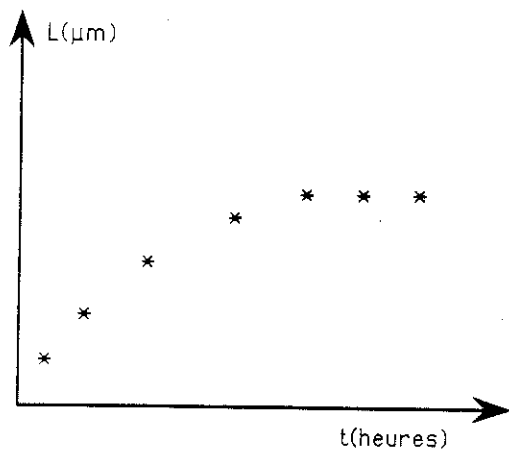
$L = at + b$, $L = a \log t + b$; $L = a(1 - e^{-t/b})$, $L = a E^2 t$, $L = ae^{-b/t}$ et enfin $L = at^b$; a et b sont des paramètres indépendants du temps.

Nos résultats de mesures de propagation d'arborescences d'eau semblent être le mieux représentés par la loi $L = at^b$ avec ($b < 1$) et ceci sur la totalité de la phase de propagation (si on se limite à la phase initiale de la propagation, la loi n'est pas suivie).

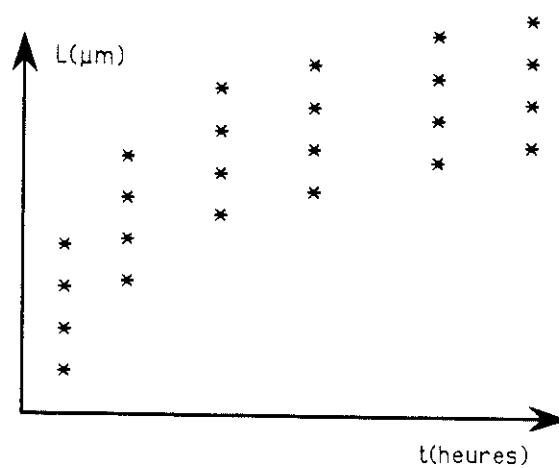
La représentation de la cinétique de propagation par les lois mathématiques peut se faire :

- sur éprouvette individuelle (en suivant la propagation de l'arborescence dans chacune des éprouvettes séparément, dès son apparition jusqu'à quelques centaines d'heures) (fig. II.2.a).
- sur un grand nombre d'éprouvettes identiques de façon à obtenir une courbe moyenne, selon différents traitements mathématiques (fig. II.2 b, c, d).

Dans notre étude, nous avons choisi de présenter nos résultats par une courbe moyenne. Mais nous avons présenté aussi des points de mesure bruts pour mettre en évidence la dispersion des longueurs mesurées (fig. II.2 b, c, d).

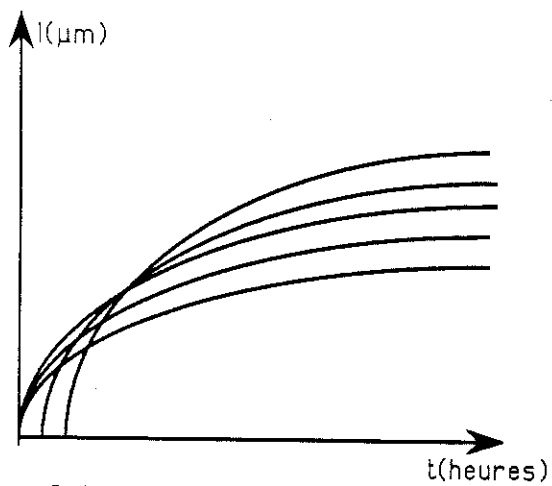


a: Cinétique de croissance individuelle

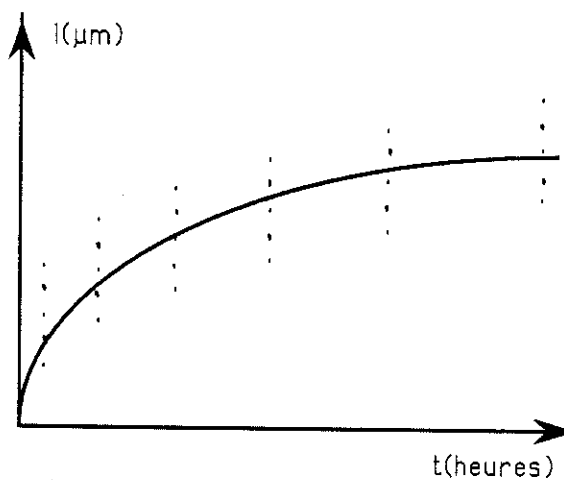


b: Cinétique de croissance collective.

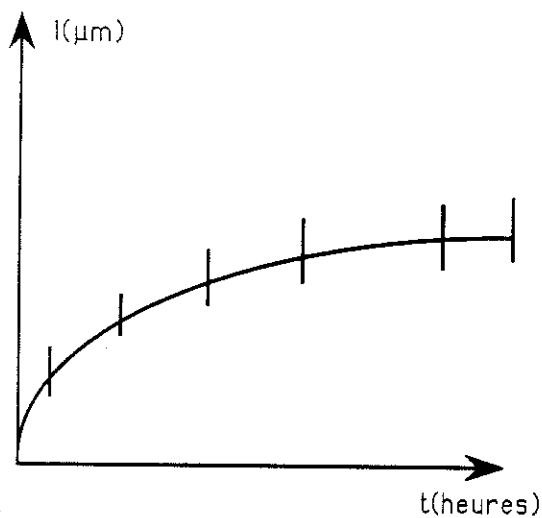
Fig.II-1 Cinétiques de croissance individuelle et collective à partir des points de mesure bruts.



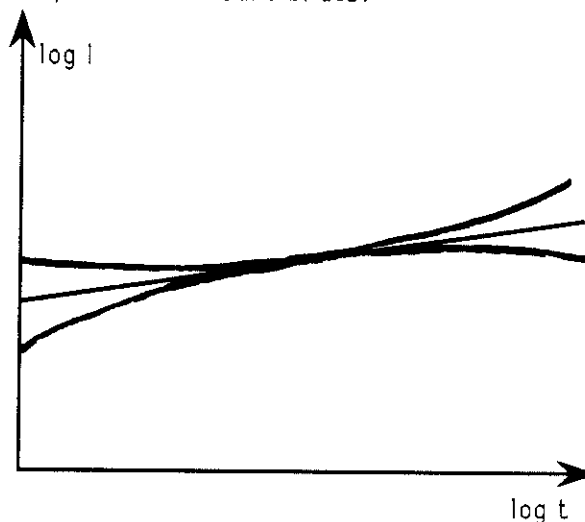
a-individuelle



b-collective moyennée avec les points de mesure bruts.



c-collective moyennée avec les barres d'erreurs(études statistiques)



d-log.log.avec une zone de confiance.

Fig.II-2 présentation par une loi

III EFFETS DE QUELQUES TRAITEMENTS PRELIMINAIRES SUR LA PROPAGATION

On a vu dans le chapitre précédent que le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau des échantillons qui n'ont subi aucun traitement préliminaire est aléatoire (dispersion relativement importante), ce qui produit une grande dispersion des longueurs mesurées et empêche généralement de représenter les résultats par des lois mathématiques suffisamment bien définies, de sorte qu'on ne peut pas faire des études comparatives entre différents résultats (fig. II.3 points 1).

De même, il a été démontré au chapitre précédent que le recuit abaisse le temps de retard à l'apparition des arborescences d'eau et réduit sa dispersion. On s'attend à ce que le recuit influe aussi sur la cinétique de propagation, ce qui nous a poussé à voir de plus près son effet.

Si nous faisons des expériences sur des échantillons qui n'ont subi aucun traitement préliminaire, nous trouvons que l'arborescence peut suivre des zones d'orientation, des zones de contraintes mécaniques et des zones de plus faible densité et peut avoir ainsi des formes irrégulières (photos 1 et 2).

Si nous effectuons au préalable un recuit (par exemple 24 h à 70°C sous atmosphère ambiante) nous constatons que les arborescences ont une forme régulière (photo 3) et que leurs dimensions présentent une faible dispersion comparée à celles sans aucun traitement préliminaire (fig II.3. courbe 2).

La faible dispersion des longueurs mesurées dans ces conditions permet de mieux définir les cinétiques de propagation et il est donc préférable de faire les études sur des échantillons qui ont subi un recuit.

Une question importante concerne le choix de l'environnement du recuit. En effet, des expériences faites par Raharimalala [11] ont montré que l'environnement de recuit avait une influence sur la vitesse de propagation des arborescences d'eau et que les arborescences poussaient plus rapidement si le recuit avait été fait à l'air ambiant.

Selon l'auteur, ce résultat pourrait être expliqué par une oxydation du matériau qui favoriserait la propagation des arborescences. D'ailleurs des expériences faites en absence d'oxygène [94, 92] ont montré que la propagation des arborescences était plus lente.

Ces résultats nous amènent à chercher à éliminer l'oxygène pendant notre traitement de recuit, ce qui implique un dégazage préalable du matériau.

a. Traitements préliminaires

Le recuit fait fondre les entités cristallines de faible taille et les fait recristalliser pendant un temps très long ce qui réorganise le matériau.

On vient de voir que l'existence d'oxygène dans l'atmosphère de recuit influe sur la vitesse de propagation des arborescences d'eau et c'est la première raison que nous avons de faire un dégazage préalable à un recuit. Une autre raison de faire ces traitements préliminaires est l'action que pourraient avoir, lors du recuit, les gaz de l'atmosphère ambiante et ceux dissous dans la structure du matériau lors de la mise en forme sur la structure du matériau. Cette action possible pourrait avoir une influence sur la vitesse de propagation.

Pour éliminer l'effet de quelques gaz dissous et de l'oxygène lors du recuit, nous faisons un dégazage préliminaire et nous donnons, à titre d'exemple, les résultats concernant le recuit précédé d'un dégazage dans les mêmes conditions que celles déjà définies pour l'étude de l'amorçage (pages 71-73), pour un dégazage de 2 heures à 30°C qui nous semble être suffisant pour extraire une partie de ces gaz et ne pas causer une modification au niveau de la structure du matériau ; le dégazage est suivi d'un recuit de 24 heures à 70°C sous azote "U" (fig II.4. courbe 2).

On constate que la dispersion est relativement faible comparée à celle sans dégazage suivi d'un recuit sous atmosphère ambiante. Cette réduction de la dispersion peut être due au dégazage lui-même ou à l'atmosphère de recuit.

Dans ce qui suit, nous essayons d'analyser le rôle joué par chacun de ces paramètres.

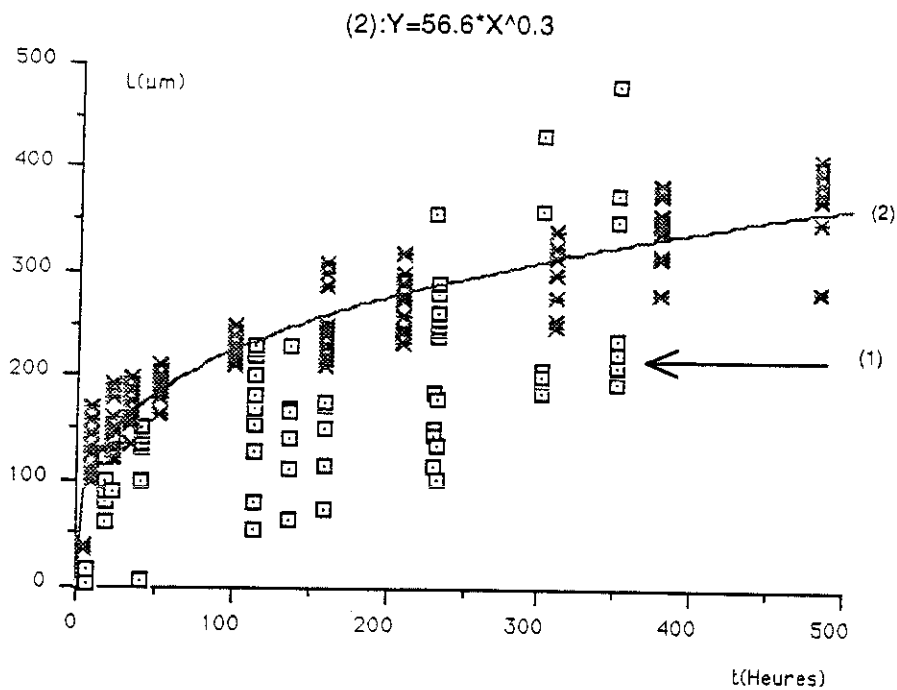


Fig.II-3: Cinétiques de propagation à température ambiante

1-Sans aucun traitement préliminaire

2-24 heures de dégazage à l'air à 70°C(sans dégazage préalable)

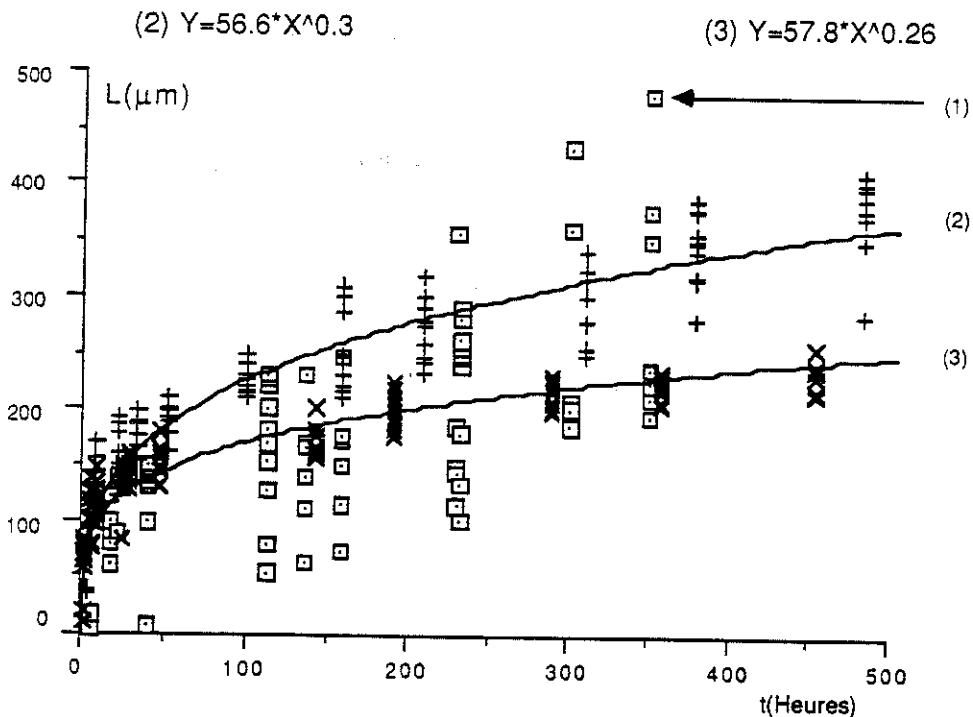


Fig.II-4: Cinétique de propagation à température ambiante

1- Sans aucun traitement préliminaire

2- Sans dégazage? 24 heures de recuit sous atmosphère ambiante

3- 2 heures de dégazage à 30°C, 24 heures de recuit sous azote à 70°C

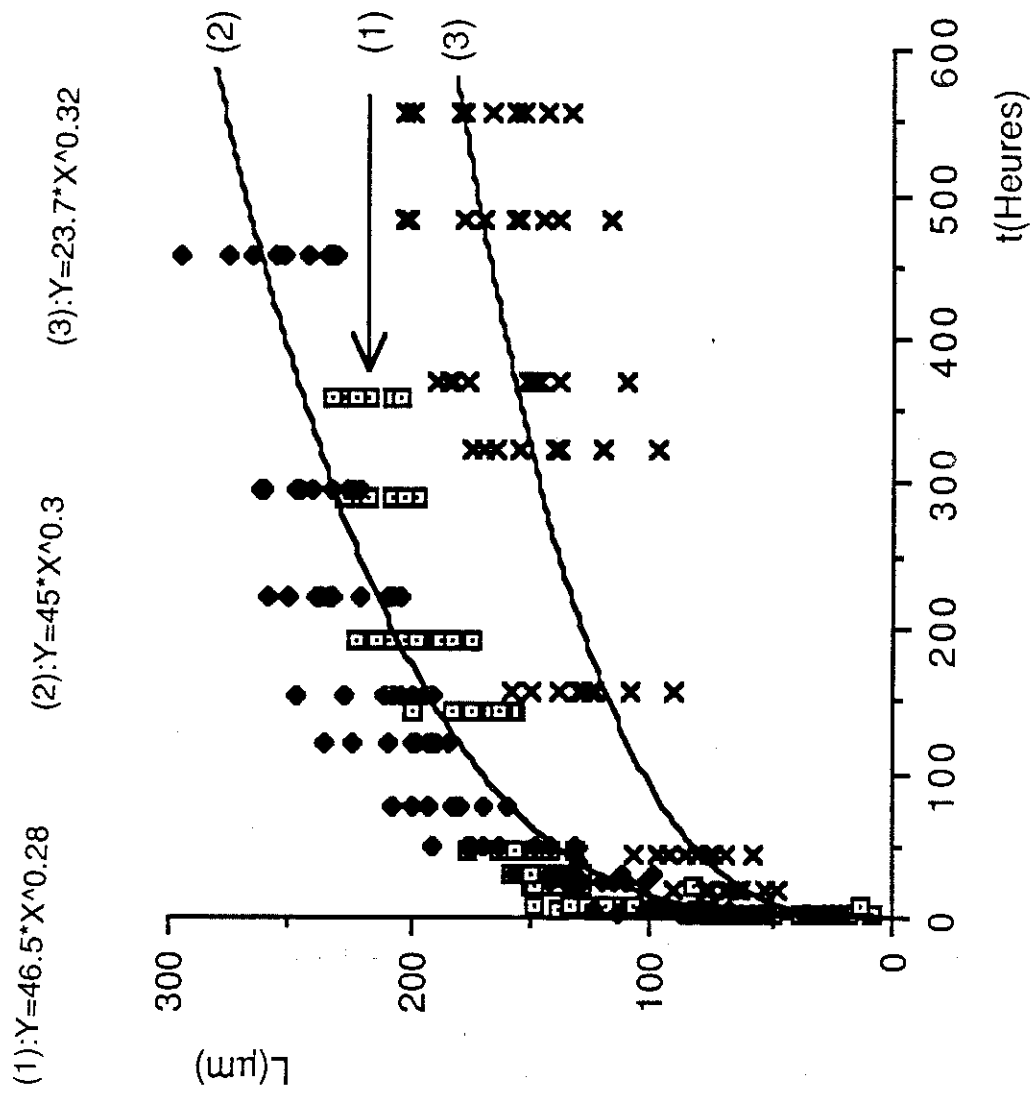


Fig II-5: Cinétiques de propagation des arborescences d'eau faites à température ambiante

1- 24 heures de dégazage à 30°C.
 2- 48 heures de dégazage à 30°C.
 3- 192 heures de dégazage à 30°C.
 (après dégazage toutes les éprouvettes ont subi un recuit de 24 heures sous azote à 70°C).



Photo 1

*Arborescence à l'ambiante sans
aucun traitement préliminaire
après 263 heures sous tension.
grossissement (G=130)*

Photo 2

*Arborescence d'eau dans un P.E.
à structure orientée: après 144 heures
sous tension; (G=135).*



Photo 3

*Arborescence à l'ambiante sur
échantillons sans dégazage et recuit
pendant 24 heures sous atmosphère
ambiante après 250 heures de mise
sous tension (G=130)*



1. EFFETS DU TEMPS DE DEGAZAGE SUR LA PROPAGATION

Pour pouvoir choisir les conditions optimales de manipulation, en premier lieu, nous faisons varier le temps de dégazage en maintenant fixes le temps et la température de recuit ainsi que son atmosphère (sous azote "U"); nos résultats sont représentés par des courbes de la forme $L = at^b$ (fig. II.5) pour 24, 48 et 192 heures de dégazage. On constate que quel que soit le temps de dégazage, le coefficient de la loi reste sensiblement constant

$b = 0,3 \pm 0,06$ (tableau II.1), en revanche le coefficient (a) (que nous appelons vitesse de propagation car le coefficient b est constant) est fonction du temps de dégazage.

A des faibles temps de dégazage (jusqu'à 48 heures) on constate sensiblement le même effet du temps de dégazage sur la vitesse de propagation, par contre un dégazage très long abaisse la vitesse de propagation de 2 fois (46 à 23) (fig. II.6).

temps de dégazage	0 h	2 h	24 h	48 h	192 h
coefficient					
a	56.6	57.3	45.5	45	23.7
b	0.3	0.26	0.28	0.3	0.32

$$b_{\text{moy}} = 0,29 \pm 0,06$$

Tableau II.1: *Dépendance des coefficients a et b de la loi $L = at^b$ en fonction du temps de dégazage (avec le temps et la température de recuit fixes).*

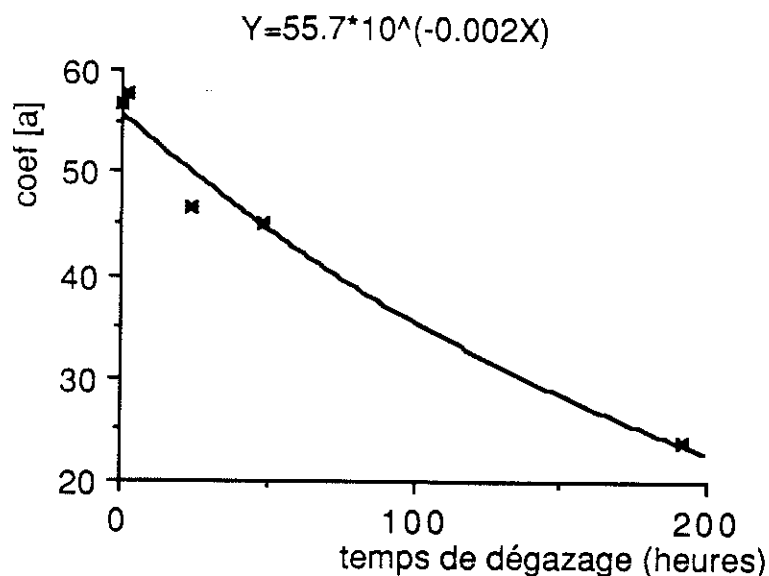


Fig. II.6:. Coefficient (a) ou vitesse de propagation en fonction du temps de dégazage.

2. EFFET DE LA TEMPERATURE DE DEGAZAGE SUR LA CINETIQUE DE CROISSANCE

Le temps de dégazage ayant une influence sur la vitesse de propagation des arborescences, il est possible que ce soient les gaz dissous dans le polymère qui interviennent ; pour extraire une plus grande partie de ces gaz, nous faisons un dégazage sous vide primaire à 70°C suivi d'un recuit sous azote à 70°C. Les résultats sont présentés sur la fig. II.7.

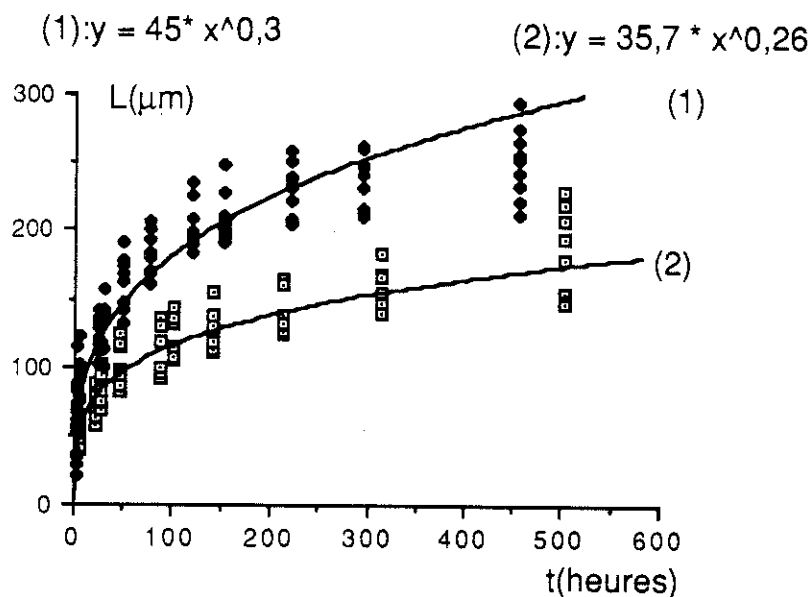


Fig. II.7. Cinétique de propagation des arborescences à température ambiante.

1. 48 h de dégazage à 30°C, 24 h de recuit sous azote à 70°C.
2. 48 h de dégazage à 70°C, 24 h de recuit sous azote à 70°C

Si on maintient $b = 0,3$ a calculé = 30 pour la courbe 2.

Des courbes de croissance ci-dessus, on constate un nouvel abaissement de la cinétique de croissance qui peut être dû, soit à la température de dégazage, soit au recuit supplémentaire sous vide pendant le dégazage. Nous cherchons à séparer les deux effets.

3. EFFET DU DEGAZAGE SUPPLEMENTAIRE

Il se pourrait que l'azote "U" contienne certains gaz existant dans l'atmosphère ambiante tels que (CO_2 , CO , O_2 , ...) et que ces gaz puissent avoir un effet sur la vitesse de propagation : afin d'éliminer l'effet de ces gaz et extraire une partie suffisante de gaz dissous dans la structure du matériau, nous faisons un dégazage de 48 heures à 30°C suivi d'un recuit de 24 heures à 70°C sous vide sans arrêter le pompage. Les modifications de structure interne se font sous vide (en l'absence des gaz), les résultats sont présentés sur la fig. II.8.

On constate d'abord un abaissement de la vitesse de propagation par rapport à celle obtenue avec 48 heures de dégazage à 30°C et 24 h de recuit sous azote (fig. II.7. courbe 1), résultat en faveur d'une interprétation par l'influence de gaz dissous. D'ailleurs, la vitesse de propagation est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec 192 h de dégazage (fig. II.5. courbe 5) et 48 h de dégazage à 70°C (fig. II.7. courbe 2).

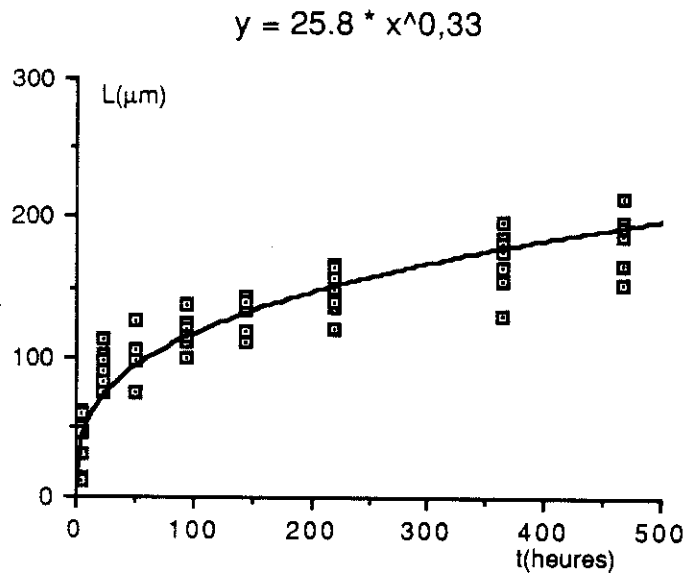


Fig. II.8:. Courbe de croissance $L = f(t)$ 48 h de dégazage à 70°C suivi d'un recuit de 24 h à 70°C avec dégazage.

b. Conclusion

Nous concluons que pour des temps de dégazage allant jusqu'à 48 heures, il n'y a pas d'effet significatif du temps de dégazage sur la vitesse de propagation des arborescences. pour des temps de dégazage très longs, il y a un abaissement de la vitesse de propagation d'un facteur 2.

Un faible temps de dégazage à température élevée a le même effet sur la vitesse de propagation qu'un dégazage très long à basse température.

L'environnement du recuit joue un rôle important sur la vitesse de propagation des arborescences d'eau, un recuit sous vide abaisse la cinétique de croissance des arborescences d'eau.

c. *Choix des conditions de manipulations*

De cette brève étude de l'effet du dégazage et de l'atmosphère du recuit, nous choisissons de faire par la suite nos expériences avec un dégazage de 48 heures à 30°C suivi d'un recuit de 24 heures à 70°C sous azote "U".

Ce choix du temps de dégazage se situe entre deux limites : il n'est pas trop faible pour pouvoir extraire une grande partie de gaz sans créer des modifications au sein du matériau, il n'est pas trop long car à des dégazages très longs, on pourrait extraire plus de matière (produits polymériques de bas poids moléculaire, c'est à dire de chaînes et les chaînes courtes) et modifier ainssi la structure du matériau.

IV EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LA PROPAGATION DES ARBORESCENCES

a. Introduction

Les contradictions existant dans la littérature à propos de l'influence de la température sur la propagation des arborescences d'eau étant, à notre avis, en grande partie imputables aux différentes conditions d'expérimentation et à la variété des paramètres d'étude et de mesure, nous nous sommes efforcés de travailler dans des conditions bien définies sur des échantillons bien choisis pour être identiques ou le plus voisins possibles.

Dans la présente étude, la caractérisation de l'effet de température sur la propagation des arborescences d'eau est faite à la fois à partir des cinétiques de croissances et à partir de l'évolution de la dégradation interne.

a.1. COMPARAISON

Les expériences se font sur échantillons dégazés pendant 48 heures à 30°C puis recuits 24 heures à 70°C sous azote "U"; pour trois températures stationnaires (0°C, 25 et 65°C). En ce qui concerne la cinétique de propagation, les résultats typiques que nous avons obtenus sont présentés par la figure II.9..

On constate que la température influe sur la vitesse de propagation des arborescences d'eau, la structure interne de l'arborescence, l'intensité de la dégradation et enfin la dispersion des points de mesures.

L'expérience faite à 0°C (fig. II.9. point 1) présente une cinétique de croissance qui semble être du même ordre de grandeur que celle faite à 25°C (fig. II.9. courbe 2) ; en fait, les résultats sont très différents : on s'aperçoit d'abord que les points mesurés présentent une dispersion relativement importante. Les arborescences ont une forme irrégulière. Elles sont transparentes en lumière transmise et restent difficilement observables au microscope jusqu'à ce qu'elles atteignent quelques dizaines de microns, ce qui révèle une dégradation moins importante qu'à température ambiante.

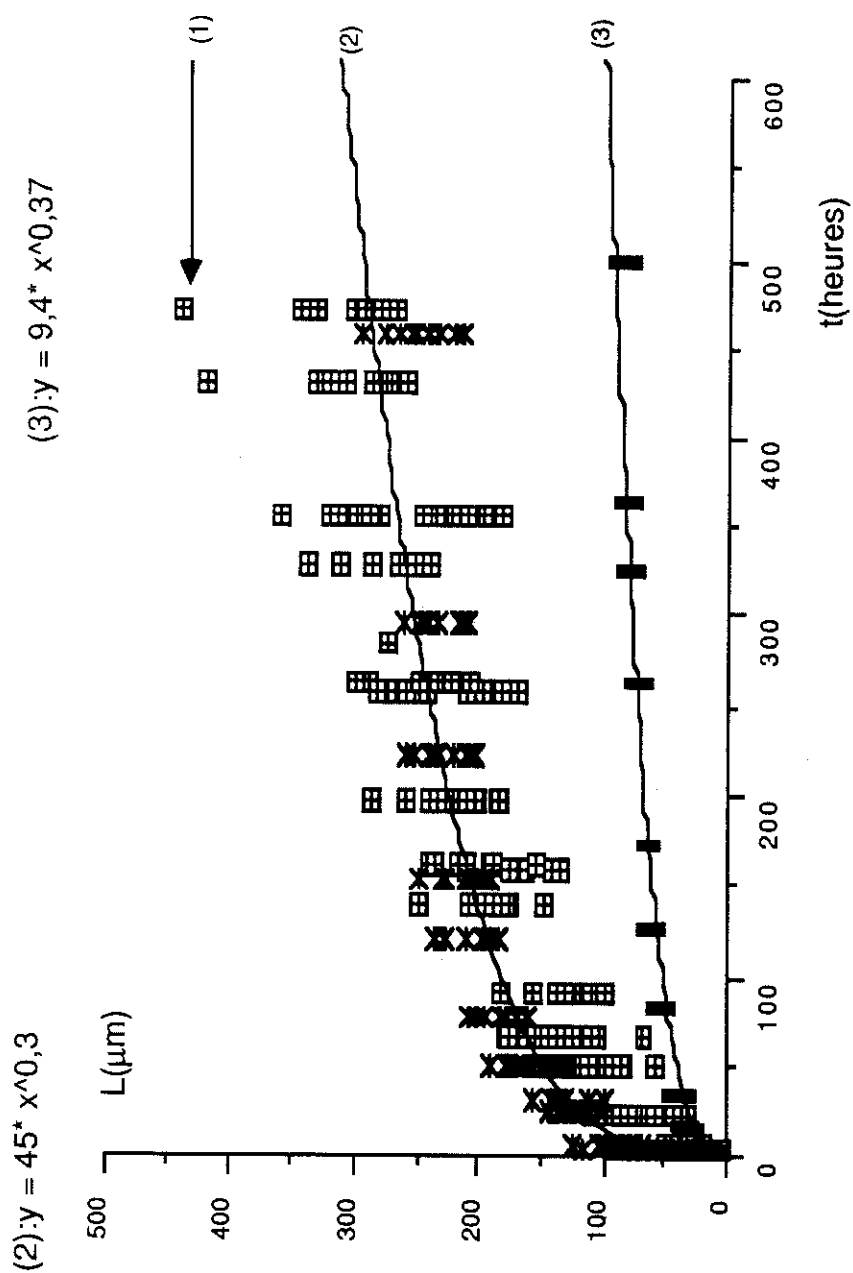


Fig.II-9: Cinétique de croissance des arborescences d'eau sur des échantillons dégazés 48 h à 30°C, puis recuits 24 h à 70°C.

- 1- croissance des arborescences à 0°C
- 2- croissance des arborescences à 25°C
- 3- croissance des arborescences à 65°C

Sur des microsections (coupes) de quelques dizaines de microns d'épaisseur teintées à la "rhodamine B" pour rendre l'arborescence visible, on aperçoit deux zones différentes, l'une proche de la pointe est visible au microscope optique même avant la teinture à la rhodamine et présente une dégradation semblable à celle observée dans des arborescences faites à 25°C, l'autre est transparente même en présence de la rhodamine, ce qui laisse supposer une très faible dégradation (photos 4,5 et 6).

Les expériences faites à 65°C présentent des cinétiques de croissance très lentes, de 4 à 5 fois plus faibles que pour celles faites à 25°C (fig. II.9.Courbe 3) et une dispersion nettement plus faible. Les arborescences ont une forme régulière avec une structure plus dense (plus sombre) en lumière transmise dès les premières heures de leur apparition.

Des coupes de quelques dizaines de microns d'épaisseur mettent en évidence quelques zones plus sombres qui nous semblent être des zones plus dégradées ; en présence de la rhodamine B ces zones deviennent plus nettes, photos (7, 8, 9 10, 11).

Les arborescences faites à 0°C et à 25°C disparaissent avec le temps de mise hors tension (les arborescences de moins de 50 μm de longueur disparaissent en une semaine ; d'autres de 50 à 100 μm disparaissent en un mois, pour les longueurs d'arborescences au-dessus de 100 μm elles ont disparu après environ une année) ; si on remet la tension, les arborescences reprennent leurs longueurs après quelques heures. Ces résultats s'expliquent par la disparition de l'eau des zones dégradées lors de la relaxation du polymère en l'absence des forces électriques. Cette disparition de l'arborescence visible révèle une faible dégradation.

Les arborescences faites à 65°C de 50 à 80 μm de longueur n'ont pas disparu après 3 ans de mise hors tension ; le polymère contient vraisemblablement une quantité plus importante d'eau et c'est peut-être pour cela qu'il faut un temps très long pour que l'eau disparaisse des arborescences ; il se peut aussi qu'il y ait une dégradation plus importante du matériau, ce qui pourrait expliquer la persistance de l'arborescence.

Ces observations visuelles confirment une différence de dégradation entre les deux types d'arborescences à savoir une faible dégradation pour les arborescences faites à l'ambiante, et une dégradation plus importante pour celles faites à 65°C même pour une faible longueur.

a.2. CONCLUSION

Nous concluons que, sur nos éprouvettes, l'augmentation de température abaisse la vitesse de propagation des arborescences d'eau en même temps que la dispersion des longueurs.

La dégradation interne des arborescences faites à 65°C est plus importante que celle des arborescences faites à l'ambiante et à 0°C.

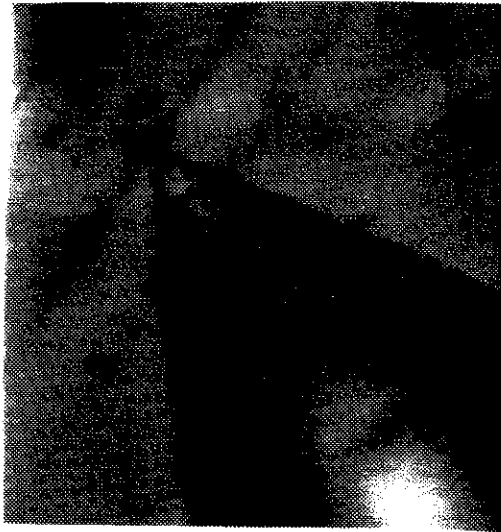


Photo 4: Coupe à la pointe
d'une arborescence faite à 0°C
traitée à la rhodamine B indiquant
les deux zones de dégradation
après 50 heures de mise sous
tension (G=130)

Photo 5: Même coupe que la photo 4
avec un grossissement montrant la
différence de structures entre les 2 zones.

(G=560)

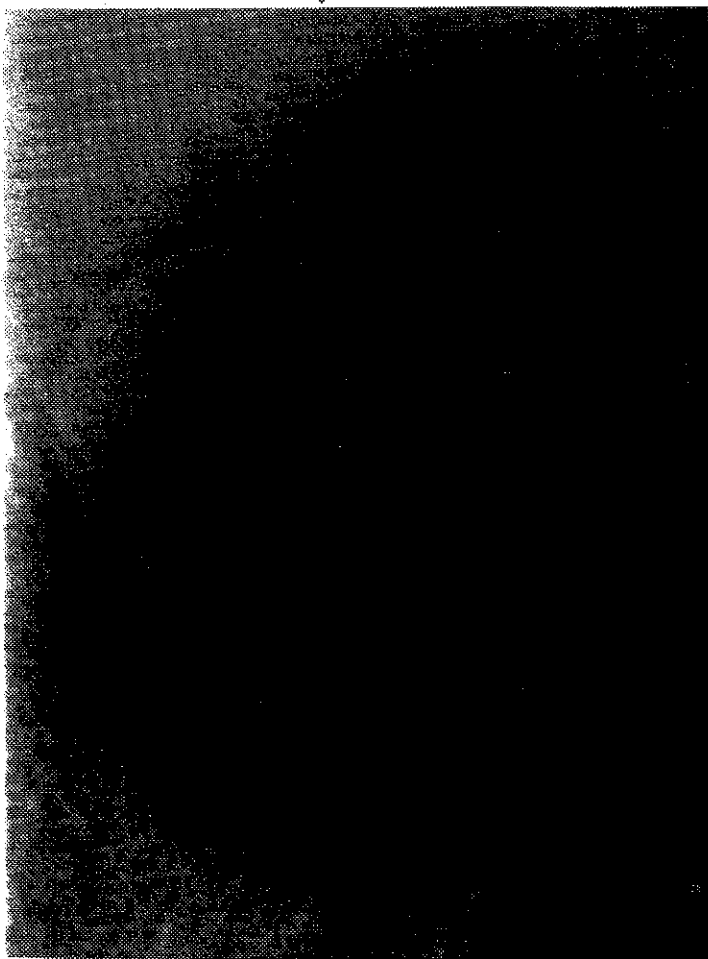
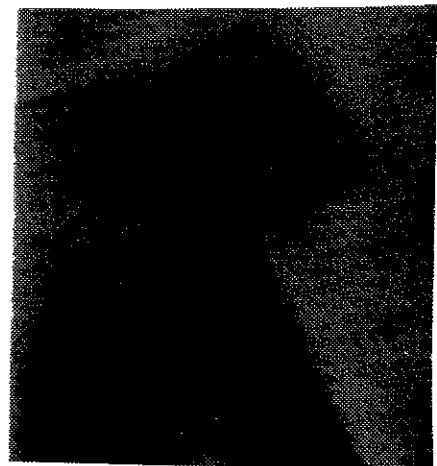


Photo 6: Arborescence à
l'ambiante après 250 heures
de mise sous tension. (G=130)



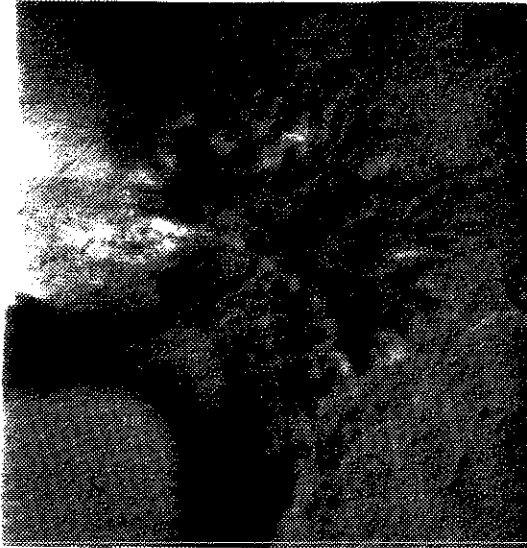


Photo 7 : Coupe d'arborescence à 65°C
après 200 h sous tension ($G=240$)

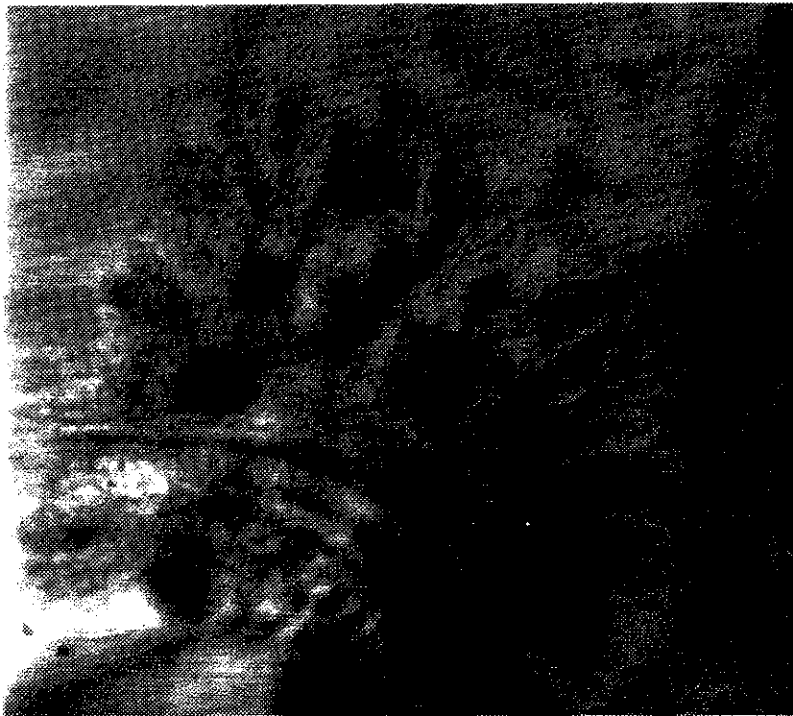


Photo 8 : Même coupe que la
précédente avec un
grossissement de 560.

Photo 9 a et b

Une coupe d'arborescence à 65°C avec
les branches très sombres révélant la
dégradation interne après 200 h sous
tension ($G=240$)

a : lumière transmise

b : lumière polarisée.

-a-



-b-

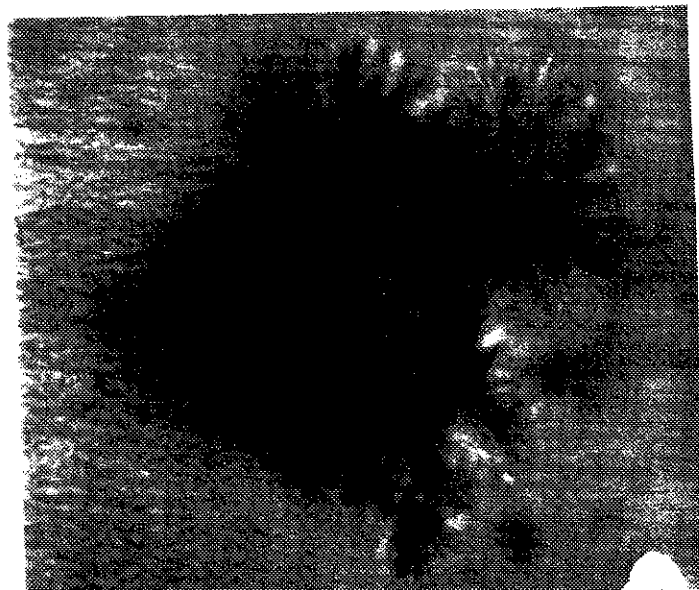


Photo 10 a: Coupe d'arborescence
faite à 65°C non traitée à la rhodamine B.
(G=110)



Photo 10 b : même coupe
traité pendant 20 mn à
la rhodamine à 60°C.
La rhodamine a coloré
toutes les zones non
visibles en microscopie. (G=240)

Photo 11: une autre coupe
traitée pendant 5 mn à la
rhodamine a révélé quelques
zones dégradées et le temps
n'a pas suffi pour colorer toute
la partie dégradée. (G=560)



b. Effets de la température avec d'autres conditions

b.1. Effets des traitements préliminaires

On a démontré au III que les traitements préliminaires ont une influence sur la vitesse de propagation des arborescences ; un temps de dégazage très long réduit la vitesse de propagation de 2 fois; nous avons émis l'hypothèse que cette réduction de la vitesse pouvait être due à l'action du dégazage sur la structure interne du polymère (le dégazage peut extraire des produits polymériques de bas poids moléculaires).

Nous regardons ici l'influence de ces traitements préliminaires sur la propagation à 65°C.

b.1.a. sans aucun traitement

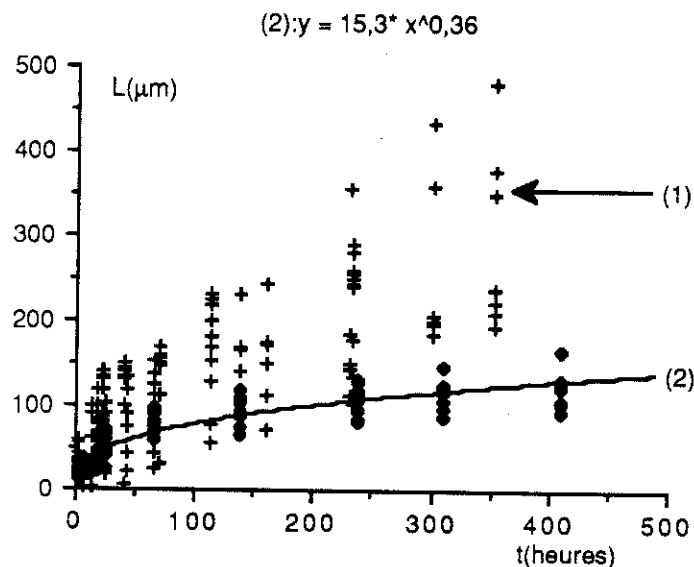


Fig.II-10: courbes de propagation $L=f(t)$ des échantillons qui n'ont subi aucun traitement préliminaire.

1- expérience à l'ambiante

2- expérience à 65°C

Malgré la grande dispersion à l'ambiante, à 65°C on constate un abaissement de la cinétique de croissance.

b.1.b. un faible temps de dégazage : (2 h)

(1): $y = 57,8 * x^{0,26}$

(2): $y = 13 * x^{0,37}$

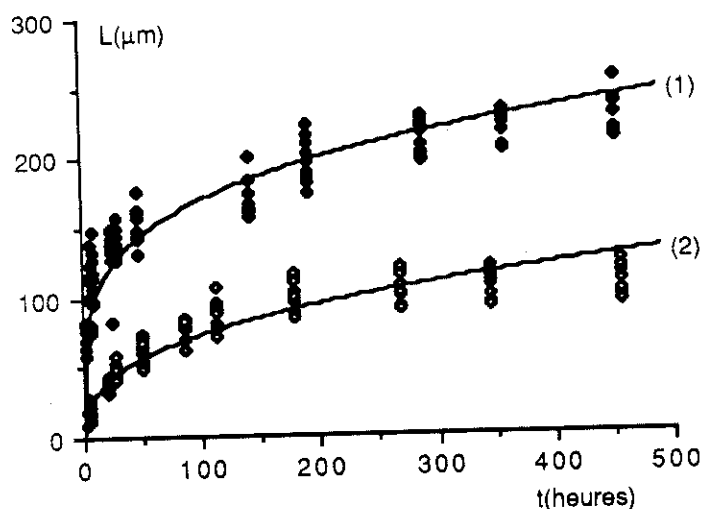


Fig.II-11: courbes de propagation $L=f(t)$; échantillons dégazés 2 heures à 30°C, puis recuits 24 heures à 70°C sous azote.

1- expérience à l'ambiante

2- expérience à 65°C

Le dégazage est suivi d'un recuit de 24 h sous azote : le même effet de température est observable.

b.1.c un temps de dégazage très long (192 h)

(1): $y = 23,7 * x^{0,32}$

(2): $y = 10 * x^{0,35}$

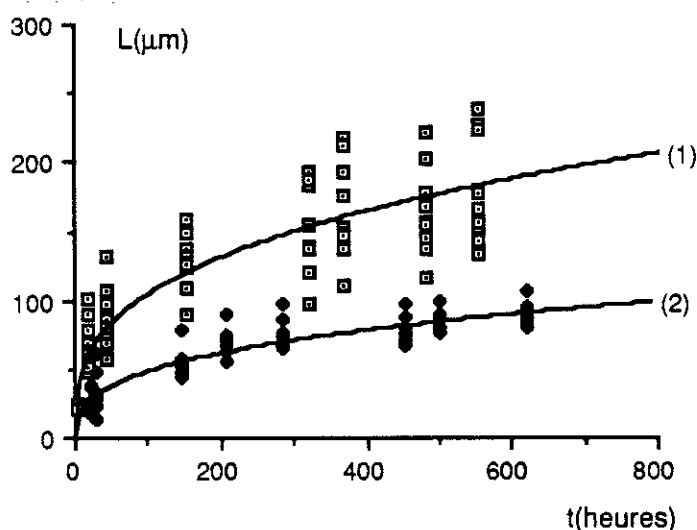


Fig.II-13: courbes de propagations $L=f(t)$ des échantillons dégazés 192 h à 30°C, puis recuits 24 h à 70°C sous azote.

1- manipulation faite à l'ambiante

2- manipulation faite à 65°C.

On constate que malgré la réduction de la vitesse de propagation due au temps de dégazage, l'effet de température reste incontestable.

Si on s'intéresse de plus près à l'effet du temps de dégazage sur la cinétique de propagation à 65°C on trouve les chiffres suivants (tableau II.2.):

temps de dégazage Coefficients a et b	sans aucun traitement	2 h	24 h	48 h	192 h
a	15,3	13	10,4	9,4	10
b	0,36	0,37	0,44	0,37	0,35

Tableau II.2: Variation des coefficients a et b de la loi de propagation $L = a t^b$ en fonction du temps de dégazage.

On constate qu'à 65°C le temps de dégazage n'a pratiquement pas d'effet sur la vitesse de propagation. Cependant, quel que soit le temps de dégazage, on retrouve l'abaissement de la vitesse de propagation quand la température de mesure augmente.

b.2. Effets de la structure interne du polymère

En même temps que nous faisons nos études de l'effet de la température sur des échantillons faits par injection en géométrie pointe-plan avec une électrode d'eau, au laboratoire de la société BP Chemicals à MEYRIN (Suisse) les mêmes essais étaient faits sur le même matériau sur des échantillons moulés par compression en géométrie pointe-plan, les deux électrodes étant au contact de l'eau : les résultats de BP étaient le contraire des nôtres à savoir que la température faisait croître la vitesse de propagation [75].

La première hypothèse que nous avons faite pour expliquer ces résultats contradictoires était que la différence de comportement pouvait être due à une différence de morphologie puisque, dans un cas le matériau était moulé par injection (notre cas) et dans l'autre par compression. Nous avons donc examiné, dans nos conditions expérimentales, le rôle de la température sur les échantillons moulés par compression. Pour compléter notre étude, nous donnerons aussi (§ b et en annexe) des résultats obtenus au laboratoire parallèlement à nos travaux sur un polymère réticulé et sur d'autres polymères.

b.2.a. Effets de la température sur des échantillons moulés par compression

Le moulage par compression est différent de celui par injection du fait que dans le premier cas le refroidissement de l'échantillon (moule) se fait dans un temps relativement long, par contre dans le deuxième cas, l'échantillon subit une sorte de trempe ce qui fait varier la structure morphologique du matériau en particulier au niveau de la taille des sphérolites.

Sur notre polymère étudié le moulage par compression et le refroidissement pendant un temps relativement long accroissent les dimensions des sphérolites, rendant le matériau très opaque en lumière transmise, ce qui nous oblige à faire des études en faisant des coupes (méthode destructive). Les résultats sont présentés sur la figure. II.14.

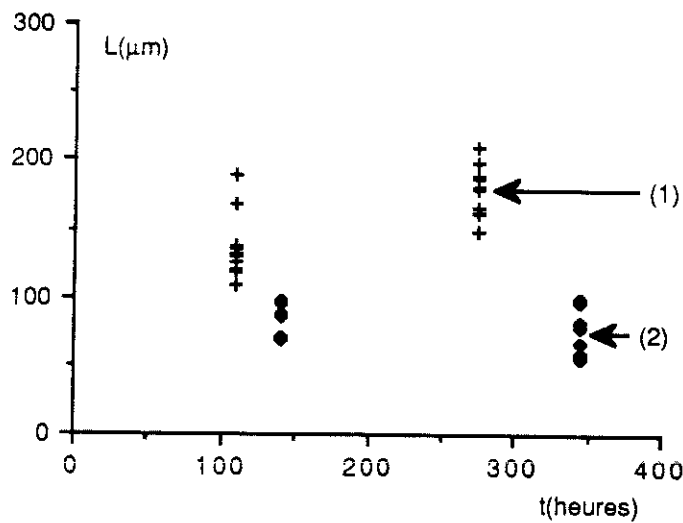


fig. II.14.: Effet de la température sur la longueur des arborescences d'eau en fonction du temps sur échantillons moulés par compression. Chaque mesure correspond à dix échantillons dits identiques.

1- à l'ambiante

2- à 65°C

b.2.b. Effets de la température sur des échantillons réticulés

Pour se rapprocher plus des matériaux utilisés dans l'isolation des câbles et afin de pouvoir conclure sur l'effet de la température sur la propagation des arborescences dans notre modèle, nous rapportons ici des résultats obtenus au laboratoire par une stagiaire sur des échantillons de PEBD réticulés (fig. II.15.).

On constate, comme pour le P.E.B.D, que l'effet de température est net (il y a un abaissement de la vitesse de propagation et une réduction de la dispersion des longueurs mesurées).

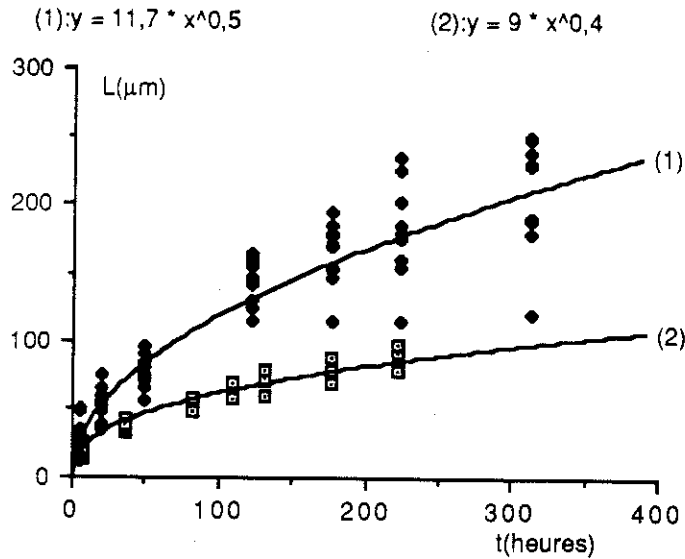


fig. 11.15.: Courbes de propagations $L = f(t)$ sur l'un polyéthylène réticulé

1- à l'ambiante, 2- à 65°C (résultats obtenus par une stagiaire du laboratoire).

C. CONCLUSION

Nous concluons que, sur nos modèles, l'augmentation de température réduit la vitesse de propagation des arborescences d'eau en même temps que la dispersion des longueurs mesurées, ce phénomène est reproductible même avec d'autres traitements qui agissent sur la structure interne du polymère (moulage par compression, injection, réticulation, dégazage très long...).

Pour pouvoir conclure et comprendre l'effet de température sur la propagation des arborescences d'eau d'une façon générale (sur notre modèle) même sur des échantillons ayant une structure morphologique différente, nous faisons varier la morphologie interne du matériau en agissant sur le temps de recuit. Ces traitements nous semblent être un outil pour expliquer le phénomène d'action de la température sur la cinétique de croissance.

V **EFFETS DU TEMPS DE RECUIT SUR LA PROPAGATION**

On a déjà vu que l'augmentation de température réduit la vitesse de propagation des arborescences d'eau en causant une dégradation plus importante dans le matériau, de même un dégazage plus long réduit la vitesse de propagation mais la dégradation du matériau est du même ordre de grandeur que celle des arborescences faites à l'ambiante sans aucun traitement ; pour expliquer cela nous avons fait l'hypothèse qu'une modification de structure morphologique interne pourrait être la cause de la réduction de la cinétique de croissance ; une autre façon de modifier la structure interne du matériau et de faire des recuits.

On sait déjà qu'un faible temps de recuit modifie la structure interne du matériau (formation d'un 2ème pic de fusion, voir amorçage page 83,84) et réduit la dispersion des longueurs mesurées (paragraphe III).

Dans ce qui suit, nous essayons de voir l'effet du temps de recuit sur la vitesse de propagation ainsi que sur la dégradation interne du matériau à des temps de dégazage plus faibles et à des temps de dégazage plus longs.

a. pour de faibles temps de dégazage

On a déjà vu qu'à faible temps de dégazage, on a un faible effet du dégazage sur la vitesse de propagation, et par la suite on a choisi 48 heures de dégazage pour nos conditions de manipulation.

La fig. II.18 présente les courbes de propagation typiques à température ambiante avec différentes valeurs du temps de recuit (d'autres courbes pour 24 heures de dégazage sont présentées en annexe).

On constate que l'augmentation du temps de recuit réduit la cinétique de croissance des arborescences d'eau, ainsi que la dispersion des longueurs mesurées {le coefficient (a) de la loi de propagation at^b passe de 55 à 13 pour 12 h et 192 h de recuit respectifs soit 4 fois, de même que le produit (a.b) passe de 16,5 à 4,3}.

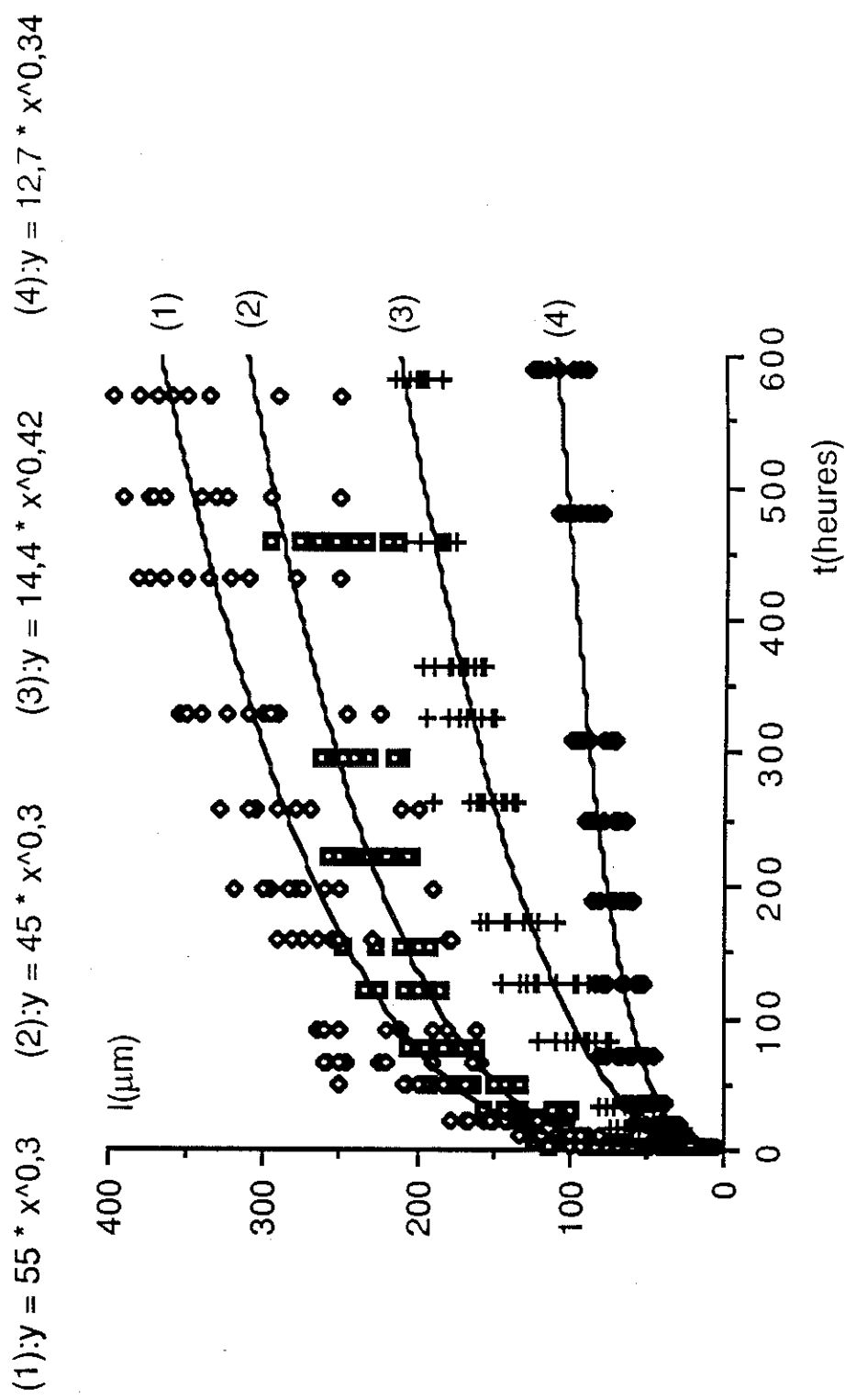


Fig.II-18: Courbes de propagation des arborescences d'eau faites à température ambiante des échantillons dégazés pendant 48 heures à 30°C, puis recuits à différents temps.

- 1- 12 heures de recuit à 70°C sous azote.
- 2- 24 heures de recuit à 70°C sous azote.
- 3- 48 heures de recuit à 70°C sous azote.
- 4- 192 heures de recuit à 70°C sous azote.

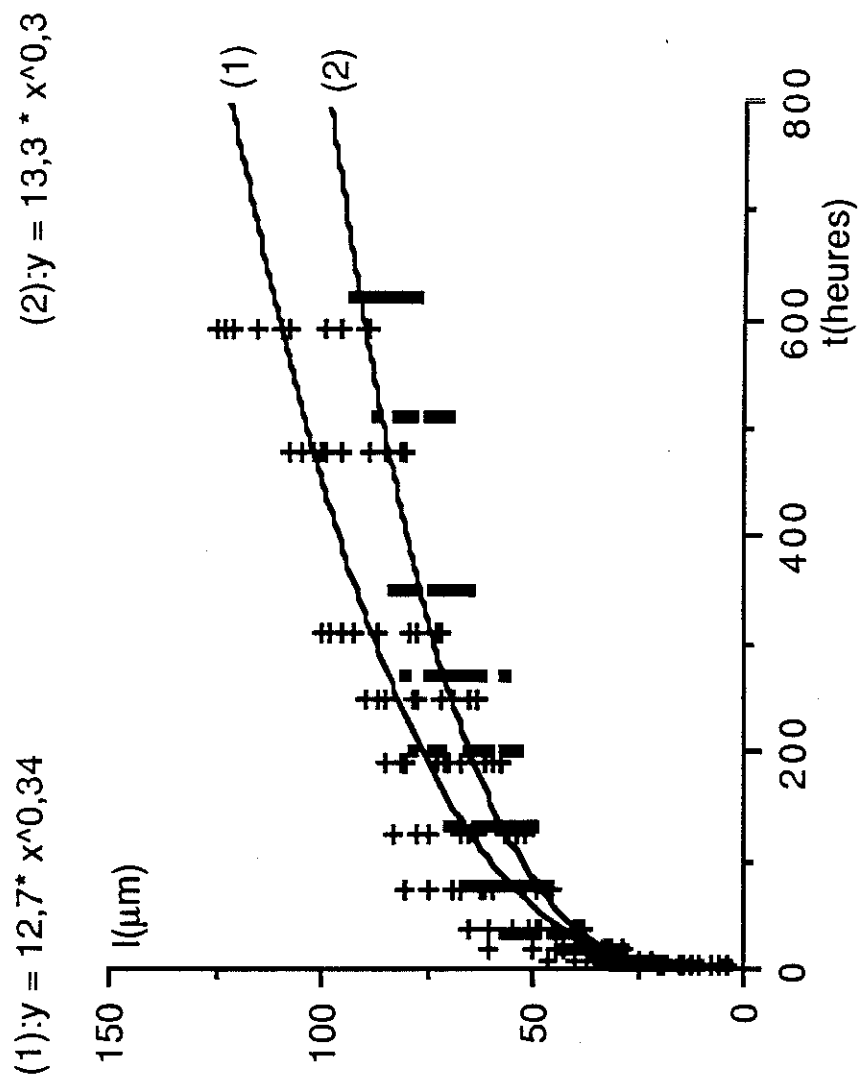


Fig.II-19: Courbes de propagation $L=f(t)$ des échantillons dégazés 48 heures à 30°C, puis recuit 190 heures à 70°C sous azote.

- 1- manipulation faite à l'ambiante
- 2- manipulation faite à 65°C

Malgré cette réduction de la vitesse qui donne un comportement se rapprochant de l'effet de température (fig. II. 19.), la dégradation du matériau est moins importante que celle causée par l'effet de température.

b. pour de longs temps de dégazage

On a vu au paragraphe III a 1 que le dégazage très long réduit la vitesse de propagation des arborescences d'eau ce qui nous a mené à lui attribuer une modification de structure morphologique interne du matériau. Dans ce qui suit nous essayons de voir comment pourraient agir les deux modifications de structure (dégazage très long, recuit) sur le comportement du matériau aux arborescences d'eau. Nous faisons un dégazage très long (192 h) suivi de différents temps de recuit, les résultats sont présentés sur la figure II.20.

(1): $y = 32,1 * x^{0,34}$

(2): $y = 23,7 * x^{0,32}$

(3): $y = 22,3 * X^{0.32}$

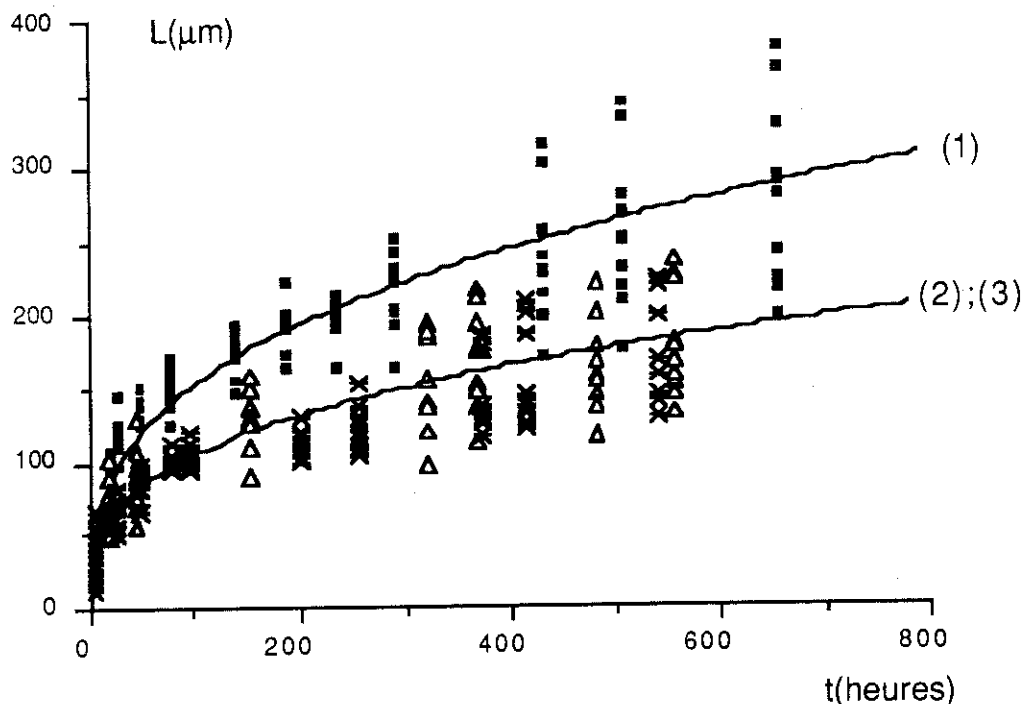


Fig:II-20: *Courbes de propagation des arborescences faites à température ambiante (dégazées 192 heures à 30°) et:*

- 1- 12 heures de recuit à 70°C.
- 2- 24 heures de recuit à 70°C.
- 3- 192 heures de recuit à 70°C.

On constate que, pour les temps de dégazage très longs (192 heures) l'effet de recuit ne se manifeste pas de manière aussi nette que pour les faibles temps de dégazage: entre 12 h et 24 h de recuit il y a un effet certain mais on ne distingue pas d'effet entre 24 h et 192 h de recuit. Nous postulons que cet effet est dû à une action du dégazage sur la structure interne du matériau qui serait de même nature que celle causée par le recuit, par contre l'effet de la température de manipulation sur la réduction de la vitesse de propagation persiste tout en étant moins marqué de même que les autres effets tels que : la réduction de la dispersion des longueurs mesurées et la dégradation interne du matériau relativement importante (fig. II.21).

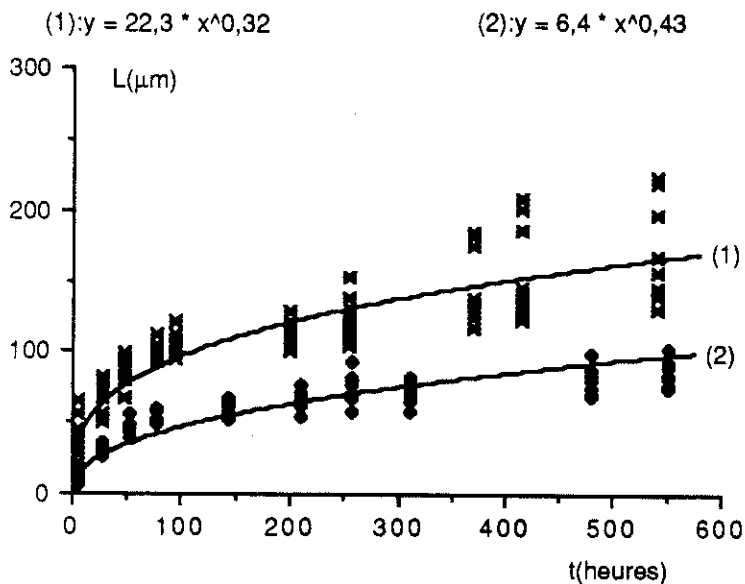


Fig. II. 21: *Courbes de propagation $L = f(t)$ 192 h de dégazage, 192 h de recuit sous N_2 à 70°C*

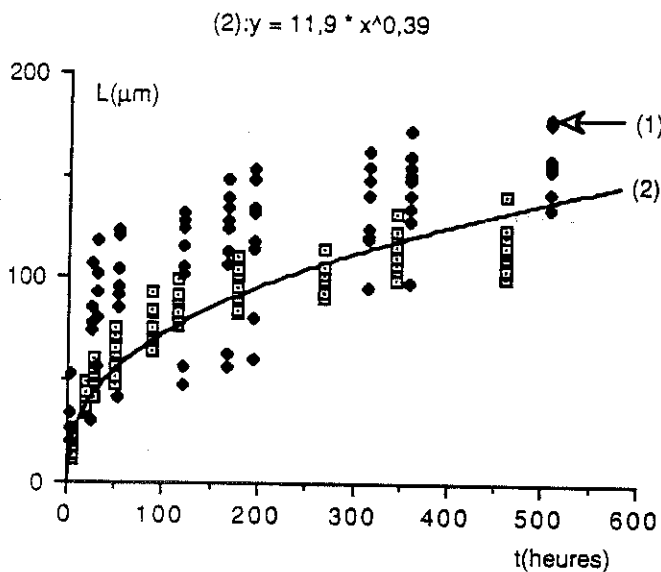
1- à l'ambiante

2- à 65°C .

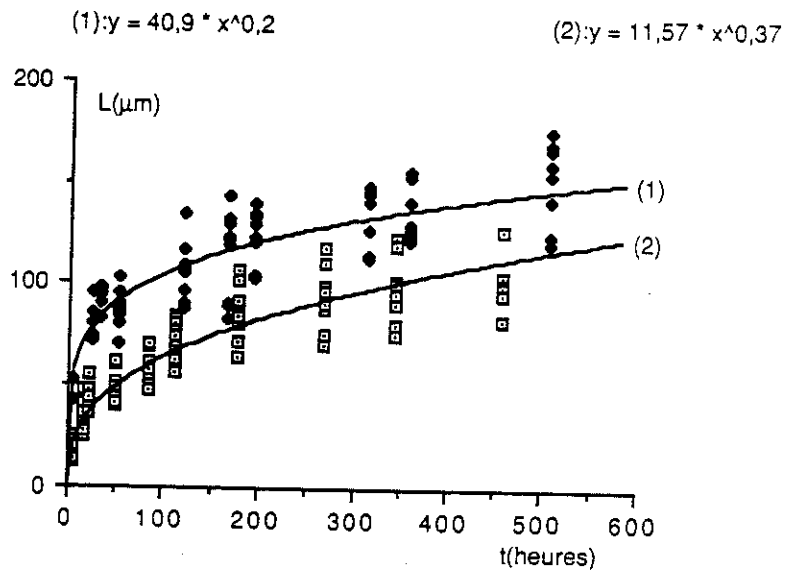
c. Effet d'un recuit supplémentaire sous atmosphère ambiante

Comme on a démontré que de nombreux paramètres influent sur la vitesse de propagation des arborescences d'eau, nous avons eu l'idée de faire un dégazage de 24 h à 30°C suivi d'un recuit de 24 h sous azote à 70°C puis un recuit sous atmosphère ambiante à 65°C pendant le même temps que peut durer une manipulation : les résultats sont présentés sur la figure II.22 A, B, C.

Nous constatons qu'un recuit supplémentaire réduit la cinétique de croissance dans le même ordre de grandeur que l'effet de température ; par contre les aspects internes des arborescences sont différents, les arborescences faites à 65°C présentent une dégradation plus importante comparée à celles faites à l'ambiante.



A



B

Fig. II.22: courbes de propagation $L = f(t)$

A : 24 h de dégazage à 30°C, 24 h de recuit à 70°C sous azote + 160 heures à 65°C sous atmosphère ambiante.

1. Expérience à l'ambiante
2. Expérience à 65°C

B : 24 h de dégazage à 30°C, 24 h de recuit à 70°C sous azote + 600 heures sous atmosphère ambiante

1. Expérience à l'ambiante
2. Expérience à 65°C

C : 24 h de dégazage à 30°C, 24 h de recuit à 70°C sous azote

1. Expérience à l'ambiante
2. Expérience à 65°C

(1): $y = 46,5 * x^{0,28}$

(2): $y = 10,43 * x^{0,44}$

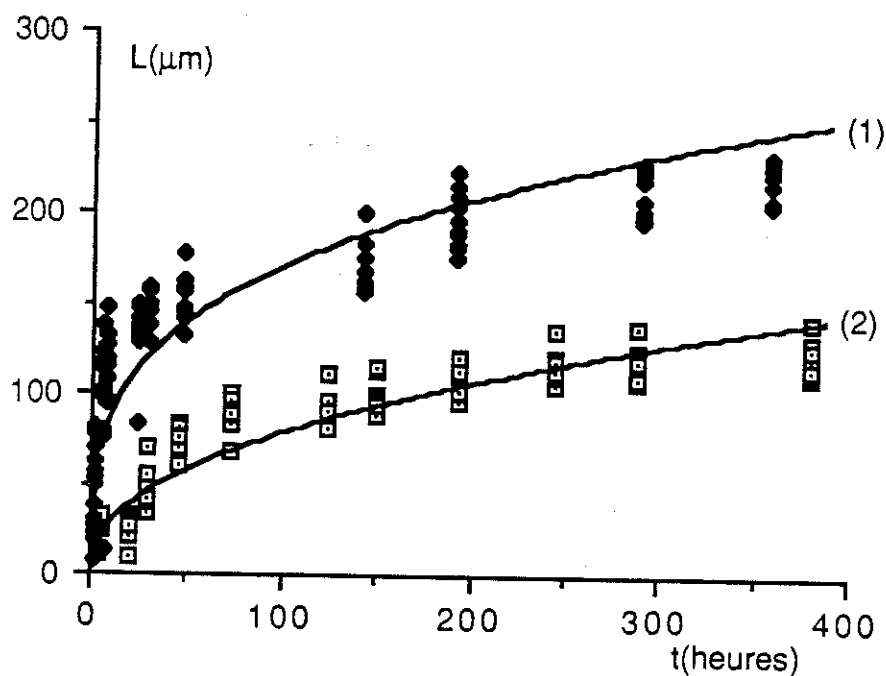


fig. II. 22 c : Courbes de propagation $L = f(t)$ 24 h de dégazage à 30°C 24 h de recuit sous azote à 70°C
1- ambiante 2- 65°C.

VI CONCLUSION

Nous concluons que, l'augmentation de température réduit la vitesse de propagation des arborescences d'eau de même que la dispersion des longueurs mesurées; la dégradation interne du matériau est dans tous les cas plus importante que celle des arborescences faites à l'ambiante.

Un dégazage très long réduit la vitesse de propagation, mais l'effet de température de manipulation sur la réduction de la vitesse reste incontestable.

La durée de recuit (quel que soit le temps de dégazage) a le même effet sur la vitesse de propagation que l'augmentation de température, par contre à température ambiante la dégradation interne des échantillons recuits reste toujours faible quel que soit le temps de recuit.

L'effet de température ne se réduit donc pas à une modification de la cinétique de croissance qui serait due à un changement de morphologie interne du matériau, mais il y a d'autres phénomènes plus importants.

VII DISCUSSION

a RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS

L'étude de l'effet de température sur la propagation des arborescences d'eau a montré que :

- L'augmentation de température fait décroître la cinétique de croissance des arborescences d'eau de 2 à 4 fois, et provoque une grande diminution de la dispersion. En plus, on observe une évolution de l'aspect interne de l'arborescence, elle présente des zones plus sombres (moins transparentes en lumière transmise), ce qui suggère une dégradation plus importante.

- L'abaissement de température vers l'ambiante et au-dessous de celle-ci fait croître la cinétique de croissance des arborescences d'eau, la dispersion devient de plus en plus importante, les arborescences se propagent dans toutes les directions d'une façon aléatoire. En s'éloignant de la température ambiante vers les températures plus basses, les arborescences deviennent de plus en plus transparentes (à zéro degré les arborescences ne sont visibles qu'après teinture à la rhodanine B, en particulier dans les premières heures de leur apparition), ce qui révèle une faible dégradation.

- Un faible temps de recuit impose au polymère et à l'arborescence une structure plus homogène, et réduit la dispersion ; de même un long recuit réduit la cinétique de croissance des arborescences d'eau ainsi que la dispersion (la cinétique de croissance des arborescences faites à l'ambiante se rapproche alors de celles faites à 65°C, par contre l'aspect interne est différent).

- Un faible dégazage ne nous semble pas avoir d'effet observable sur la cinétique de croissance, en revanche un temps de dégazage relativement plus long fait décroître la cinétique de croissance des arborescences d'eau mais la structure de l'arborescence reste inchangée.

- Des arborescences d'environ 200 μm de longueur moyenne faites à 0°C et 25°C mises hors tension disparaissent avec le temps, par contre des arborescences d'environ 60 à 80 μm faites à 65°C n'ont pas disparu après 3 ans de mise hors tension.

A la lumière de ces résultats expérimentaux et en se basant sur les différents mécanismes déjà postulés par de nombreux auteurs, nous nous efforçons à comprendre les phénomènes du développement des arborescences d'eau.

b MECANISMES DE DEVELOPPEMENT DES ARBORESCENCES D'EAU

b.1. INTRODUCTION

La connaissance de la structure interne de l'arborescence est d'une importance capitale pour l'interprétation des phénomènes : plusieurs auteurs ont trouvé que l'arborescence d'eau est constituée de microcavités non interconnectées remplies d'eau. En se basant sur ces considérations, les auteurs ont postulé de nombreux mécanismes permettant d'expliquer le phénomène de développement des arborescences d'eau (voir chapitre I pages 24-27) tels que électrophorèse, électroosmose, électrostriction, ...

Au L.E.M.D. en 1978 a été faite l'hypothèse que l'arborescence d'eau est une conséquence de l'endommagement de l'isolant (polyéthylène) analogue aux détériorations causées en mécanique de la rupture par les contraintes cycliques ; on considèrerait que dans le cas des arborescences d'eau, la force électrique cyclique induite par le champ électrique appliqué sur un défaut pouvait jouer un rôle analogue à celui de la contrainte mécanique.

A l'issue de cette hypothèse, les travaux de mesures de la vitesse de propagation des arborescences d'eau ont fait apparaître des corrélations entre la vitesse locale de propagation et le champ électrique harmonique local, rappelant la loi de Paris en mécanique de la rupture, donnant ainsi des arguments supplémentaires en faveur de l'hypothèse que l'arborescence peut être expliquée par un mécanisme de fatigue mécanique du matériau.

Nos résultats d'observations expérimentales des différentes phases de développement des arborescences d'eau sous différentes conditions, sont également en faveur d'une interprétation mécanique de la dégradation.

b.2. MODELE DE PROPAGATION PLAUSIBLE

Dans l'état actuel des connaissances, le modèle qui nous paraît le plus plausible peut comporter les étapes suivantes :

1. Pénétration de l'eau dans les défauts préexistant dans l'interface (c'est lors de la fabrication) qui étaient occupés par des gaz.
2. Diffusion de molécules d'eau et d'ions, en particulier dans la zone de contact avec la solution saline.
3. Après l'application du champ électrique, action des forces d'origines électriques conduisant à la pénétration forcée de l'eau et d'ions dans le polymère. Ces forces peuvent avoir des origines diverses, en particulier :
 - La pression électrostatique au niveau des défauts
 - L'effet du champ électrique sur les ions
 - L'effet de la pression électroosmotique sur les parois des défauts.
4. L'eau remplit les défauts au niveau de la pointe et migre dans les microcavités préexistantes, en commençant par celles près des défauts, ce qui provoque des pressions locales intenses (au niveau des pores et des microcavités remplies d'eau).
5. Par la suite, l'eau migre vers les microcavités plus éloignées par diverses possibilités (qui seront discutées plus loin) :
 - microfissures au niveau des parois des microcavités, des pores remplis d'eau, servant de source d'approvisionnement en eau pour d'autres microcavités
 - déformations de microcavités, et allongement, ...

b.3. ARGUMENTS EN FAVEUR DU MODELE PROPOSE

Diverses observations sont en faveur du modèle proposé : observations tirées de l'examen de la structure interne des arborescences, du rôle des propriétés mécaniques du matériau et de sa morphologie, lors d'études où l'on fait changer la nature du polymère [11] et, comme nous allons le voir plus loin, les études que nous avons faites sur le rôle des traitements thermiques et de la température.

Ce même mécanisme est en accord avec l'allure de la courbe de propagation, qui présente une vitesse initiale plus importante qui tend à se saturer avec le temps quand on s'éloigne de la pointe (distance). Proche de la pointe, les pressions (électrostatique, électroosmotique, ...) sont plus importantes, ainsi le matériau est en état de sursaturation en eau car il est en contact avec la source d'eau: ce qui provoque l'apparition d'un nombre plus important de microfissures, et le temps de remplissage des microcavités est faible ; en s'éloignant de la pointe le champ électrique sur l'axe décroît rapidement en causant une diminution des pressions locales sur les microcavités ce qui peut réduire les sources d'approvisionnement en eau (microfissures faisant la liaison entre microcavités); tous ces paramètres regroupés vont influencer sur les pressions s'exerçant sur les parois des microcavités (pression électrostatique locale, électroosmotique, pression de l'eau, ...) ce qui provoque une diminution de la vitesse de propagation et du temps d'apparition des microfissures au niveau des microcavités d'où une cinétique de croissance des arborescences relativement faible qui tend à se saturer.

La cinétique de croissance des arborescences tend à se saturer une fois que les arborescences ont atteint 100 à 150 μm en même temps que le champ harmonique sur l'axe se sature après une décroissance rapide.

$$E = \frac{2V}{\ln(1 + 4d/r)} \cdot \frac{d}{(rd + 2xd - x^2)}$$

$V = 10 \text{ kV}$ $r = 10 \mu\text{m}$ $d = 2500 \mu\text{m}$ $x = \text{distance à la pointe sur l'axe.}$

si $x = 0$ on retrouve le champ à la pointe

x (μm)	0	1	10	20	30	50	100	130	150	200	300
E V/ μm	289	241	96	58	41	26	14	11	9	7	5

Tableau : *Variation du champ électrique sur l'axe de la pointe en fonction de la distance*

On constate qu'entre 0 et 100 μm le champ décroît de 20 fois, en revanche entre 100 et 200 μm il ne décroît que de deux fois. Pour cette raison, il est intéressant de faire les études de propagation des arborescences d'eau jusqu'à 100 μm , car tous les mécanismes entrant en jeu sont très importants dans cette zone.

Pour rendre compte du phénomène d'arborescences d'eau certains auteurs font appel à d'autres mécanismes comme la diffusion de l'eau, les processus chimiques et électrochimiques,.... Nous pensons que ces mécanismes ne peuvent expliquer en eux-mêmes le mécanisme de propagation des arborescences, mais ils peuvent agir simultanément avec le mécanisme déjà cité.

b.4. DISCUSSION DU MODELE PROPOSE

A température ambiante, le polyéthylène renferme un grand nombre de microcavités ayant des diamètres de l'ordre du micron allant de 10^4 à 10^5 microcavités / mm^3 dépendant de la méthode de fabrication.

Le polyéthylène mis en contact avec la solution de chlorure de sodium dans l'eau laisse diffuser l'eau et les ions dans le liquide en particulier ceux solvatés qui drainent un cortège d'eau dans les microcavités et en particulier sur une certaine profondeur de la zone de contact.

Après l'application de la tension, les forces électriques et en particulier la pression électrostatique, la pression électroosmotique (d'après les calculs de Möle [82] la pression dans les microcavités est très importante) qui sont plus importantes au niveau des défauts à cause de l'amplification du champ électrique aboutissent à la migration forcée de l'eau.

Plusieurs mécanismes sont possibles pour rendre compte du fait que l'eau qui a envahi les pores et les microcavités existantes exerce une pression sur le matériau environnant : les parois des microcavités sont soumises à des contraintes et des microfissures peuvent se former, les microfissures se déplacent vers les zones moins résistantes et en particulier dans la direction d'application du champ électrique et peuvent servir de nouvelles sources d'approvisionnement en eau pour d'autres microcavités, et le processus recommence à chaque fois que les microcavités sont remplies d'eau.

La cinétique de propagation dépend de plusieurs paramètres et en particulier la structure du matériau, sa fabrication, le nombre de microcavités et la propagation des microfissures (tenue mécanique du matériau à la pénétration de l'eau).

b.5. EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES

b.5.a..EFFET DE LA TREMPÉ

Il a été démontré par Raharimalala [11] que le cheminement de l'arborescence d'eau se fait préférentiellement dans la phase amorphe du matériau (zones de faible densité). Des expériences faites sur un polymère amorphe (P.S) montrent que la dégradation est plus importante comparée à celle du P.E.B.D. (polymère semi-cristallin) - les arborescences dans le polystyrène (P.S). s'amorcent sous forme de "canaux" en revanche dans le P.E.B.D. elles s'amorcent sous forme de microcavités -

L'une des façons d'agir sur les propriétés mécaniques du matériau polymère consiste à faire des trempes et des recuits. On sait d'après la littérature qu'un polymère semi-cristallin fondu puis trempé à une température inférieure à sa température de transition vitreuse peut rester complètement amorphe, ce qui favorise l'apparition de zones de faible densité et de faible résistance mécanique.

D'après le modèle de propagation des arborescences d'eau cité plus haut, et les observations ci-dessus, on s'attend à ce que la trempe favorise la propagation des arborescences d'eau car le matériau peut avoir une structure plus cassante, conduisant à la formation de microfissures dans le matériau et en particulier sur les parois des microcavités à cause du rétrécissement rapide lors de la trempe, facilitant la migration de l'eau d'une microcavité à l'autre. Une faible pression au niveau des parois suffit pour les faire s'ouvrir car les microfissures préexistent ce qui donne une propagation plus rapide. La figure II.23 le confirme : malgré un temps de retard relativement important causé par la trempe dans le cas de l'azote liquide, la propagation est rapide (les arborescences ont rattrapé le retard) comparée à celle obtenue dans des éprouvettes trempées dans l'eau glacée ou sans aucun traitement. Les observations au microscope optique montrent que la structure des arborescences est identique à celle obtenue sans aucun traitement.

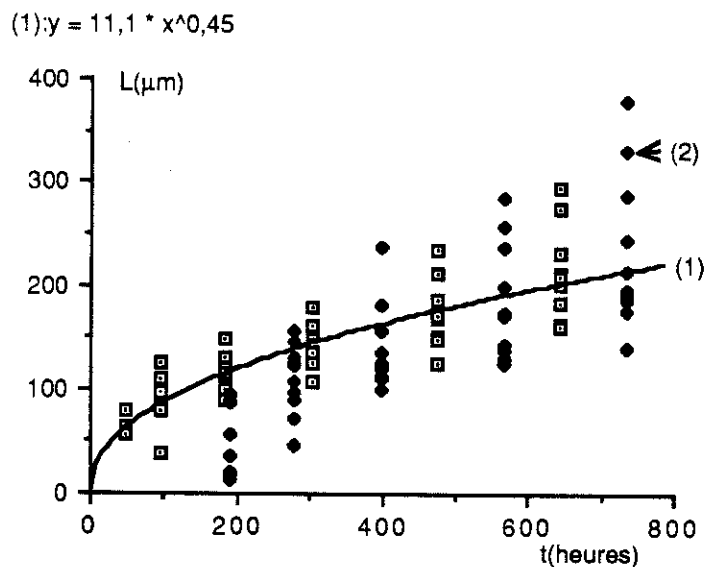


Fig.II-23: Cinétique de propagation à l'ambiante

1- échantillons trempés dans de l'eau glacée

2- échantillons trempés dans de l'azote liquide

b.5.b.EFFET DU DEGAZAGE

Le dégazage élimine une partie des gaz dissous dans la structure du matériau lors de la mise en forme des échantillons, quelques produits polymériques de bas poids moléculaire - constituant des zones de faible résistance mécanique - en laissant des lacunes dans le matériau. Par la suite, lors du recuit (car en général le dégazage est suivi d'un recuit) il se produit une réorganisation du matériau en l'absence de ces zones de faible densité et de faible résistance mécanique et on s'aperçoit qu'un dégazage très long suivi d'un recuit fait décroître la cinétique de croissance des arborescences d'eau (fig. II.6).

b.5.c..EFFET DU RECUIT

Comme déjà vu plus haut, une autre façon d'agir sur les propriétés mécaniques des polymères consiste à faire des recuits.

Le recuit permet au polymère de relaxer en partie ou en totalité les contraintes internes apparues lors de la mise en forme des éprouvettes. Il fait fondre les entités cristallines et agit sur quelques produits polymériques de bas poids moléculaire (constituant des zones de faible résistance mécanique) en les faisant ensuite recristalliser d'une façon plus homogène pendant un temps très long et modifiant ainsi la taille et le nombre des sphérolites. Ceci améliore les propriétés mécaniques du matériau, et le rend plus résistant à la pénétration de l'eau (selon les mécanismes mécaniques : microfissuration des parois, déformation, allongement, ...)

Nos expériences montrent que le temps et la température de recuit agissent sur la tenue mécanique du matériau aux arborescences d'eau : aux temps de recuit très longs on sait que le polymère possède une meilleure tenue mécanique et on constate que la vitesse de propagation des arborescences est identique à celle trouvée lors des expériences faites à 65°C malgré une faible dégradation interne (l'aspect interne de l'arborescence est différent) (fig. II-19 et II-20), le recuit réduit la dispersion en même temps que les arborescences auront une forme régulière (photo 3).

b.5.d.EFFET DE LA TEMPERATURE

d.1. Abaissement de température (expérience à 0°C)

L'abaissement de température vers zéro degré confère au polymère une structure identique à celle causée par la trempe à 0°C.

Nos résultats trouvés pourraient s'expliquer si on suppose que la trempe à 0°C peut créer des microfissures dans le matériau, en particulier sur les parois des microcavités. En plus, le matériau peut avoir une structure peu ductile (il tend à être cassant) à cause du maintien du polymère à 0°C. Il peut avoir plus de zones de faible résistance mécanique, ce qui facilite la migration de l'eau d'une microcavité à l'autre. Une faible pression donne une propagation rapide des microfissures d'où une propagation rapide des arborescences d'eau.

Nos observations montrent que l'aspect interne des arborescences est différent de celui des arborescences faites à l'ambiante. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à 0°C il n'y a pas possibilité de transport d'une grande quantité d'eau à cause de la structure du matériau, les microcavités préexistantes n'ayant pas la possibilité de s'allonger pour être considérées comme un réservoir (cas des arborescences faites à l'ambiante) (les arborescences sont "claires", transparentes).

d.2.Augmentation de température (expérience à 65°C)

a. Avant application de la tension

A 65°C le polyéthylène possède une structure molle et ductile ; cette température correspond à la diminution de la rigidité diélectrique et du taux de cristallinité et coïncide aussi avec la température de la transition α . Il se produit un réarrangement de la structure dans le matériau, modifiant son volume spécifique en causant une augmentation de la taille et du nombre de microcavités (ce qui confère au polymère une structure différente de celle à l'ambiante).

L'augmentation de température de l'ambiante à 65°C en même temps que la variation de structure morphologique interne du matériau, fait diffuser une quantité plus importante d'eau au sein de ce dernier d'une façon générale et en particulier sur une certaine profondeur de la zone d'interface ; le matériau peut atteindre les limites de solubilité sans aucune contrainte extérieure.

Par des mesures de teneur en eau et des pertes diélectriques, nous avons vérifié que le polyéthylène contenait une quantité plus importante d'eau entée par diffusion thermique d'une façon homogène.

1 *Mesures de la teneur en eau par la chromatographie*

Des grains de polyéthylène qui traînent à l'air ambiant contenaient environ **75 ppm** d'eau, dont **25 ppm** correspondaient à l'eau résiduelle lors de la remise des échantillons dans le four de la chromatographie.

Pour estimer l'ordre de grandeur de la quantité d'eau diffusée dans le polymère sous l'effet de l'augmentation de température, des grains de polyéthylène ont été mis dans une solution de chlorure de sodium dans l'eau portée à 65°C et 100°C pendant 18 heures, les quantités d'eau respectives sont **195 ppm** et **275 ppm** dont 25 ppm d'eau résiduelle.

NB : Chaque valeur indiquée est la moyenne de trois mesures qui sont dans le même ordre de grandeur.

2. *Mesures des pertes diélectriques*

Pour estimer la quantité d'eau diffusée au sein du matériau sous l'effet de l'augmentation de la température et son influence sur les propriétés diélectriques, des mesures de pertes diélectriques ont été faites sur pont de mesure d'impédance (General Radio) à 1000 Hz et 30 V afin de se rapprocher le plus de la fréquence d'expérimentation.

Les mesures de pertes ont été faites à température ambiante et à 65°C.

2.a. Mesures à l'ambiante

Les premières mesures des pertes diélectriques ont été faites 24 h après le remplissage des échantillons par de la solution saline (NaCl) à 0,1 M/l sur trois lots de 10 échantillons chacun (tableau I. a, b, c) annexe.

$$\begin{aligned}\tan\delta_1 &= 1,19 \cdot 10^{-2} & \tan\delta_2 &= 0,86 \cdot 10^{-2} & \tan\delta_3 &= 1,047 \cdot 10^{-2} \\ \tan\delta_{\text{moy}} &= 1,033 \cdot 10^{-2} \text{ sur 30 échantillons.}\end{aligned}$$

L'un des lots de dix échantillons a été mis pendant 90 heures à 65°C (sans aucune contrainte extérieure) puis remis à l'ambiante pendant 48 heures afin d'avoir un équilibre thermique (les pertes ont été mesurées à l'ambiante)

$$\tan\delta_3 \text{ avant la mise à } 65^\circ\text{C} \quad 1,047 \cdot 10^{-2} \quad \text{tableau I.c. Annexe}$$

$$\tan\delta \text{ après 90 h à } 65^\circ\text{C} \quad 2,49 \cdot 10^{-2} \quad \text{tableau II.c Annexe}$$

On constate que l'augmentation de température fait croître les pertes diélectriques, ce qui s'explique par la diffusion d'eau dans le matériau. Cette valeur ($\tan\delta = 2,49 \cdot 10^{-2}$) mesurée à température ambiante, est en fait une borne inférieure car il est possible qu'une partie de l'eau ayant pénétré à 65°C ait déjà quitté le polymère lors du temps d'abaissement de la température à l'ambiante et de celui de mesure.

2.b. Mesures des pertes à 65°C

Nous avons pris le lot n° 2, les pertes diélectriques mesurées à température ambiante sont $\tan\delta_2 = 0,86 \cdot 10^{-2}$ (tableau I.b. annexe), les échantillons ont été mis dans l'enceinte portée à 65°C pendant 90 heures, par la suite les mesures des pertes sont faites à 65°C $\tan\delta = 3,28 \cdot 10^{-2}$ (tableau II.b. annexe).

Les valeurs de $\tan\delta$ montrent que la quantité d'eau pénétrée dans le matériau sous l'effet de l'augmentation de température est relativement grande devant l'effet de la température de mesure des pertes.

Ce résultat nous servira par la suite pour les mesures des pertes en présence d'arborescences.

d.2.b. *Après l'application de la tension*

Comme déjà vu dans le paragraphe précédent l'augmentation de température favorise la diffusion de l'eau au sein du matériau , la zone d'interface eau/polymère est saturée en eau en même temps que les défauts existant sont occupés par de l'eau (voir amorçage).

De même, l'augmentation de température fait croître le nombre et les dimensions des microcavités ; on s'attend à ce que ces phénomènes regroupés favorisent la croissance des arborescences d'eau, en réalité on trouve que l'augmentation de température réduit la vitesse de propagation ce qui peut être expliqué de la manière suivante :

A la température d'expérimentation le polymère possède une structure molle lui conférant un comportement mécanique ductile. Sous l'action du champs électrique appliqué, l'eau forcée se rassemble dans les microcavités existantes proches de la pointe ; à cause du comportement mécanique du matériau les microcavités vont se déformer sous l'action de la pression de l'eau et augmentent de volume (ce qui a été observé par microscope optique mettant en évidence l'existence de zones très sombres révélant l'importance de la dégradation qui est liée à la quantité d'eau dans la microcavité (photos 7, 8, 9, 10, 11).

La déformation et l'allongement du volume de la microcavité sont proportionnels à la force exercée sur ces parois.

allongement unitaire $\varepsilon = \Delta L / L$

force unitaire $\sigma = F/S$

$$\Delta L/L = 1/E \cdot F/S \quad E \text{ module d'élasticité (Young)}$$

Tant qu'il y a déformation de la microcavité et pénétration forcée de l'eau le volume de cette dernière augmente, la surface de sa paroi de contact avec l'eau augmente, ce qui réduit la force unitaire appliquée. La résistance du polyéthylène augmente linéairement avec l'allongement tant qu'on se situe au-dessous des limites d'élasticité [130].

Une fois que les pressions au niveau des parois de la microcavité deviennent plus importantes et si on dépasse les limites d'élasticité la microcavité peut avoir des microfissures au niveau des parois et par la suite ceci peut faciliter la migration de l'eau dans d'autres microcavités voisines (proches), phénomène dépendant de la structure du matériau et de sa tenue mécanique.

Du fait que le polymère possède un comportement mécanique ductile permettant l'allongement et la déformation des microcavités, il faut une quantité plus importante d'eau dans les microcavités pour créer des microfissures de ces parois donc un temps relativement long ce qui impose une cinétique de croissance plus lente que celle à l'ambiante mais une dégradation plus importante.

Pour confirmer la validité de notre interprétation de l'effet de température sur la réduction de la cinétique de croissance, nous avons fait pousser des arborescences à l'ambiante et d'autres à 65°C ; après un certain temps, on fait une permutation des lots d'échantillons (celles qui ont poussé à l'ambiante repoussent à 65°C et inversement) (fig. II.12).

On s'aperçoit que sous champ électrique les arborescences qui avaient commencé de pousser à l'ambiante regressent quand on les met à 65°C et que la dispersion des longueurs mesurées diminue. Cela peut être expliqué par le fait que, pendant l'augmentation de la température et le changement de la structure du matériau, l'eau qui était dans les arborescences est chassée vers les zones de faible densité par les contraintes internes du matériau et par le fait que le matériau change sa structure morphologique. Par contre l'aspect interne de l'arborescence reste inchangé pendant un certain temps par la suite des arborescences deviennent plus sombres en lumière transmise.

Par contre, pour celles qui ont commencé de pousser à 65°C puis ont été placés à l'ambiante, la longueur mesurée croit avec une faible dispersion.

Dans le premier cas on revient à la situation des arborescences qui poussent à 65°C donc on retrouve le même comportement ; par contre, dans le deuxième cas on tombe dans la situation des arborescences qui poussent dans un matériau recuit.

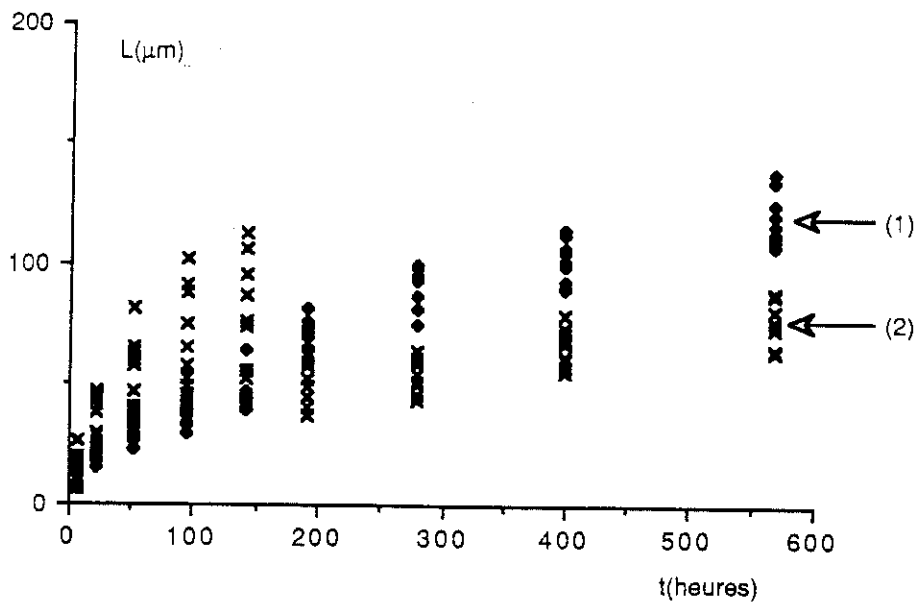


Fig.II-24: Cinétique de propagation des arborescences d'eau , 48 heures de dégazage à 30°C, puis 24 heures de recuit sous azote à 70°C.

- 1- Expérience faite à 65°C, puis placée à l'ambiante après 150 heures de mise sous tension.
- 2- Expérience faite à l'ambiante, puis placée à 65°C après 150 heures de mise sous tension.

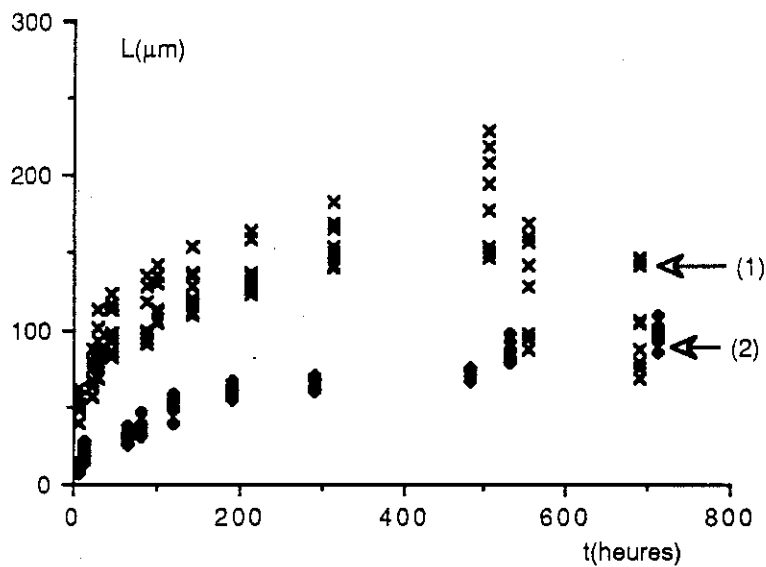


Fig.II-25: Cinétique de propagation des arborescences d'eau 48 h de dégazage à 30°C, puis 24 h de recuit sous azote à 70°C.

- 1- Expérience faite à 25°C, puis placée à 65°C après 450 h de mise sous tension.
- 2- Expérience faite à 65°C, puis placée à 25°C après 450h de mise sous tension.

***CONSEQUENCES DE L'EFFET DE TEMPERATURE SUR
LA DEGRADATION INTERNE DU MATERIAU***

PLAN

CONSEQUENCES DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DEGRADATION INTERNE DU MATERIAU.

a INTRODUCTION

I MESURE DE LA DEGRADATION PAR OBSERVATIONS OPTIQUES

II MESURES DES PERTES DIELECTRIQUES

III MESURES DE LA DEGRADATION PAR I.R.à TRANSFORMEE DE FOURIER

a. Introduction

b. Résultats

c. Conclusion

IV CONSEQUENCES SUR LA TENSION ET LE TEMPS DE CLAQUAGE

a. Introduction

a. Conditions d'essais et procédure expérimentale

c. Résultats expérimentaux

c.1. Claquage sans arborescences d'eau

c.1.a.claquage à l'ambiante

c.1.b.claquage à 65°C

c.1.c.comparaisons

- c.2. Claquage à l'ambiante sur des échantillons avec arborescences d'eau
 - c.2.a.arborescences faites à l'ambiante
 - c.2.a.1.comparaisons et discusion
 - c.2.b.arborescences faites à 65°C
 - c.2.b.1. comparaisons
- c.3. Claquage à 65°C sur des échantillons avec arborescences
 - c.3.a.arborescences faites à l'ambiante
 - c.3.a.1.comparaisons
 - c.3.b.arborescences faites à 65°C
 - c.3.b.1.comparaisons
- c.4. Conclusion

V CONCLUSION

CONSEQUENCES DE L'EFFET DE TEMPERATURE SUR LA DEGRADATION INTERNE DU MATERIAU

a INTRODUCTION

L'examen des travaux faits sur les arborescences d'eau montre que les auteurs considèrent que la dégradation du matériau due aux arborescences d'eau se mesure par la longueur ou le volume de la zone dégradée, à ma connaissance il n'y a pas d'études qui mettent en évidence des différences d'aspects internes des arborescences dues à l'effet de la température.

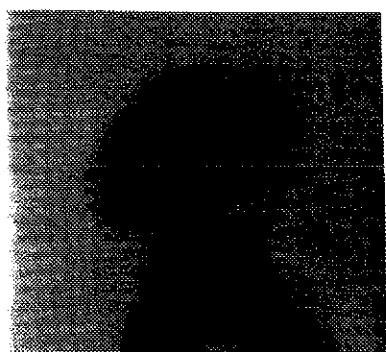
En fait, la connaissance de la cinétique de croissance des arborescences d'eau nous semble être insuffisante pour notre étude, car elle ne nous donne qu'une simple information. Il a été montré au chapitre propagation que sous différentes conditions expérimentales on pouvait avoir les mêmes cinétiques de croissance malgré des différences nettes de structure interne des arborescences d'eau (à titre d'exemple (fig. II.19) et photos 4,6,7) observée par microscopie optique.

Ce résultat d'observations optiques nous a poussé à faire d'autres études plus fines pouvant donner d'autres informations supplémentaires sur l'aspect interne de la dégradation en présence d'arborescences d'eau.

Dans notre présente étude, nous nous intéressons à la dégradation interne du matériau en présence de différentes arborescences (en particulier entre celles faites à l'ambiante et celles faites à 65°C) par quelques techniques choisies qui nous semblent être adaptées à notre étude: en plus des observations optiques, les mesures de pertes diélectriques, mesures de la teneur en eau, mesures des possibilités de dégradation chimique par I.R.T.F. et enfin, nous terminons notre étude par les mesures de la tenue diélectrique du matériau en présence d'arborescences d'eau car cette dernière présente un intérêt majeur dans le choix et la caractérisation des matériaux.

I. MESURE DE LA DEGRADATION PAR OBSERVATIONS OPTIQUES

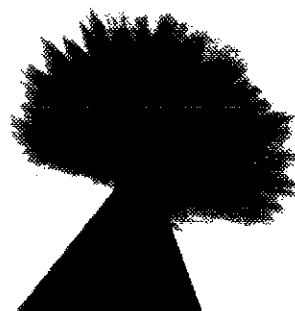
En plus des résultats d'observations optiques cités au chapitre précédent (photo 4,6,7), nous avons fait d'autres expériences à température ambiante sur des échantillons qui ont subi un recuit de 24 heures sous d'autres gaz [92] et en particulier sous oxygène et sous dioxyde de carbone (CO_2) à 70°C , précédé d'un dégazage de 48 heures à 30°C ; nous constatons que l'allure de la courbe de propagation est peu différente de celle des échantillons recuits sous azote (fig. II. 5 et III 1.), en revanche la dégradation interne de l'isolation est différente (photo: III 1, 2, 3).



1



2



3

Photos III *Arborescences d'eau faites à l'ambiante après 48 h de dégazage à 30°C , 24 h de recuit sous différentes conditions.*

1. *24 h de recuit sous N_2 après 260 h sous tension*
2. *24 h de recuit sous O_2 après 263 h sous tension*
3. *24 h de recuit sous CO_2 après 430 h sous tension.*

Les observations optiques montrent que la dégradation interne des échantillons recuits sous oxygène (O_2) ou oxyde de carbone (CO_2) est nettement plus importante que celle des échantillons recuits sous azote (N_2) : ceci pourrait être expliqué par une oxydation locale du matériau lors du recuit en présence d'oxygène (O_2).

Pour compléter ces observations et avoir plus d'information sur la dégradation causée par différentes conditions, nous avons fait, par la suite, des mesures de pertes diélectrique afin de pouvoir estimer la quantité d'eau entrée dans le matériau.

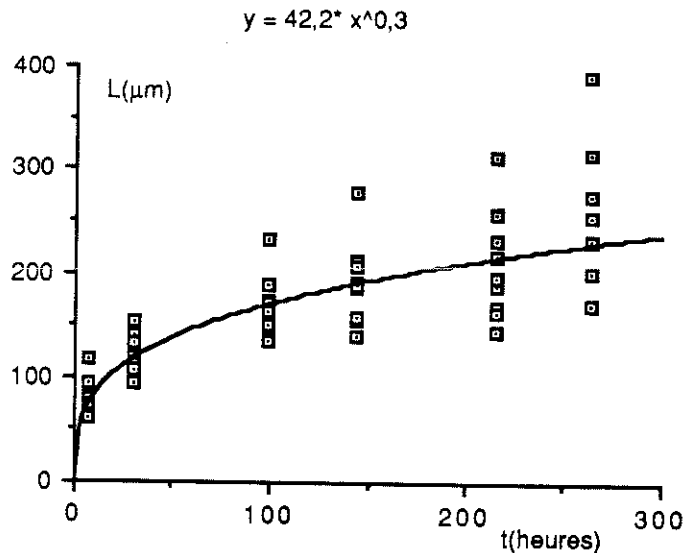


Fig.III-1: Cinétique de propagation $L=f(t)$ à l'ambiante .

48 heures de dégazage à 30°C, 24 heures de recuit sous O_2 à 60°C.

II MESURES DES PERTES DIELECTRIQUES

On a déjà montré au chapitre précédent que l'effet de la température de mesure des pertes diélectrique est faible devant celui dû à la pénétration de l'eau sous l'effet de température.

Dans ce qui suit les pertes sont mesurées entre la pointe d'eau et le plan à température ambiante pour les manipulations faites à l'ambiante, et à 65° pour celles faites à 65° pour ne pas avoir un effet des variations de température sur la diffusion de l'eau dans le matériau ; les résultats sont présentés dans le tableau suivant et d'autres en annexe (tableau IV)

Température	Lmoy arbo.	temps d'application de E	pertes diélectriques
Ambiante	--	Avant application du E	$1.19 \cdot 10^{-2}$
65°C	--	" " " "	$1.047 \cdot 10^{-2}$ ambiante $2.49 \cdot 10^{-2}$ 65°C
Ambiante	125 μm	140 heures	$3.04 \cdot 10^{-2}$
65°C	89 μm	140 heures	$5.74 \cdot 10^{-2}$
Ambiante	176 μm	451 heures	$3.66 \cdot 10^{-2}$
65°C	115 μm	451 heures	$5.83 \cdot 10^{-2}$

Tableau III-1: Variations des pertes diélectriques en fonction du temps d'application de la tension et de la température.

On constate que les pertes diélectriques à 65°C sont plus grande que celles à l'ambiante malgré qu'on ait des longueurs d'arborescences faibles ; cela est bien visible sur le (tableau III.2) les pertes diélectriques étant mesurées à l'ambiante dans les deux cas.

Une autre observation, en accord avec le fait que les arborescences faites à l'ambiante et mises hors tension disparaissent avec le temps et que celles faites à 65° n'ont pas disparu après 3 ans de mise hors tension, est tirée des mesures des pertes diélectriques après un certain temps de mise hors tension des échantillons ; les résultats sont présentés sur le tableau III.2.

Température de croissance des arborescences.	temps de mise hors tension des arborescences	pertes diélectriques à 25°C
Ambiante	60 heures	$3.55 \cdot 10^{-2}$
65°C		$4.94 \cdot 10^{-2}$
Ambiante	600 heures	$2.37 \cdot 10^{-2}$
65°C		$4.77 \cdot 10^{-2}$

Tableau III-2: Variations des pertes diélectriques en fonction du temps de mise hors tension (pertes mesurées à l'ambiante).

Nous constatons qu'avec le temps de mise hors tension les pertes diélectriques décroissent rapidement pour les arborescences faites à l'ambiante ; par contre pour les arborescences faites à 65°C les pertes sont pratiquement inchangées.

Pour les arborescences faites à l'ambiante l'eau disparaît avec le temps et ça se voit d'une part sur la transparence de la zone dégradée (l'arborescence ne se voit plus) d'autre part sur $\tan\delta$ qui décroît, révélant ainsi une diminution de la quantité d'eau interne à la zone dégradée. Ceci ne s'observe pas pour des arborescences faites à 65°C.

Nous expliquons ces effets par le fait que dans le cas des arborescences d'eau faites à l'ambiante la dégradation interne est moins importante, de même la quantité d'eau dans la zone dégradée est plus faible ; sans l'application du champ électrique les contraintes internes du matériau se relaxent et font chasser l'eau (ce qui provoque la disparition des arborescences d'eau avec le temps et si on remet la tension après un certain temps les arborescences reprennent leurs formes initiales).

Par contre, dans le second cas (arborescences faites à 65°C) la dégradation interne est plus importante, de même que la quantité d'eau dans la zone dégradée ; en plus, on a vu au chapitre propagation que les microcavités occupent des volumes plus importants, la relaxation des contraintes internes du polymère est insuffisante pour chasser l'eau de la zone dégradée.

CONCLUSION

les expériences de mesure des pertes diélectriques confirment que la quantité d'eau dans les arborescences faites à 65° C est plus importante que dans celles faites à l'ambiante.

La persistance des hautes valeurs mesurées de $\tan\delta$ dans le cas des arborescences faites à 65° C confirme les observations optiques en mettant en évidence une dégradation plus importante que dans le cas des arborescences faites à l'ambiante.

IV MESURES DE LA DEGRADATION PAR I.R. A TRANSFORMEE DE FOURIER

a. INTRODUCTION

Parmi les mécanismes invoqués par de nombreux auteurs pour expliquer le phénomène de développement des arborescences d'eau, on trouve le processus de dégradation par une attaque chimique et électrochimique du polyéthylène en contact avec la solution de chlorure de sodium dans l'eau sous l'action du champ électrique.

Ce phénomène d'attaque chimique et électrochimique et sa relation avec la propagation n'est pas encore bien compris et l'on peut dire que la dégradation chimique seule ne peut expliquer la propagation ; par contre la superposition de ce processus avec d'autres mécanismes peut aggraver la situation.

Nos résultats d'observations optiques et de mesures des pertes diélectriques en présence d'arborescence d'eau faites à 65° C, nous laisse penser à la possibilité d'action d'un phénomène chimique (lié à l'oxydation) plus importante que dans le cas des arborescence faites à l'ambiante. On s'attend à ce que la température accélère les processus chimiques et électrochimiques et en particulier l'oxydation.

Parmi les preuves directes laissant penser à l'intervention des processus chimiques au sein de l'arborescence on peut citer la teinture de l'arborescence par réaction avec des colorants basiques (à titre d'exemple rhodamine B) qui peuvent révéler l'existence des groupes acides COOH.

D'autres tentatives d'études du processus chimique par d'autres méthodes d'analyses en volume en utilisant l'I.R. classique ont été faites par de nombreux auteurs ; les résultats d'études sont peu sûrs à cause des faibles concentrations et du nombre réduit de sites oxydés (le faisceau d'I.R. était très épais par rapport à l'arborescence), les mêmes résultats ont été obtenus dans le cas d'études faites sur I.R.T.F [102,104,103].

L'adjonction d'un microscope optique a montré des résultats mettant en évidence des bandes qui ont été attribuées à des groupes oxydés intermédiaires tels que l'ether, alcool et quelques bandes du groupe C=O caractéristiques d'un polyéthylène oxydé.

Notre étude, qui est seulement exploratoire, a été faite sur un petit nombre d'échantillons (coupes de 40 à 80 μm d'épaisseurs faites à travers des arborescences produites à 25 et 65° C), et nous sommes conscients que nous devons rester très prudents quant aux conclusions. Malgré ce petit nombre d'échantillons nous disposons d'informations supplémentaires qui nous aident à comprendre les phénomènes d'ordre physique ou chimique intervenant dans le développement des arborescences d'eau.

b. RESULTATS

L'ensemble des spectres faits sur des arborescences faites à l'ambiante ne présentent pratiquement pas de différence entre les zones dégradées par arborescences et celles de référence (les résultats typiques sont représentés dans la figure III.2.), ceci révèle une faible concentration en sites oxydés, en revanche les spectres faits sur des arborescences faites à 65°C montrent l'apparition de plusieurs bandes d'absorption qui peuvent être associées à des groupes acides ou d'autres groupes révélant l'oxydation du matériau.

La figure III.3. présente la différence entre deux spectres (de la zone d'arborescences à 65° C et celle de référence) montrant l'apparition des bandes d'absorption à 3410 cm^{-1} et à 804 cm^{-1} attribuées aux bandes d'absorption de l'eau liée ou libre à 1713. cm^{-1} , l'apparition d'une bande correspondant à la formation de groupements (C=O) dus à l'oxydation du carbone laissé libre par la libération de l'hydrogène. Vers 1407 cm^{-1} et 1485 cm^{-1} on retrouve le groupe (C—O) assimilé au groupe alcool [112, 113, 116, 102, 103] (spectres faites par Nicolet).

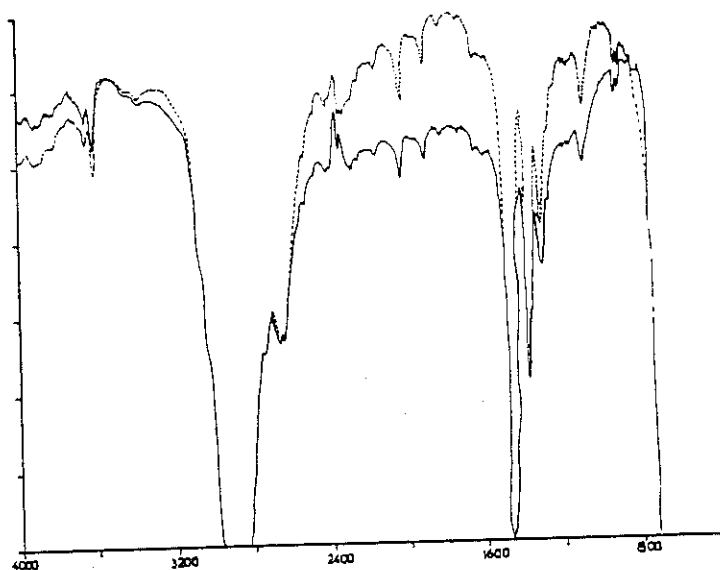


Fig.III-2: Spectres typiques d'I.R.T.F sur des coupes de 80 μ m d'épaisseur ayant des arborescences faites à température ambiante.
spectre dans la zone d'arborescence
 _____spectre dans la zone de référence

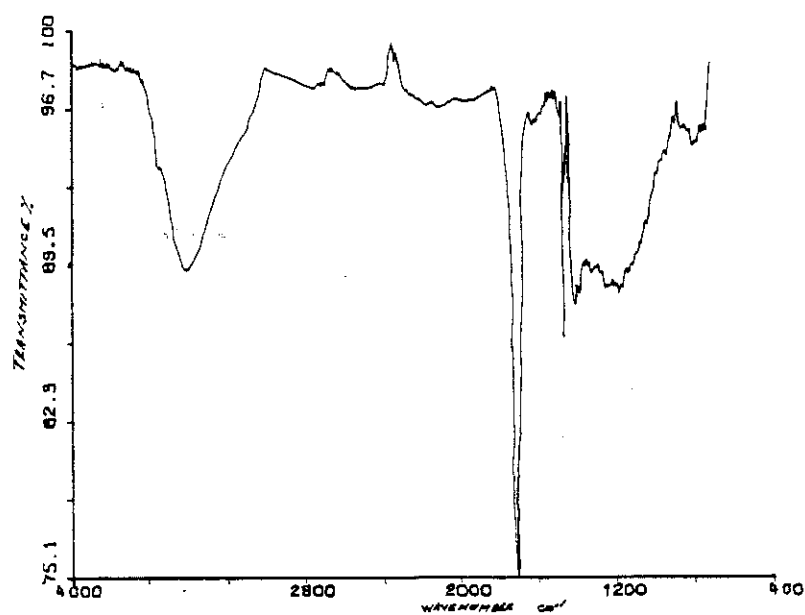


Fig.III-3: Spectre d'I.R.T.F fait par Nicolet sur une coupe de 80 μ m d'épaisseur ayant des arborescences faites à 65°C. Le spectre présente la différence entre le spectre de la zone dégradée et celui de la zone non dégradée (référence).

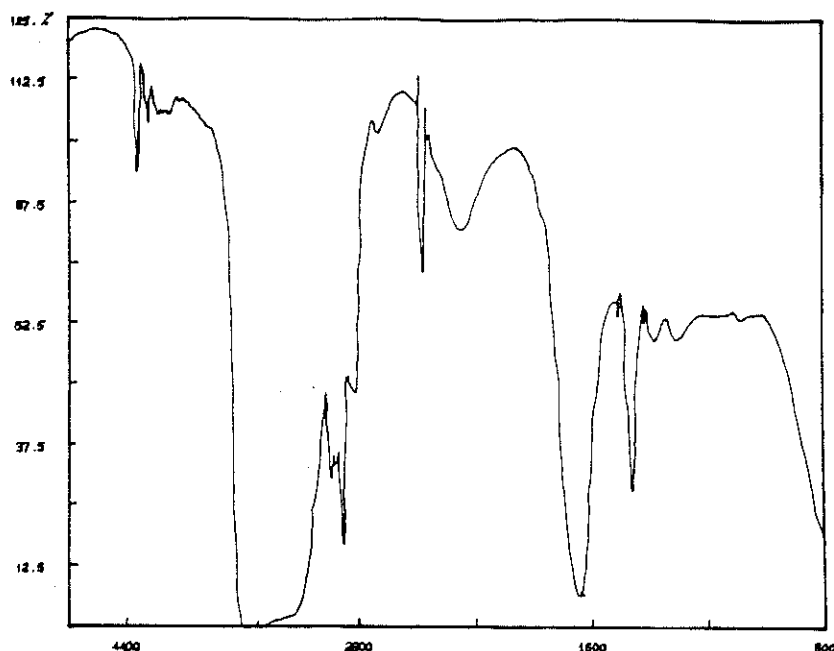


Fig.III-4: Spectre d'I.R.T.F fait par Perkin Elmer sur une coupe de 180 μm d'épaisseur ayant des arborescences faites à 65°C. le spectre montre la différence entre celui fait dans la zone dégradée et celui fait dans la zone de référence.

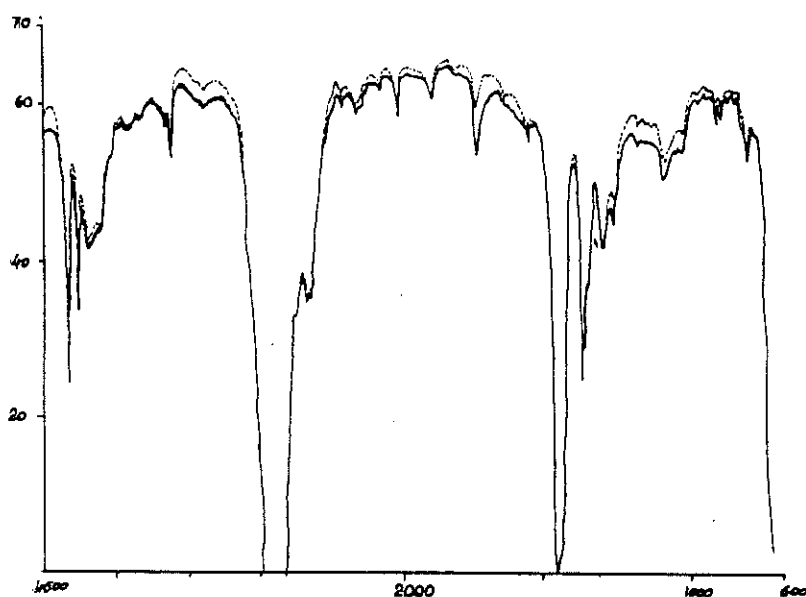


Fig.III-5: Spectre d'I.R.T.F fait par Digilab sur une coupe de 80 μm d'épaisseur ayant des arborescences faites à 65°C.
 — dans la zone dégradée
 dans la zone de référence.

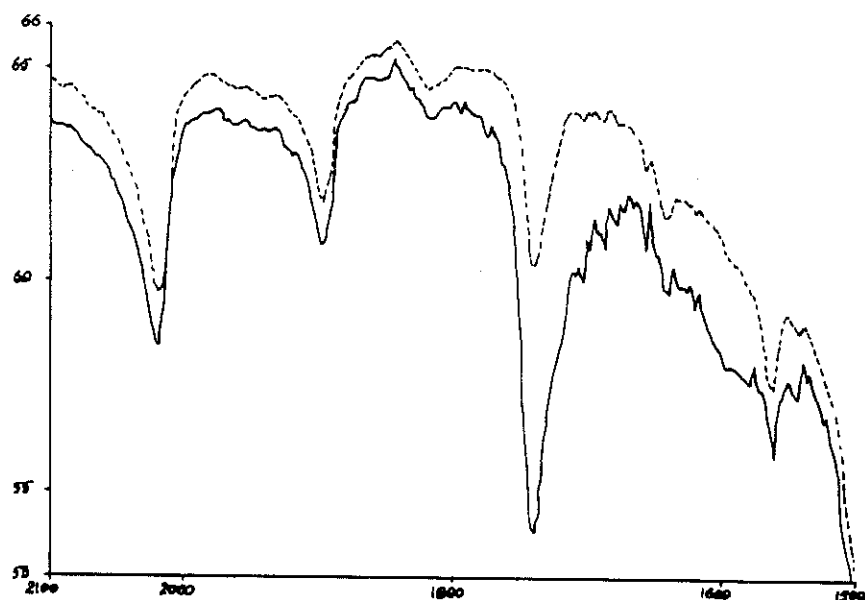


Fig.III-6: Le même spectre que celui de la figure III-5 en élargissant la zone comprise entre 1500 et 2000 cm^{-1} .

La figure III.4. présente la différence entre deux spectres (de la zone d'arborescence à 65° C et de celle de référence) montrant l'apparition des pics d'oxydation : les bandes d'absorption du C-OH à 1300 et 1100 cm^{-1} et on retrouve à 1450. cm^{-1} et 380. cm^{-1} les bandes de $\text{CH}_2\text{-OH}$, et à 1380 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} des bandes d'absorption qui peuvent correspondre à la bande d'absorption (C=C) ou à l'eau [104,112] et on trouve à 3600 cm^{-1} la bande d'absorption de l'eau acide libre. (spectres faits par Perkin Elmer).

Les figures III.5 et 6 montrent à 3600 cm^{-1} apparition de la bande d'absorption qui correspond à celle de l'eau (fig. III.5), vers 1740 cm^{-1} la bande (C=O), l'existence d'une bande caractéristique de l'eau à 1670 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} une bande de COOH. (spectre fait par Digilab).

C. CONCLUSION

Nous constatons, mais avec une grande prudence à cause du petit nombre d'expériences, que les arborescences faites à l'ambiante ne présentent pas de groupes d'oxydation détectables par la méthode utilisée, en revanche, à 65°C l'apparition de nombreux pics d'absorptions mettant en évidence des groupes d'oxydation révèle une dégradation chimique accompagnant la dégradation mécanique.

L'augmentation de température peut avoir deux effets distincts :

- elle active le processus chimique qui à son tour augmente la dégradation mécanique ;
- elle fait croître la dégradation mécanique par le fait que les arborescences contiennent plus d'eau ce qui peut favoriser par la suite le processus de dégradation chimique (oxydation).

Nos résultats expérimentaux semblent plutôt en faveur de ce deuxième processus.

V CONSEQUENCES SUR LA TENSION ET LE TEMPS DE CLAQUAGE

a. INTRODUCTION

La tenue diélectrique des isolations est l'une des grandeurs de caractérisation et de choix; sans arborescences d'eau l'augmentation de température réduit la tenue diélectrique de l'isolation, en revanche, à température donnée en présence d'eau les auteurs présentent des résultats contradictoires (augmentation ou diminution de la rigidité diélectrique).

Comme nous nous sommes efforcés à éliminer les contradictions de l'effet de la température sur les deux phases de développement des arborescences d'eau (amorçage et propagation), nous essayons de finir notre étude sur les conséquences de la dégradation due aux arborescences d'eau sur la tenue diélectrique.

Le claquage de l'isolation peut être une conséquence des arborescences d'eau après leur transformation en arborescences électriques, ou après l'apparition d'arborescences électriques en leur sein ou dans leur voisinage. Les observations optiques et les mesures de pertes diélectriques et l'étude par I.R.T.F. ont montré que les arborescences faites à 65° C présentent des dégradations plus importantes que celles à l'ambiante ; on s'attend donc à ce que cette dégradation accélère la transformation d'arborescences d'eau en arborescences électriques et réduise la tension et le temps de claquage.

Nous nous sommes efforcés de faire des mesures de claquage sur des échantillons qui présentent des arborescences ayant subi le même temps d'application de la tension et présentant des longueurs voisines.

b. CONDITIONS D'ESSAIS ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

Nous utilisons les mêmes types d'échantillons de la même configuration que ceux étudiés dans les chapitres précédents ; par contre, la distance inter-électrode diffère ($400 \leq d \leq 800 \mu\text{m}$), cette distance a été choisie de façon à avoir un champ intense à la pointe permettant le claquage à court terme.

Les échantillons sont placés dans une cellule remplie avec de l'huile de silicone pour éviter le claquage par contournement dans l'air.

Les mesures de rigidité diélectrique sont faites à 50 Hz pour des raisons pratiques : on ne dispose de tension suffisante qu'à cette fréquence. D'autre part, on a intérêt à appliquer une tension de basse fréquence pour limiter la poursuite de la propagation de l'arborescence d'eau pendant l'essai de tenue diélectrique.

La source de tension est assurée par un transformateur qui nous fournit une tension maximale de $40 \text{ kV}_{\text{max}}$. La montée de la tension se fait en escalier, 5 kV chaque 5 min. contrôlée par oscilloscope

Pour limiter le courant traversant l'échantillon et éviter la dégradation des enroulements du transformateur à l'instant du claquage, une résistance variable a été mise en série avec l'échantillon. De même, un dispositif de sécurité permet de couper la tension aux bornes de l'échantillon immédiatement après le claquage.

Ces mesures ont été faites sur un montage du laboratoire utilisé par J. Viard dans une étude des causes du claquage induit par les arborescences d'eau [135].

C. RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude du claquage peut être faite sur deux paramètres non corrélés : la tension de claquage, et le temps d'application de la tension.

Pour rendre les résultats exploitables et significatifs, il est nécessaire de faire une analyse statistique.

Cette étude ne devient significative que si le nombre d'échantillons à examiner 'N' est supérieur ou égal à un nombre minimal N^* fixé par la précision statistique requise de la mesure.

Le claquage a été fait sur des échantillons contenant ou non des arborescences d'eau faites à température ambiante ou à 65° C. Pour pouvoir faire une comparaison entre différentes arborescences, on n'a pris que des échantillons qui ont subi le même temps de séjour en contact avec la solution saline et le même temps d'application de la tension, à des longueurs moyennes voisines.

C.1. *Claquage sans arborescences d'eau*

Les études de rigidité diélectrique du P.E. en fonction de la température présentées dans la littérature sont généralement faites dans une géométrie pointe-plan, la pointe étant métallique.

Nous avons voulu voir d'abord si, sur notre modèle, c'est à dire avec une aiguille d'eau en face d'un plan, nous retrouverons le même effet de température à savoir un abaissement de la rigidité diélectrique avec l'augmentation de température.

Pour faire cette étude, nous avons fait des mesures de rigidité diélectrique à l'ambiante et à 65° C ; les résultats sont présentés sur les (tableau I.a et I b).

c.1.a. Claquage à l'ambiante

n°	d(μm)	V(claquage) (kV)	temps de claq. (s)	E (MV/cm)
1	540	25	10 s	9.3
2	560	25	60 s	9.2
3	580	30	120s	11
4	570	25	240s	9.2
5	570	30	138 s	11
6	580	35	60s	12.8
7	570	20	70s	7.4
8	560	20	60s	7.4
9	575	30	190s	11
10	500	20	50s	7.5

Tableau I-a: temps et tension de claquage mesurés à 25°C sur échantillons n'ayant pas d'arborescences.

Parallèlement à mes mesures de rigidité diélectriques présentés au tableau I.a., d'autres mesures ont été faites au laboratoire par J. Viard sur un très grand nombre d'échantillons sur un autre polyéthylène dans des conditions expérimentales voisine. La tension de claquage moyenne $V_{moy} = 26 \text{ kV}_{max}$, que nous trouvons est identique à celle trouvée par J. Viard [135].

c.1.b. Claquage à 65° C

n°	d(μm)	V(claquage) (kV)	temps de claq. (s)	E (MV/cm)
1	600	20	115 s	9.2
2	585	20	58 s	7.3
3	580	20	60 s	7.4
4	575	20	14 s	7.4
5	570	20	146s	9.2
6	570	20	116s	7.4
7	584	25	57s	7.4
8	580	25	40s	7.3
9	580	25	92s	11
10	590	30	65s	9.2

Tableau I-b: temps et tension de claquage mesurés à 65°C (échantillons sans arborescences).

La tension de claquage moyenne trouvée est $V_{\text{moy}} = 22,5 \text{ kV}_{\text{max}}$; cette valeur n'est significative que si le nombre d'échantillons est supérieur à celui fixé par la précision statistique requise de la mesure ; nous calculons ce nombre .

$$\text{écart type } \sigma = \sqrt{\frac{\sum X^2 - (\sum X)^2}{n}} \quad \text{dans notre cas } \sigma_{\text{calculée}} = 3.4$$

$$\text{coefficient de dispersion } \gamma = \sigma / V_{\text{moy}} \cdot 100 = 15$$

$$\text{le nombre d'échantillons correspondant } N = 2 \sigma / \gamma V_{\text{moy}} = 4$$

Pour une précision statistique de 10 % et pour une probabilité voisine de 90 % d'avoir la valeur moyenne (22,5 kV), il fallait prendre un nombre d'échantillon supérieure à la valeur calculée (dans notre cas $N_{\text{calculé}} = 10$ échantillons en accord avec la précision statistique donnée).

c.1.c. Comparaisons

Nous constatons, que l'effet de température attendu est vérifié dans nos conditions expérimentales, une augmentation de température réduit la tension et le temps de claquage ; le champ moyen de rupture calculé à partir des caractéristiques géométriques des éprouvettes, passe d'environ $950 \text{ kV}_{\text{max}}/\text{mm}$ à $800 \text{ kV}_{\text{max}}/\text{mm}$ pour les claquages à l'ambiante et à 65° C respectivement.

c.2. Claquage à l'ambiante sur des échantillons avec arborescences

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet de la dégradation interne en présence de différentes arborescences (faites à 25 et 65° C) sur le temps et la tension de claquage ; les résultats sont présentés sur les tableaux II a et b.

c.2.a..Arborescences faites à l'ambiante

La tension et le temps de claquage sont mesurés sur des échantillons ayant subi 330 heures sous une tension de $10 \text{ kV}_{\text{max}}$ à 1500 Hz .

n°	d(μm)	L arbo (μm)	V(claquage) (kV)	temps de claq. (s)	E (MV/cm)
1	800	219	40	350s	14
2	815	205	40	570s	14
3	775	214	40	306s	14
4	780	193	30	185s	11
5	786	219	35	54s	12
6	790	212	30	300s	11
7	795	219	35	35s	14
8	798	207	40	82 s	14
9	800	202	40	480s	14
10	805	200	40	240s	14
11	565	138	40	220s	15
12	570	143	35	120s	13
13	560	148	35	130s	13
14	570	158	40	240s	15
15	575	150	40	170s	15
16	566	148	30	220s	11
17	550	171	40	280s	15
18	570	162	35	140s	13
19	576	165	35	280s	13
20	575	164	40	380s	15

Tableau II-a: temps et tension de claquage mesurés à 25°C sur des échantillons ayant des arborescences faites à l'ambiante.

$L_{moy.}=182 \mu m$

la tension moyenne $V_{moy.}=37kV$

Pour une précision statistique de 5 % et pour une probabilité de 95 % d'avoir la valeur moyenne citée ci-dessus (37 kV) il fallait 16 échantillons, notre expérience est faite sur 20 échantillons qui est supérieur au nombre exigé par la précision statistique.

c.2.a.1. Comparaisons et discussion

On trouve que la tension de claquage moyenne V_{moy} mesurée sur des échantillons ayant des arborescences faites à l'ambiante (tableau II a.) est plus grande que celle des échantillons sans arborescences (tableau I.a.).

Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés au laboratoire par J. Viard [135] sur un autre polyéthylène dans des conditions voisines. Ceci peut être expliqué par le fait que l'eau entrée dans le polymère sous l'effet de la dégradation par arborescence influe sur le champ électrique local.

. soit par l'action des charges d'espace sur le champ électrique local (dans notre cas, à cette fréquence nous pensons que cette dernière est négligeable)

. soit par l'augmentation de la permittivité de la zone dégradée en présence d'arborescences d'eau.

En effet, la quantité d'eau existant dans l'arborescence est plus importante que celle du polymère, du fait que les arborescences d'eau sont constituées de microcavités remplies d'eau. La permittivité de cette zone augmente avec la teneur en eau. Cette deuxième hypothèse a été formulée comme suit :

si nous nous situons, pour simplifier, dans le cas d'un champ uniforme on a $\sigma = D_{N2} - D_{N1}$;

σ est la densité superficielle de charge entre les milieux 1 et 2 ; D_{N1} et D_{N2} sont les composantes normales de l'induction dans les deux milieux de permittivités ϵ_1 et ϵ_2).

Si on se place dans le cas où on a conservation de la composante normale de l'induction donc on a :

$$\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2$$

avec ϵ_1 permittivité du polymère de la zone dégradée

ϵ_2 permittivité du polymère

ϵ_1 augmente avec la quantité d'eau entrée dans la zone d'arborescences pour maintenir la relation $\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2$ il faut que E_1 diminue ; l'augmentation de la permittivité du matériau en présence d'arborescence fait abaisser le champ local dans l'arborescence et en particulier à la pointe, lieu où s'amorce le claquage comme le montrent les observations optiques.



Photo. 1



Phot. 2



Photo. 3

PHtos 1,2;3 :montrant le chemin suivi par le claquage en présence d'arborescence d'eau.

Le claquage se produisant pour un certain champ à la pointe (champ intense), il est nécessaire, en présence d'arborescences d'eau, d'augmenter la tension pour lui permettre d'atteindre cette valeur. Ceci explique que la tension de claquage augmente en présence d'arborescences d'eau.

2.c.b. Arborescences faites à 65° C

L'effet de la présence d'une arborescence d'eau sur la tension de claquage ayant été montré de manière indiscutable et ayant été expliqué par une augmentation de la permittivité dans la zone de l'arborescence due à la présence d'eau, nous avons voulu voir de plus près si l'augmentation de la teneur en eau observée (mesures des pertes diélectriques) dans le cas des arborescences faites à 65° C pouvait influencer la tension de claquage.

Les arborescences sont faites à 65° C après 330 heures de mise sous tension, par la suite les échantillons ont été mis à température ambiante pendant 24 heures avant de faire les mesures de claquage, afin d'avoir un équilibre thermodynamique ; les résultats sont présentés sur le tableau II.b.

n°	d(μm)	L arbo (μm)	V(claquage) (kV)	temps de claq. (s)	E (MV/cm)
1	805	166	40	120s	14
2	800	164	40	150s	14
3	810	162	40	310s	14
4	797	198	40	613s	14
5	790	186	40	1800	14
6	796	183	40	1800	14
7	795	195	40	550s	14
8	770	169	40	920s	14
9	798	162	40	1800	14
10	800	174	40	1800	14
11	565	109	40	120s	14
12	570	135	40	150s	15
13	570	109	40	600s	15
14	576	125	40	1800	15
15	570	124	40	1800	15
16	578	126	40	1800	15
17	570	128	40	560s	15
18	576	121	40	1800	15
19	560	121	35	206s	13
20	565	117	40	300s	15

Tableau II-a: temps et tension de claquage mesurés à 25°C sur des échantillons ayant des arborescences faites à 65°C.

La tension moyenne V_{moy} est nettement supérieure à 40 kVmax.

N.B. : Pour des temps de 1800 s, les échantillons n'ont pas claqué à 40 kV_{max}. tension maximale fournie par le transformateur.

2.c.b.1. Comparaisons

Nous constatons d'abord que la tension de claquage moyenne V_{moy} mesurée sur des échantillons ayant des arborescences faites à 65° C (tableau II.b) est nettement plus grande que celle des échantillons sans arborescences d'eau (tableau I.a.) : V_{moy} passe de 26 kV à une valeur supérieure à 40 kV_{max}.

Nous constatons ensuite, et c'est le résultat nouveau et essentiel pour notre étude, que cette tension de claquage moyenne de plus de 40 kV, obtenue avec des arborescences faites à 65° C, est aussi plus grande que celle obtenue avec des arborescences faites à l'ambiante ($37 \text{ kV} \pm 1,5 \text{ kV}$) : même si la différence est relativement faible, c'est le résultat que nous attendions.

c.3.Claquage à 65° C sur des échantillons avec arborescences

a. Arborescences faites à l'ambiante

Les arborescences sont faites à l'ambiante puis placées dans une enceinte portée à 65° C pendant 24 heures sans tension, les mesures de claquage sont faites à 65° C, en portant l'huile de silicone et la cellule à une température voisine de 70° C ; les résultats sont présentés sur les (tableaux III.a et b).

n°	d(μm)	L arbo (μm)	V(claquage) (kV)	temps de claq. (s)	E (MV/cm)
1	570	167	30	100 s	11
2	570	171	30	85s	11
3	560	155	20	212s	7.4
4	570	167	20	120 s	7.4
5	565	157	30	90s	11
6	575	143	30	300s	11
7	565	157	35	50s	13
8	570	162	25	65s	9.2
9	570	160	20	96s	7.4
10	575	136	30	150s	11

Tableau III-a: tension et temps de claquage mesurées à 65°C sur des arborescences faites à 25°C.

$L_{moy}=157\mu m$

$V_{moy}=27\text{ kV}$.

a.1. Comparaisons

Les résultats du (tableau III.a.) montrent que l'augmentation de température de claquage réduit la tension moyenne de claquage dans le cas des arborescences faites à l'ambiante (tableaux II et III.a) ; V_{moy} passe de 37 kV à 27 kV, cas des claquages faites à l'ambiante et à 65° C respectivement.

L'abaissement de la tension de claquage du matériau dû à l'augmentation de température observé en absence d'arborescence se retrouve aussi en présence d'arborescence d'eau.

b. Arborescences faites à 65° C

n°	d(μm)	L arbo (μm)	V(claquage) (kV)	temps de claq. (s)	E (MV/cm)
1	560	128	35	100 s	13
2	570	116	35	20 s	13
3	570	124	40	300s	15
4	570	119	35	40 s	13
5	550	128	35	108s	13
6	575	107	40	260s	15
7	565	119	40	60s	15
8	560	95	35	80 s	13
9	570	119	40	300s	15
10	565	105	40	400s	15

Tableau III-b: temps et tension de claquage mesurés à 65° sur des arborescences faites à 65°C.

$L_{moy}=116\mu m$

$V_{moy}=37.5\text{ kV}$

b.1. Comparaison

Nous constatons d'abord, comme ci-dessus pour des arborescences faites à l'ambiante, que l'augmentation de température de claquage réduit la tension moyenne de claquage pour des arborescences faites à 65° C dans des les mêmes conditions (tableaux III.b. et II.b.) : la valeur de la tension passe de plus de 40 kV à 37,5 kV. Ce qui est le plus important pour notre étude est le résultat suivant : si le claquage est fait à 65° C, il y a une différence très nette (bien plus nette qu'à l'ambiante) entre la tension de claquage des échantillons ayant des arborescences faites à l'ambiante et à 65° C : la tension moyenne de claquage passe de 27 kV à 37,5 kV.

L'augmentation de la teneur en eau de l'arborescences faite à 65° C par rapport à l'ambiante influe de manière indiscutable sur la tension de claquage.

En fait, ce résultat obtenue avec essai de claquage à 65°C, est plus marqué que dans le cas de l'essai de claquage fait à 25° C : ceci peut s'expliquer par le fait que l'abaissement de température de 65° C à 25° C pendant 24 heures, préalablement aux essais de claquage à 25° C, fait partir une partie de l'eau existant dans l'arborescence.

Cet abaissement de la teneur en eau a été démontré par des mesures de pertes diélectriques (voir page138).

Les résultats des mesures de claquage faites à 65° C donnent des arguments supplémentaires pour confirmer l'hypothèse de la diminution du champ électrique sur la pointe dû à l'augmentation de la permittivité consécutive à l'augmentation de la teneur en eau (paragraphe 3.b.1.1.).

c.4.Conclusion

Sur notre modèle d'étude en géométrie aiguille d'eau/plan la tension de claquage pour des arborescences faites à 65° C est plus grande que pour des arborescences faites à 25° C.

Ceci confirme que la teneur en eau (dégradation interne) des arborescences faites à 65° C est supérieure à celles des arborescences faites à l'ambiante, en accord avec les mesures de pertes diélectriques.

V CONCLUSION

Nous concluons, que les arborescences faites à 65° C présentent une dégradation plus importante que celles faites à l'ambiante, ceci a été confirmé par :

- . les observations optiques qui ont montré des différences nettes de structures internes des arborescences (les arborescences faites à 65° C sont plus sombre en lumière transmise que celles faites à l'ambiante).

- . une augmentation des pertes diélectriques globales de l'échantillon, mettant en évidence une quantité plus importante d'eau, dans les arborescences faites à 65° C, que dans celles faites à l'ambiante.

- . La présence des pics en I.R.T.F. mettant en évidence une oxydation détectable dans le cas des arborescences faites à 65° C, qui ne l'est pas dans le cas des arborescences faites à l'ambiante.

- . Une augmentation nette de la tension de claquage en géométrie pointe-plan qui est fonction de la teneur en eau dans la zone dégradée, qui s'explique par un abaissement du champ local à la pointe, lieu d'amorçage du claquage.

CONCLUSION GENERALE:

L'étude que nous avons présentée visait à lever un certain nombre de contradictions rencontrées dans la littérature à propos de l'influence de la température sur la dégradation du polyéthylène due au phénomène des arborescences d'eau et à expliquer les résultats obtenus.

Le modèle d'aiguille d'eau mis au point au laboratoire permettant la visualisation directe des arborescences même sous champ électrique nous a permis de faire une étude nouvelle et d'examiner séparément les différentes phases du développement des arborescences.

Nous avons mesuré le temps de retard à l'amorçage des arborescences d'eau pour différentes températures. Alors qu'à température ambiante les arborescences présentent des temps de retard à l'amorçage très dispersés (quelques heures à plusieurs centaines d'heures), à plus haute température les temps de retard sont très faibles et peu dispersés. Après une étude de l'influence des traitements thermiques de recuit et de trempe nous avons pu proposer une interprétation fondée sur les modifications morphologiques du polymère au niveau de l'interface.

La cinétique de propagation des arborescences d'eau est d'autant plus lente que la température est plus élevée (par exemple un facteur 4 entre la température ambiante et 65°C dans le cas des échantillons qui ont subi 48 heures de dégazage et 24 heures de recuit sous azote). Comme dans le cas de la phase d'amorçage, nous avons étudié l'effet des traitements thermiques ce qui nous a conduit à formuler une interprétation fondée sur l'effet de la température sur le comportement mécanique des microcavités.

Cet abaissement de la cinétique de propagation des arborescences quand la température augmente est accompagné d'une augmentation de la dégradation interne du matériau et de sa teneur en eau, phénomènes mis en évidence par microscopie optique et mesures d'angle de pertes; au niveau microscopique, une étude exploratoire par I.R.T.F nous laisse présumer, dans les arborescences produites à température élevée, l'existence d'un niveau d'oxydation supérieur à celui des arborescences faites à l'ambiante.

Enfin nos résultats de l'étude de l'effet de la température sur la phase de propagation sont en accord avec l'interprétation mécanique de la propagation des arborescences et donnent des arguments en sa faveur.

L'augmentation de la dégradation interne de l'arborescence avec la température a des conséquences directes sur les propriétés diélectriques du matériau et, en particulier sur sa rigidité diélectrique: nos mesures de tension de claquage sur arborescences individuelles produites à des températures différentes ont montré des différences significatives qui s'interprètent par des modifications du champ électrique local dues à des variations de permittivité induites par des teneurs en eau différentes.

Le suivi de l'effet de la température dans les différentes phases du développement d'arborescences individuelles nous a permis de clarifier les connaissances sur l'effet de la température sur le phénomène d'arborescences d'eau. Nous avons pu éliminer les confusions existant entre la propagation et la dégradation interne, et lever les contradictions concernant la tension de claquage en présence d'arborescences d'eau.

Notre étude confirme l'importance du rôle de la dégradation interne à l'arborescence dans l'appréciation de l'endommagement des matériaux dû aux arborescences d'eau.

ANNEXES

PLAN

GENERALITES SUR LA STRUCTURE DES POLYMERES

- I** Définition et concepts :
 - a. Notion de polymères
- II** Les différentes structures d'un polymère
 - a. Polymères amorphes ou vitreux
 - b. Polymères cristallins
 - c. Polymères semi-cristallins
- III** Morphologie de la phase cristalline
 - a. Monocristaux
 - b. Sphérolites
- IV** Mécanismes de cristallisation
 - 1. Cristallisation à partir de solutions diluée
 - 2. Cristallisation en masse
- V** Degré de polymérisation, masse moléculaire
- VI** Taux de cristallinité, masse volumique
- VII** Effet de la température sur la fusion cristalline
- VIII** Propriétés électriques des polymères

IX Propriétés diélectriques des polymères

- a. Influence de la température et de la fréquence sur les pics de relaxation (Pic a, Pic b , Pic g , Pic d)

LE POLYETHYLENE

I Origine du PE

II Polymérisation

1. Forme visqueuse
2. Forme solide
 - a. Haute pression ou basse densité
 - b. Basse pression ou haute densité

Tableaux de mesures des pertes diélectriques

Courbes de propagation des arborescences d'eau.

GENERALITES SUR LA STRUCTURE DES POLYMERES

I. DEFINITION ET CONCEPTS :

I.a. Notion de polymère :

Une molécule de polymère est formée de plusieurs petites unités moléculaires (monomères) liées entre elles par des liaisons de covalence [116,117].

Les unités qui se répètent tout au long de la chaîne de polymère et qui caractérisent sa composition chimique s'appellent motif constitutif et dérive du monomère par simple redistribution des valences ou par élimination d'une petite molécule [116].

II. LES DIFFERENTES STRUCTURES D'UN POLYMERE :

Un polymère peut exister sous trois formes : forme amorphe, cristalline ou semi-cristalline.

II.a. Polymères amorphes ou vitreux :

Dans les polymères amorphes les chaînes moléculaires sont disposées en désordre, lors de la solidification. Elles ont une configuration en pelote statistique, exemple (polystyrène).

II.b. Polymères cristallins :

Dans les polymères cristallins, les chaînes moléculaires sont bien ordonnées parallèlement les une aux autres. Dans la plupart des polymères organiques naturels ou synthétiques l'organisation des chaînes n'est que partielle exemple (protéines...) [116,117, 118].

II.c. Polymères semi-cristallins :

Dans les polymères semi-cristallins, il existe des zones amorphes et d'autres cristallines, la disposition régulière des chaînes n'est que partielle par exemple (polyéthylène, polypropylène...).

L'étude aux rayons x, montre l'existence de taches de diffraction généralement floues (phases cristallines) sur lesquelles se superpose, le plus souvent, un halo diffus caractéristique d'une substance amorphe.

III. MORPHOLOGIE DE LA PHASE CRISTALLINE :

La morphologie concerne l'arrangement des structures cristallines entre elles au sein du matériau solide.

Dans les polymères, il existe deux formes morphologiques principales, les monocristaux et les sphérolites [116, 117, 120].

III.a. Monocristaux :

Ils sont préparés par cristallisation lente à partir de solutions diluées, ou de germes de cristallisation.

a.1. Morphologie des monocristaux :

Des études faites au microscope électronique montrent que les monocristaux se présentent sous forme de couches minces ou lamelles, d'épaisseur uniforme ; la plupart de ces monocristaux ont la forme de losanges, de dimensions comprises entre 10 et 100 μm , et organisés en pyramides creuses ou en spirales.

Dans les cristaux de polymères les axes des chaînes macromoléculaires sont perpendiculaires aux grandes faces de losanges [118].

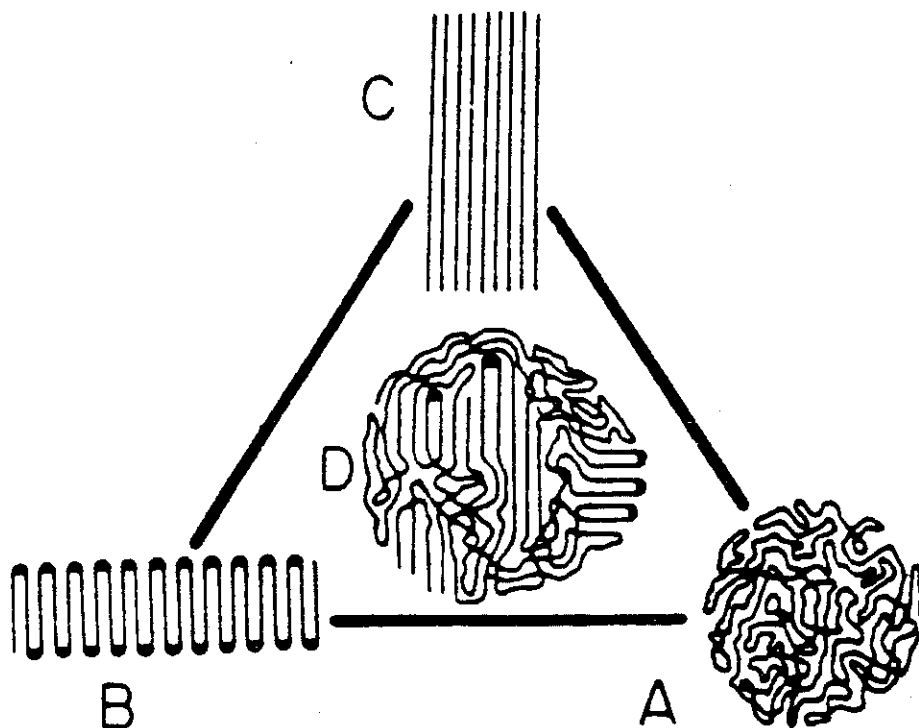
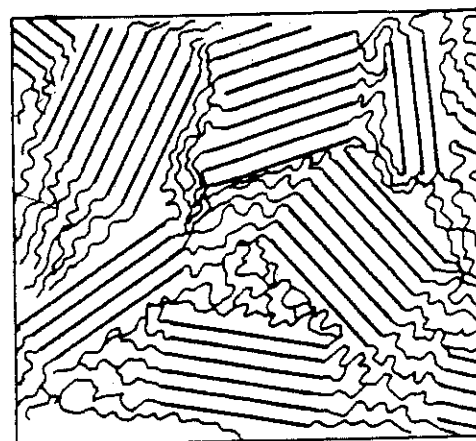
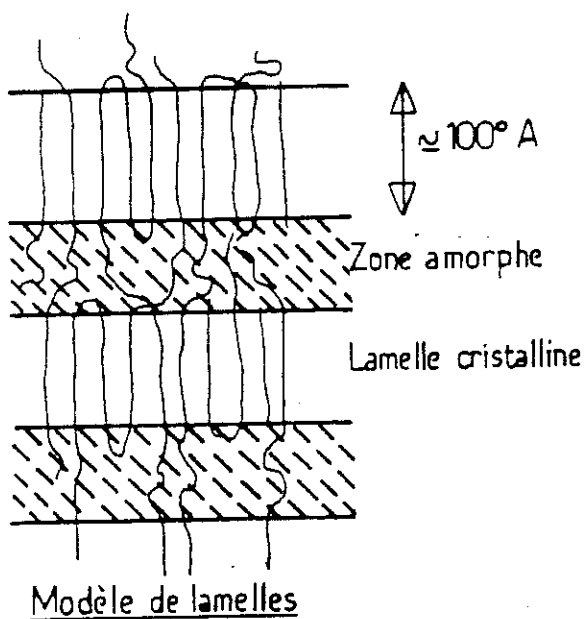


Fig.I: Représentation schématique de la morphologie des polymères.

- A. Etat amorphe (modèle de la pelote statistique)
- B Etat cristallin (modèle des chaînes repliées)
- C Etat semi-cristallin

MORPHOLOGIE CRISTALLINE DANS LE P.E.



Modèle de faisceaux



Fig. 2: Monocristaux
de polyéthylène

Le monocristal lamellaire comporte une partie centrale cristalline comprise entre deux surfaces amorphes comprenant des plis de chaînes mais excluant les bouts de chaînes [118, 119].

Les plis de chaînes ne sont pas totalement désordonnés mais correspondent à une légère orientation des segments de la chaîne le long de l'axe C du cristal.(fig. 3).

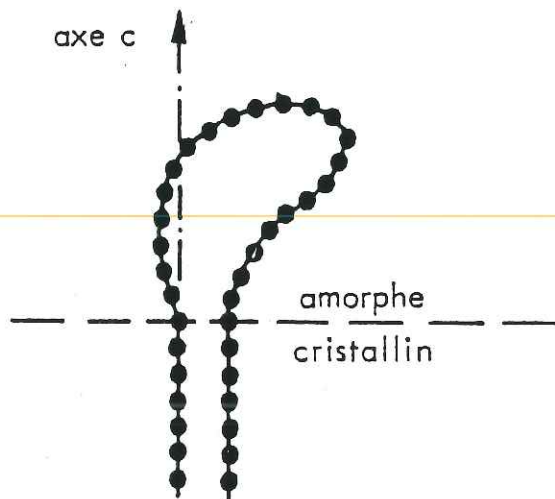


Fig. 3: Représentation schématique
d'un pli de chaîne dans le mono-
cristal du polyéthylène.

III.b. Sphérolites :

Constituées d'entités cristallines plus petites appelées cristallites rayonnant sous forme de fibrilles à partir d'un point dans toutes les directions selon un modèle radial ou concentrique. Leurs croissance se fait à partir de l'état fondu, autour d'un germe.

Entre deux nicols croisés, elle a l'aspect d'une croix de malte sombre sur le fond clair, le diamètre des sphérolites varie de quelques dizaines de microns à quelques millimètres.

La forme et les dimensions des sphérolites dépendent essentiellement des conditions de cristallisation.

Lorsque la température de cristallisation est très proche de celle de fusion, les sphérolites ont une structure fibrillaire visible au microscope optique.

A plus basse température, le nombre de centres de cristallisation est plus élevé et la structure fibrillaire n'est plus visible au microscope optique mais observable au microscope électronique.

SUPRASTRUCTURE SPHEROLITIQUE

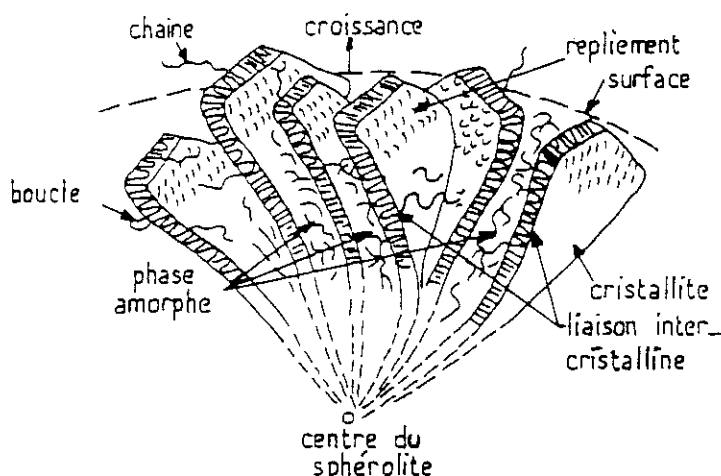
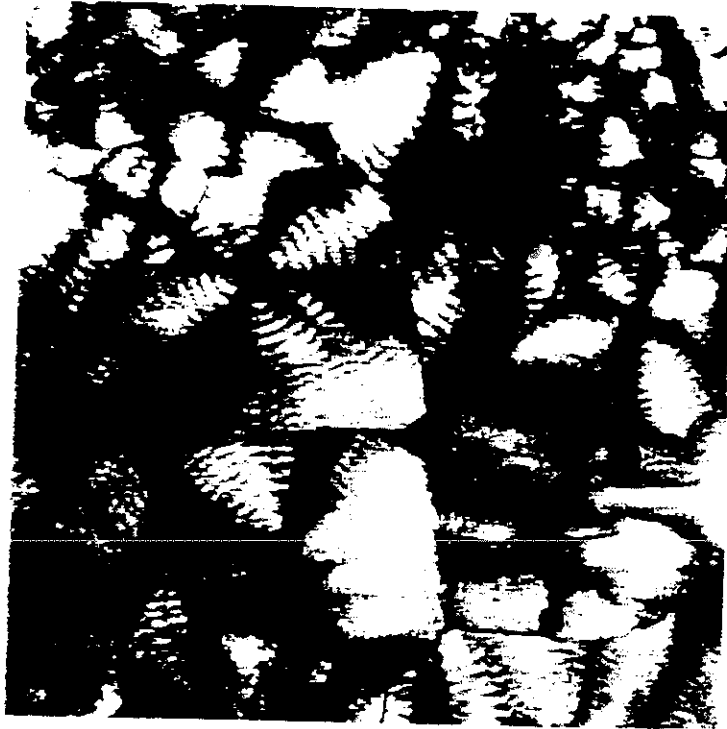


Fig. 4: Sphérolites du polyéthylène [116]

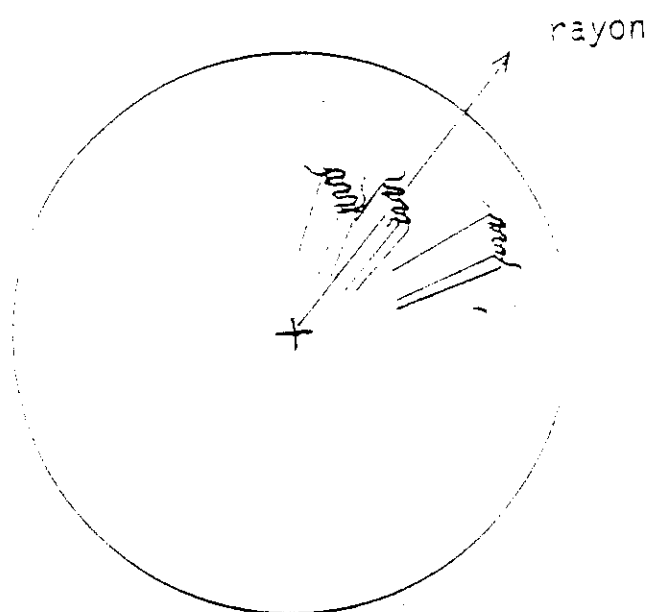
L'étude de la disposition des chaînes macromoléculaires à l'intérieur des sphérolites se fait à partir de la mesure de la biréfringence, ou par la technique des RX. Les chaînes macromoléculaires sont orientées perpendiculairement au rayon.

Pour réduire le nombre de nucléations et obtenir des sphérolites volumineux il suffit de faire un refroidissement très lent, après fusion, sur un polymère ne contenant qu'une faible concentration d'impuretés.

Une variation brusque vers les basses températures sera accompagnée de formation d'un nombre considérable de centres de nucléations, et non de sphérolites. Et on peut dire que la cristallinité d'un polymère est toujours très faible [118, 11, 121, 127, 126].



Sphérolites annelés de polyéthylène microscopie optique
entre polariseurs croisés



Schema de la disposition radiale des lamelles
dans le sphérolite

Fig.II-5: Structure d'un sphérolite de P.E.

Les polymères sont des corps ordonnés et désordonnés à longue distance.

On peut dire que toutes les entités cristallines (sphérolites, cristallites, monocristaux ...) peuvent exister simultanément dans un polymère. Leurs dimensions ne sont pas identiques.

Sphérolites	Cristallites	Monocristaux
$> 10^{-4}$ cm	$5 \cdot 10^{-7} - 20 \cdot 10^{-7}$ cm	$10^{-6} - 10^{-4}$ cm

Leur répartition est fonction de la manière dont il a été obtenu le polymère à l'état solide [118].

IV. MECANISMES DE CRISTALLISATION :

1. Cristallisation à partir de solutions diluées qui est basée sur le principe de cristallisation par repliement des molécules, et peut provoquer la formation ou la disparition d'agglomérats cristallins qui constituent les germes de cristallisation.

2. Cristallisation en masse. Ce processus se fait à partir de l'état fondu.

La température de cristallisation a un effet très important sur la vitesse de croissance des sphérolites, ainsi que celui de cristallisation globale des polymères.

Le phénomène de cristallisation passe par deux phases :

1. *Cristallisation primaire* : durant laquelle la vitesse de croissance des sphérolites est supposée constante.

2. *Cristallisation secondaire* : beaucoup plus lente que la précédente, elle s'accompagne par un accroissement de densité cristalline.

V. DEGRE DE POLYMERISATION, MASSE MOLECULAIRE :

Le degré de polymérisation et la masse moléculaire caractérisent un polymère [116, 117, 118, 11].

Le degré de polymérisation " D_p " d'un polymère est égale au nombre de motifs unitaires contenus dans la molécule.

La masse moléculaire " M " d'un polymère est égale au produit de la masse du motif " M_i " par le degré de polymérisation " D_p ".

VI. TAUX DE CRISTALLINITE, MASSE VOLUMIQUE :

Le taux de cristallinité " X " d'un polymère semi-cristallin se définit comme le rapport de la masse de sa phase cristalline à la masse totale du polymère.

De nombreuses techniques sont utilisées pour la détermination du taux de cristallinité: Rx, mesure de densité par dilatométrie, mesures calorimétriques...[116,122].

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

La deuxième méthode consiste à mesurer la masse volumique (ou le volume spécifique) $V_{sp} = X V_{cr} + (1-X) V_{am}$

V_{sp} : Volume spécifique mesuré après une cristallisation (fig. 7)

X : taux de cristallinité.

$1 - X$: fraction de la partie amorphe.

V_{am} : est obtenue par mesure du volume spécifique du polymère fondu à différentes températures.

$$X = \frac{V_{am} - V_{sp}}{V_{am} - V_{cr}}$$

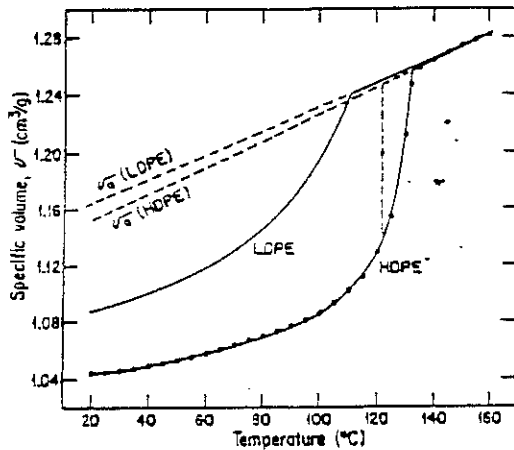


Fig. 7: Variation du volume spécifique en fonction de la température [60]

Specific volume of LDPE (from [3]) and of HDPE as a function of temperature.

La masse volumique croît avec le taux de cristallinité.

Les propriétés mécaniques, optiques et thermiques dépendent du taux de cristallinité.

La disposition des chaînes macromoléculaires dans les parties cristallines d'un polymère est plus serrée que dans les parties amorphes.

La densité des cristallinites est supérieure à celle des zones amorphe [116, 119]. Le taux de cristallinité décroît avec la température (fig 8).

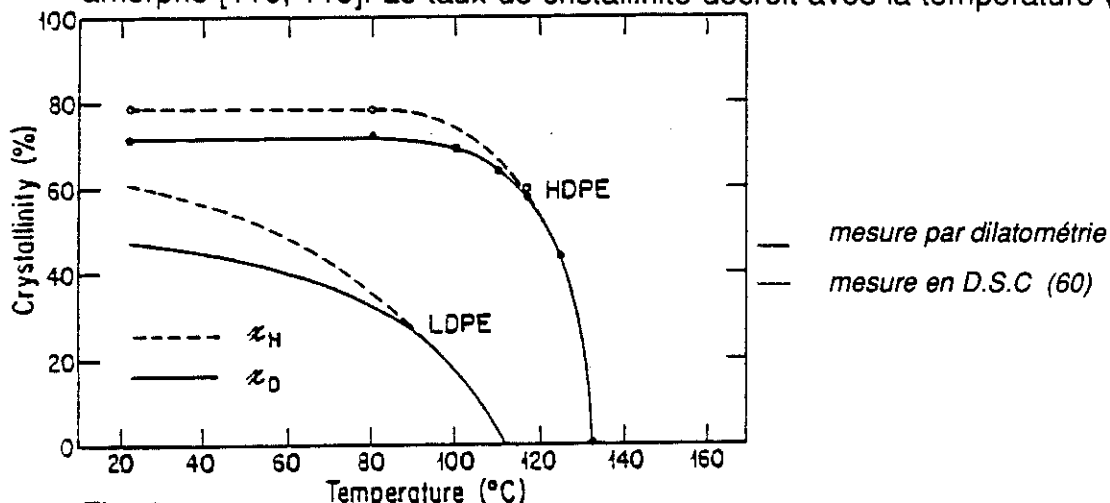


Fig. 8: Variation du taux de cristallinité en fonction de la température du polyéthylène basse et haute densité.

VII. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA FUSION CRISTALLINE :

La température de fusion diminue lorsque la masse moléculaire décroît. La température à laquelle les derniers cristaux fondent correspond à la température de fusion apparente ou observée.

Le recuit a des effets remarquables sur la cristallinité, ainsi que sur la tenue mécanique du polymère ; il pourra augmenter ce taux de cristallinité et relever la température de fusion dans une proportion qui est influencée par la température et la durée du recuit.

Le recuit produit la fusion des entités cristallines et les recristallisent pendant un temps très lent, ce qui produit la variation de cristallinité au cours du recuit.

Si les cristaux sont minces on peut avoir une fusion totale, par contre si ces cristaux sont épais, il se produit une fusion très partielle à l'endroit des faces, la partie centrale du cristal reste solide.

Au dessous de la température de transition vitreuse, les polymères se comportent comme des solides rigides généralement fragiles.

Il y a une brusque diminution du module d'élasticité aux températures supérieures à celle de ramolissement des zones amorphes des polymères semi-cristallins. Ce comportement thermique est utilisé industriellement pour la mise en oeuvre des polymères : moulage, extrusion...

Les polymères peuvent se présenter selon la température à laquelle on les soumet dans différents états physiques.

1. Etat vitreux ou solide rigide : dans cet état, le polymère présente, pour de faibles valeurs de la déformation, une élasticité Hookienne. En revanche, pour des contraintes plus élevées, il se casse facilement. Pour les polymères semi-cristallins, la phase amorphe subit une transition vitreuse moins bien définie.

2. Etat solide non rigide : le polymère quitte l'état vitreux et passe à un état de moindre rigidité et peut avoir des caractéristiques plastiques ou élastiques caoutchoutiques.

Les polymères semi-cristallins, grâce à leur partie cristalline, manifestent des caractéristiques de plasticité après abandon de l'état vitreux, sur un intervalle plus ou moins long de température puis, sous l'effet de l'échauffement, les caractéristiques de l'élasticité caoutchoutique apparaissent en se combinant aux caractéristiques de plasticité.

3. Etat liquide et visqueux : les polymères semi-cristallins fondent progressivement et la largeur de l'intervalle de fusion est sensiblement proportionnelle à la teneur en partie amorphe [118].

VIII PROPRIETES ELECTRIQUES DES POLYMERES

La conductivité σ est due aux déplacements des différents porteurs de charges sous l'action du champ électrique.

conductivité électrique $\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q \mu_n n + q \mu_p p$.

σ_n et σ_p conductivités partielles dues respectivement à la migration des électrons et des trous.

n et p respectivement les concentrations des électrons et des trous.

μ_n et μ_p leurs mobilités

q charge élémentaire $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

conductivité ionique $\sigma = \sum Z_i n_i \mu_i q$

Z_i : le nombre de charge d'un ion d'espèce i , de mobilité μ_i et de concentration n_i .

de nombreux facteurs influent sur les valeurs des propriétés électriques des polymères.

a. Influence de l'eau

La présence de molécules d'eau augmente la conductivité du matériau et la variation de la conductivité σ en fonction de la teneur en eau H (rapportée au produit supposé sec) peut avoir deux formes [116]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\alpha H} \quad \text{ou} \quad \rho = \rho_0 e^{-\alpha H}$$

$$\sigma = \sigma'_0 H^n \quad \text{ou} \quad \rho = \rho'_0 H^{-n}$$

α et n : constantes caractéristiques du matériau.

b. Influence des impuretés ioniques

Comme pour le cas de l'eau, la présence d'ions augmente la conductivité dans des proportions variables, qui dépendent de la nature des ions, par exemple (les sels des métaux alcalinoterreux ont une influence moindre que ceux des métaux alcalins).

c. Plastifiants

Un plastifiant est une impureté ajoutée volontairement pour diverses raisons à un polymère. Son influence dépendra de la nature des molécules qui le composent et également des interactions entre les molécules et les chaînes du polymère, s'il est polaire, on pourra s'attendre à des lois de variations de la conductivité semblable à celle de l'eau, s'il est non polaire, la conductivité du polymère ne sera pas sensiblement augmentée par addition d'un plastifiant.

IX PROPRIETES DIELECTRIQUES DES POLYMERES

a. Influence de la température et de la fréquence sur les pics de relaxation

Les surfaces des bandes d'absorption (variation de ϵ'' et de $\tan\delta$) mettent en évidence l'existence de zones présentant des maximums et qui ont été attribuées à des mécanismes de relaxation dipolaire de type Debye. De même, il y a une forte absorption pour les basses fréquences et pour les températures élevées. Cette dernière pourrait être due à un mécanisme de conductivité.

Aux basses et moyennes fréquences apparaît un phénomène d'absorption différent dû à l'existence d'une polarisation interfaciale du type Maxwell-Wagner-Sillars (M.W.S.). La partie imaginaire de la permittivité complexe ϵ'' peut avoir la forme:

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\text{Debye}} + \epsilon''_{\text{conductivité}} + \epsilon''_{\text{MWS}}$$

Selon les conditions expérimentales et la nature des matériaux, certains termes peuvent diminuer et même être supprimés.

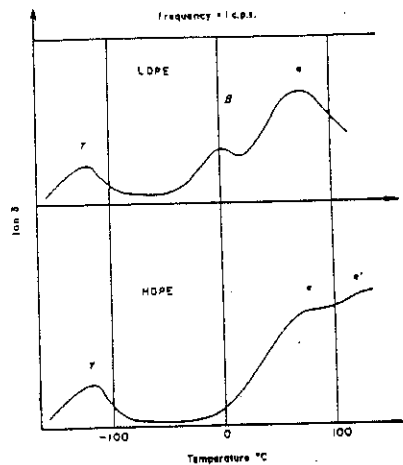


Fig. 9. Courbes des transitions mécaniques du polyéthylène [127,128].

Les courbes d'absorption sont déplacées vers les températures les plus élevées lorsque la fréquence augmente et vers les fréquences les plus élevées lorsque la température augmente.

La présence de plusieurs maximums sur les courbes d'absorption est désignée par des lettres α , β , γ , δ . Ces pics sont dus à des mouvements de segments polaires plus ou moins longs des chaînes principales et latérales ; ils sont caractérisés par une distribution de temps de relaxation.

Pic α : est appelé aussi α_c , car il est associé à la phase cristalline qui apparaît vers $30 \div 120^\circ\text{C}$ selon les conditions opératoires et la nature du matériau étudié.

Il a été attribué à divers types de mouvements moléculaires au niveau des cristallites lamellaires intéressant en particulier des repliements des chaînes situées à la surface des lamelles ou des éléments de chaînes repliés sur eux même au sein des lamelles. Ces mouvements peuvent être :

- glissement intergranulaires ou interlamellaires des réorientations des repliements avec mouvements coopératifs à l'intérieur de la chaîne ou

des rotations et torsions avec des translations de faibles amplitudes des chaînes à l'intérieur des cristallites [127, 128, 129].

Pic β : est appelé aussi α_a , car il est associé à la phase amorphe qui apparaît vers -30° , $+10^\circ\text{C}$ il est relié en général à des mouvements impliquant la rotation des segments latéraux autour d'un axe qui est soit la chaîne elle-même, soit le segment latéral. Ces mouvements peuvent entraîner des portions importantes (de 50 à 100 C) de la chaîne principale et correspondent à la transition vitreuse.

Pic γ : est appelé aussi β_a , apparaît vers $-150 + -120^\circ\text{C}$ il est dû à une rotation empêchée en villebrequin dans les polymères dont le motif structural contient un nombre de méthylène ≥ 4 , ou à la relaxation de bouts de chaînes associés à la présence de lacunes dans la phase cristallisés (PE) ou à une relaxation de défauts.

Pic δ : est appelé aussi γ il est situé à plus basse température, vers 20°K et il peut se décomposer en deux pics δ_c et δ_a qui ont été reliés respectivement à des mouvements de rotations de groupe méthyle dans la phase cristalline et amorphe.

LE POLYETHYLENE

I. ORIGINE DU POLYETHYLENE

Le polyéthylène est obtenu à partir du monomère d'éthylène.

Le gaz d'éthylène est facilement compressible et peut avoir plusieurs origines :

- au laboratoire : par deshydratation d'alcool
- dans l'industrie : par craquage des gaz

par craquage thermique des fractions d'huiles légères produites dans les raffineries de pétrole ; cette dernière méthode est couramment utilisée.

II. POLYMERISATION

En général, le P.E. se présente sous deux formes :

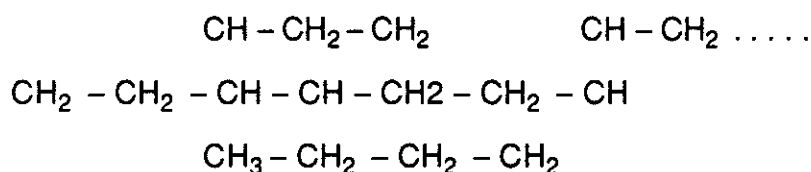
- liquide visqueux pour lubrification,
- solide translucide pour masse plastique, correspondant à deux préparations différentes (utilisé dans l'emballage, carrosserie de voiture, isolation de câbles, ...).

II.1. Forme visqueuse : L'éthylène de départ doit être purifié en particulier débarrassé totalement de CO_2 , CO , O_2 , N_2 , NH_3 et S qui rompraient les chaînes de polymères prématurément et encrasseraient le catalyseur Al Cl_3 .

II.2. Forme solide : elle s'obtient par deux procédés : haute et basse pression de polymérisation.

II.2.a - Haute pression : à une pression de 1000 + 3000 atm et une température de 100 + 300°C.

Les molécules du polyéthylène haute pression contiennent des chaînes ramifiées courtes et longues : pour cela, il donne du polyéthylène basse densité (PE BD). Ces dernières empêchent pratiquement les molécules de se serrer les unes contre les autres et donnent une faible cristallinité et une faible densité. Par exemple: les ramifications d'une molécule de PEBD :



Chacune des chaînes ramifiées contient un groupe de méthyl - CH_3 , pour mesurer la ramification, il suffit de dénombrer le nombre de méthyl par 100 atomes de carbone et ceci peut se faire par I.R.

II.2.b. Basse pression : la polymérisation d'éthylène se fait à faible température et sous pression normale suivant deux procédés :

1. *Procédé Ziegler Natta*: la polymérisation se fait à 140°C et une pression de $10 + 40$ atm en présence de catalyseurs $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ou TiCl_4 . Le polymère obtenu se rapproche de la structure la plus simple où la chaîne est complètement non ramifiée constituée du groupe - CH_2 - et du type linéaire et possède une ramification toutes les $100 + 1000$ carbones. Les molécules sont peut serrées d'où un taux de cristallinité $\approx 75\%$ et une densité $0,94 + 0,96$.

2. *Procédé Phillips* : utilise des pressions de $28 + 35$ kg/cm^2 et des températures un peu plus élevées $100 + 175^\circ\text{C}$.

Il utilise l'oxyde de chrome partiellement réduit sur support d'alumine-silice activé par la vapeur d'eau ou l'oxyde de nickel sur support de charbon de bois.

Le polyéthylène à basse pression (PEHD) possède un entassement très compact des molécules en donnant ainsi une densité plus élevée et une rigidité très grande par rapport à ceux obtenus avec les molécules ramifiées, cas du PEBD.

Les deux méthodes de fabrication du PE (BD et HD) agissent considérablement sur la structure des molécules [124, 125, 50].

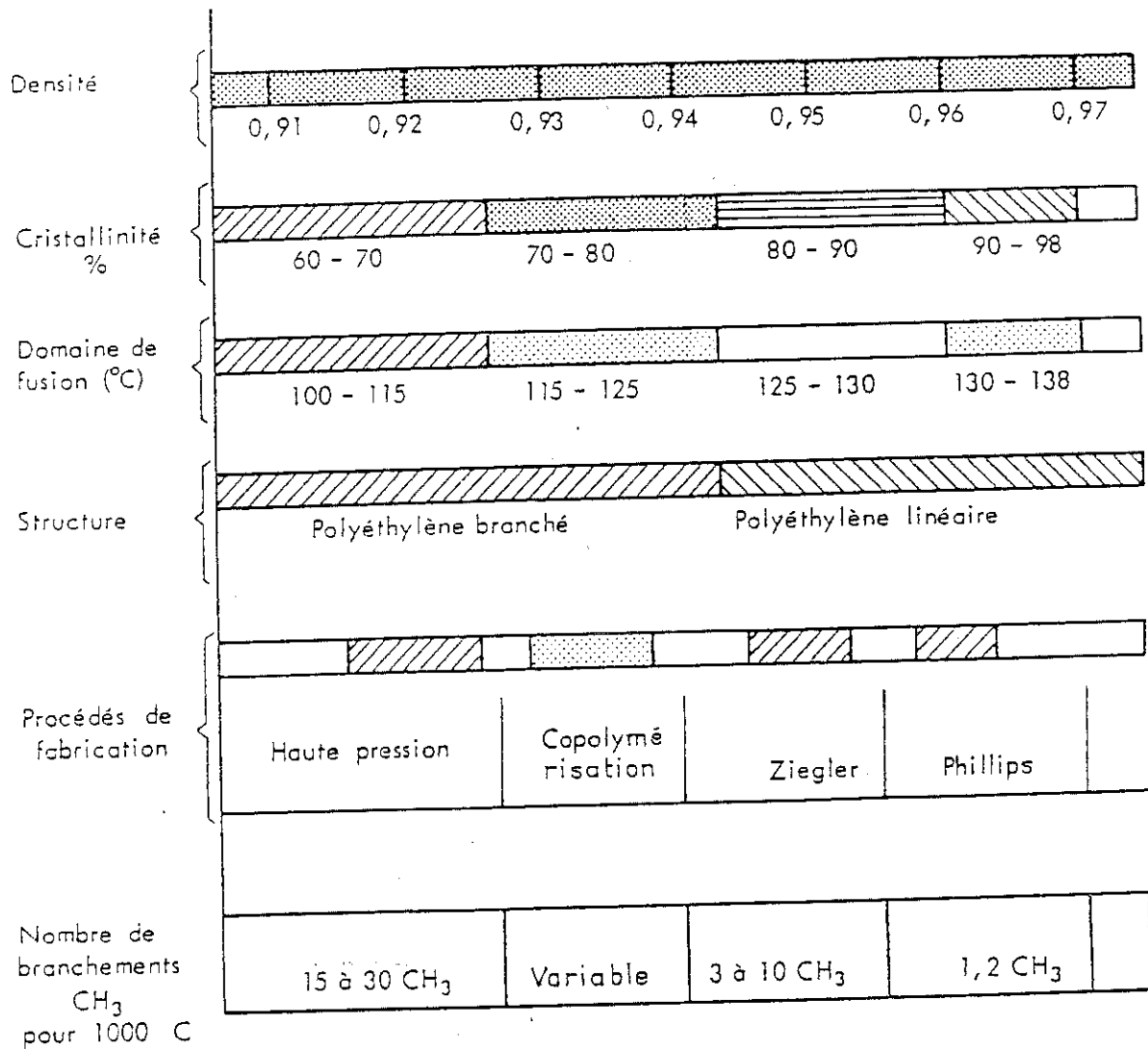


Tableau III: Récapitulatif des conditions d'obtention des différents polyéthylènes

N° échant.	capacitance (pf)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta)$ $\cdot 10^4(-2)$
10	0.366 pf	0.37	1.61
36	0.32 pf	0.34	1.7
48	0.338 pf	0.38	1.8
51	0.316 pf	0.214	1.1
53	0.355 pf	0.264	1.16
55	0.321 pf	0.268	1.33
57	0.310 pf	0.187	0.96
59	0.339 pf	0.17	0.798
310	0.389 pf	0.166	0.691
315	0.445 pf	0.21	0.75
Moyenne	0.35 pf	$0.257 \cdot 10^4 \cdot 10$	$1.19 \cdot 10^4 \cdot 2$

Tableau I-a:

N° échant.	capacitance (pf)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta)$ $\cdot 10^4(-2)$
35	0.307 pf	0.182	0.94
47	0.29 pf	0.18	0.99
93	0.345 pf	0.175	0.806
52	0.301 pf	0.143	0.76
54	0.317 pf	0.175	0.88
56	0.306 pf	0.183	0.95
58	0.405 pf	0.261	1.03
60	0.419 pf	0.25	0.95
314	0.511 pf	0.194	0.64
332	0.355 pf	0.136	0.61
Moyenne	0.355 pf	$0.188 \cdot 10^4 \cdot 10$	$0.86 \cdot 10^4 \cdot 2$

Tableau I-b:

N° échant.	capacitance (pf)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta)$ $\cdot 10^4(-2)$
22	0.325 pf	0.232	1.135
39	0.298 pf	0.197	1.051
43	0.378 pf	0.223	0.938
49	0.332 pf	0.176	0.843
75	0.321 pf	0.169	0.837
122	0.293 pf	0.197	1.06
134	0.384 pf	0.284	1.176
152	0.430 pf	0.305	1.128
192	0.475 pf	0.382	1.278
216	0.293 pf	0.188	1.023
Moyenne	0.353 pf	$0.235 \cdot 10^4 \cdot 10$	$1.047 \cdot 10^4 \cdot 2$

Tableau I-c:

Tableaux I: Mesures des pertes diélectriques à température ambiante.

N° échant.	capacitance (pf)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta)$ $\cdot 10^4(-2)$
22	0.395 pf	0.295	1.19
39	0.353 pf	0.496	2.23
43	0.44 pf	0.584	2.11
49	0.479 pf	0.853	2.83
75	0.305 pf	0.655	3.41
122	0.398 pf	0.734	2.95
134	0.419 pf	0.789	2.99
152	0.425 pf	0.895	3.55
192	0.489 pf	0.425	1.38
216	0.254 pf	0.392	2.45
Moyenne	0.395 pf	$0.612 \cdot 10^4 \cdot 10$	$2.49 \cdot 10^4 \cdot 2$

Tableau II-a:

mesures des pertes diélectriques à température ambiante
les mêmes échantillons que ceux du tableau I-c
mis à 65°C pendant 90 heures puis refroidis à
l'ambiante pendant 48 heures

N° échant.	capacitance (pf)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta)$ $\cdot 10^4(-2)$
35	0.33 pf	0.48	2.31
47	0.382 pf	0.765	3.18
93	0.4 pf	0.66	2.62
52	0.458 pf	1.16	4.03
54	0.38 pf	0.81	3.39
56	0.382 pf	0.83	3.45
58	0.426 pf	1.00	3.73
60	0.412 pf	0.87	2.59
314	0.428 pf	0.7	2.81
332	0.21 pf	0.65	4.92
Moyenne	0.381 pf	$0.188 \cdot 10^4 \cdot 10$	$3.28 \cdot 10^4 \cdot 2$

Tableau II-b:

mesures des pertes diélectriques à 65°C.
les mêmes échantillons que ceux du tableau I-b
mis à 65°C pendant 90 heures

N° échant.	capacitance (pF)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta) \cdot 10^4(-2)$	Larbo. (μm)
10	0.35 pF	0.8	3.63	155
36	0.322 pF	0.725	3.58	75
43	0.346 pF	0.54	2.48	59
51	0.308 pF	0.68	3.51	88
53	0.316 pF	0.76	3.82	126
55	0.321 pF	0.56	2.77	175
57	0.338 pF	0.52	2.44	117
59	0.33 pF	0.67	3.23	162
310	0.38 pF	0.57	2.39	136
315	0.386 pF	0.55	2.27	160
Moyenne	0.34 pF	$0.638 \cdot 10^4 \cdot 10$	$3.01 \cdot 10^4 \cdot 2$	125 μm

Tableau III-a:

mesures des pertes à l'ambiante.
les mêmes échantillons que ceux du tableau I-a
mis à 25°C, sous une tension de 10kV à 1500 Hz
pendant 140 heures.

N° échant.	capacitance (pF)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta) \cdot 10^4(-2)$	Larbo. (μm)
10	0.397 pF	0.9	3.6	207
36	0.364 pF	1.1	4.8	160
48	0.366 pF	0.92	4.	140
51	0.341 pF	0.9	4.19	143
53	0.42 pF	1.33	5.04	188
55	0.335 pF	0.64	3.03	204
57	0.345 pF	0.76	3.5	148
59	0.37 pF	0.77	3.3	190
310	0.41 pF	0.61	2.36	171
315	0.428 pF	0.74	2.75	205
Moyenne	0.378 pF	$0.867 \cdot 10^4 \cdot 10$	$3.66 \cdot 10^4 \cdot 2$	176 μm

Tableau IV-a:

mesures des pertes diélectriques à l'ambiante
les mêmes échantillons que ceux du tableau III-a
après 451 heures de mise sous tension à l'ambiante

N° échant.	capacitance (pF)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta) \cdot 10^4(-2)$
10	0.375 pF	0.857	3.63
36	0.356 pF	0.987	4.4
48	0.36 pF	0.89	3.93
51	0.335 pF	0.858	4.07
53	0.425 pF	1.05	3.93
55	0.32 pF	0.62	3.08
57	0.305 pF	0.725	3.78
59	0.365 pF	0.738	3.215
310	0.386 pF	0.635	2.615
315	0.405 pF	0.732	2.85
Moyenne	0.365 pF	$0.809 \cdot 10^4 \cdot 10$	$3.55 \cdot 10^4 \cdot 2$

Tableau V-a:

mesures des pertes diélectriques à l'ambiante
les mêmes échantillons que ceux du tableau IV-a
après 60 heures de mise hors tension à l'ambiante

N° échant.	capacitance (pF)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta) \cdot 10^4(-2)$	Larbo. (μm)
35	0.402 pF	1.49	5.89	86
47	0.418 pF	1.72	6.54	92
93	0.466 pF	1.72	5.87	100
52	0.47 pF	1.92	6.49	100
54	0.482 pF	1.6	5.23	110
56	0.49 pF	1.83	5.94	67
58	0.492 pF	1.65	5.33	102
60	0.485 pF	1.73	5.67	60
314	0.519 pF	1.93	5.91	120
332	0.567 pF	1.59	4.46	54
Moyenne	0.479 pF	$1.72 \cdot 10^4 \cdot 10$	$5.74 \cdot 10^4 \cdot 2$	89 μm

Tableau III-b:

mesures des pertes diélectriques à 65°C
les mêmes échantillons que ceux du
tableau (I et II -b):
mis à 65°C, sous une tension de 10 kV à
1500 Hz pendant 140 heures.

N° échant.	capacitance (pF)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta) \cdot 10^4(-2)$	Larbo. (μm)
35	0.51 pF	2.33	7.26	95
47	0.545 pF	1.895	5.53	102
93	0.515 pF	2.1	6.48	116
52	0.72 pF	2.53	5.51	138
54	0.594 pF	2.03	5.44	169
56	0.631 pF	1.83	4.61	95
58	0.601 pF	2.01	5.32	129
60	0.504 pF	2.2	6.94	69
314	0.609 pF	2.24	5.85	143
332	0.625 pF	2.1	5.34	90
Moyenne	0.585 pF	$2.13 \cdot 10^4 \cdot 10$	$5.83 \cdot 10^4 \cdot 2$	115 μm

Tableau IV-b:

mesures des pertes à 65°C
les mêmes échantillons que ceux du tableau III-b
après 451 heures de mise sous tension à 65°C

N° échant.	capacitance (pF)	conductance $\cdot 10^4(-10)$	$\lg(\delta) \cdot 10^4(-2)$
35	0.384 pF	1.59	6.58
47	0.359 pF	1.48	6.55
93	0.414 pF	1.39	5.33
52	0.512 pF	1.632	5.068
54	0.439 pF	1.287	4.15
56	0.494 pF	1.315	3.815
58	0.548 pF	0.932	2.704
60	0.497 pF	1.575	5.039
314	0.468 pF	1.69	5.74
332	0.497 pF	1.383	4.42
Moyenne	0.441 pF	$1.427 \cdot 10^4 \cdot 10$	$4.94 \cdot 10^4 \cdot 2$

Tableau V-b:

mesures des pertes diélectriques à l'ambiante
les mêmes échantillons que ceux du tableau IV-b
après 60 heures de mise hors tension à l'ambiante

N°éch.	capacitance (pF)	conductance $\cdot 10^{(-10)}$	$\lg(\delta) \cdot 10^{(-2)}$
10	0.33	0.605	2.92
36	0.34	0.713	3.34
48	0.37	0.312	1.35
51	0.39	0.568	2.38
53	0.32	0.433	2.15
55	0.3	0.420	2.23
57	0.295	0.531	2.86
59	0.312	0.459	2.34
310	0.338	0.438	2.06
315	0.384	0.511	2.12
may.	0.337	0.448	$2.37 \cdot 10^{(-2)}$

Tableau VI-a:

mesures des pertes diélectriques à l'ambiante
les mêmes échantillons que ceux du tableau V-a
après 600 heures de mise hors tension.

N°éch.	capacitance (pF)	conductance $\cdot 10^{(-10)}$	$\lg(\delta) \cdot 10^{(-2)}$
35	0.39	1.428	5.822
47	0.34	1.238	5.79
93	0.398	1.09	4.35
52	0.52	1.534	4.69
54	0.419	1.345	5.104
56	0.359	1.223	5.417
58	0.431	0.786	2.9
60	0.482	1.598	5.27
314	0.53	1.472	4.0416
332	0.51	1.252	3.903
may.	0.438	1.297	$4.77 \cdot 10^{(-2)}$

Tableau VI-b:

mesures des pertes diélectriques à l'ambiante
les mêmes échantillons que ceux du tableau V-b
après 600 heures de mise hors tension.

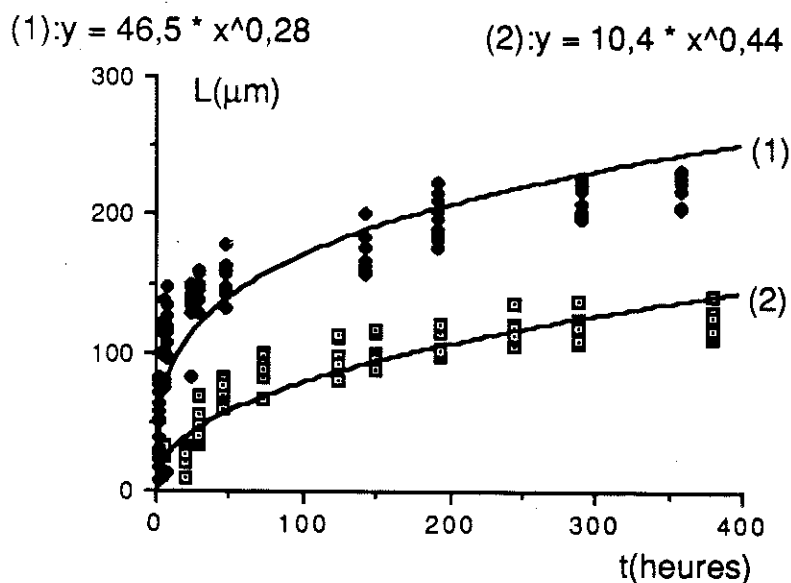


Fig.II-12: Courbes de propagation $L=f(t)$ sur des échantillons dégazé 24 heures à 30°C, puis recuit 24 heures sous azote à 70°C.

- 1- Expérience faite à l'ambiante
- 2- Expérience faite à 65°C.

$$(1): y = 10,1 \cdot x^{0,42}$$

$$(2): y = 4,8 \cdot x^{0,48}$$

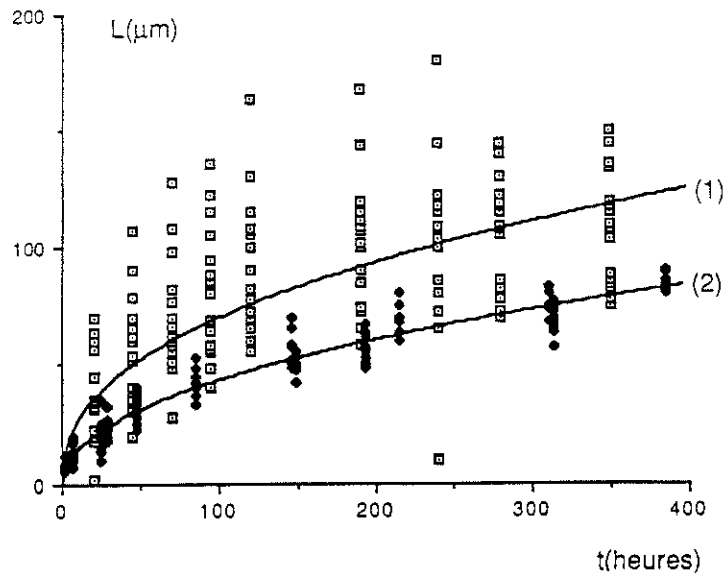


Fig.II-16: Courbes de propagation: $L=f(t)$ sur un polyéthylène (polymère C) non reticulé.

- 1- Expérience faite à l'ambiante sur des échantillons non dégazés et non recuits avec: $r=10,5 \mu\text{m}$, $V_{\text{eff}}=5\text{fV}$. [11]
- 2- Expérience faite à 65°C sur des échantillons dégazé 48 heures à 30°C puis recuits 24 heures sous azote à 70°C avec: $r=10\mu\text{m}$, $V=7\text{kV}$. (stagiaire interne au L.E.M.D).

$$(1): y = 16,5 \cdot x^{0,38}$$

$$(2): y = 4,9 \cdot x^{0,48}$$

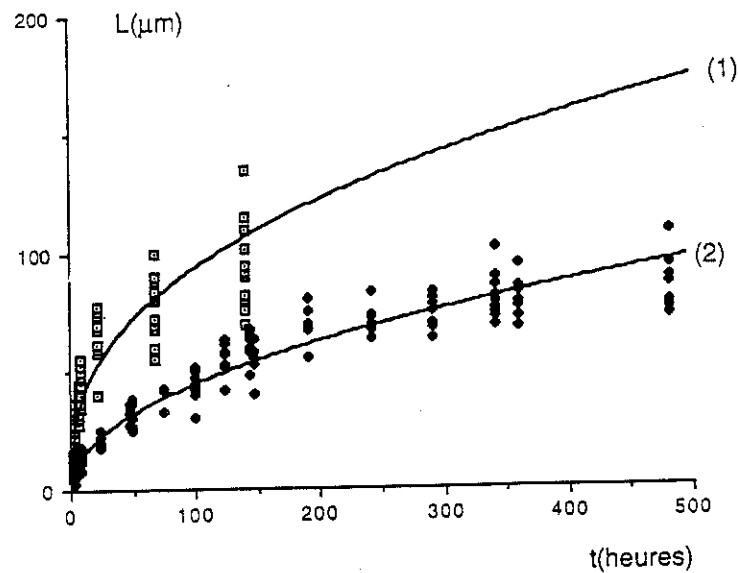


Fig.II-17: courbes de propagation $L=f(t)$ d'un autre polymère non reticulé.

- 1- Expérience faite à l'ambiante 24 heures de dégazage à 30°C , recuit 48 heures sous azote à 70°C avec: $r=9\mu\text{m}$, $V=5\text{kV}$ [11]
- 2- Expérience faite à 65°C 48 heures de dégazage à 30°C , 24 heures de recuit sous azote à 70°C avec: $r=10\mu\text{m}$, $V=7\text{kV}$ (stagiaire interne)

$$(1): y = 32,1 * x^{0,34}$$

$$(2): y = 7,2 * x^{0,42}$$

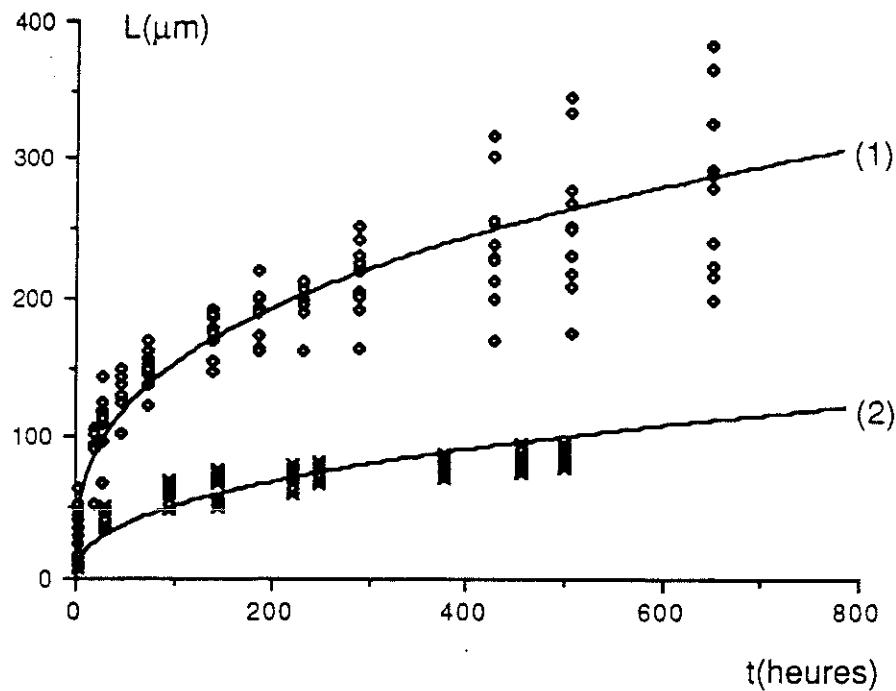


Fig.II-19 A: Courbes de propagation: $L=f(t)$ des échantillons ayant été dégazés 192 heures à 30°C puis recuits pendant 12 heures sous azote à 70°C.

- 1- Expérience faite à l'ambiante
- 2- Expérience faite à 65°C.

$$(1): y = 23,7 * x^{0,32}$$

$$(2): y = 10 * x^{0,35}$$

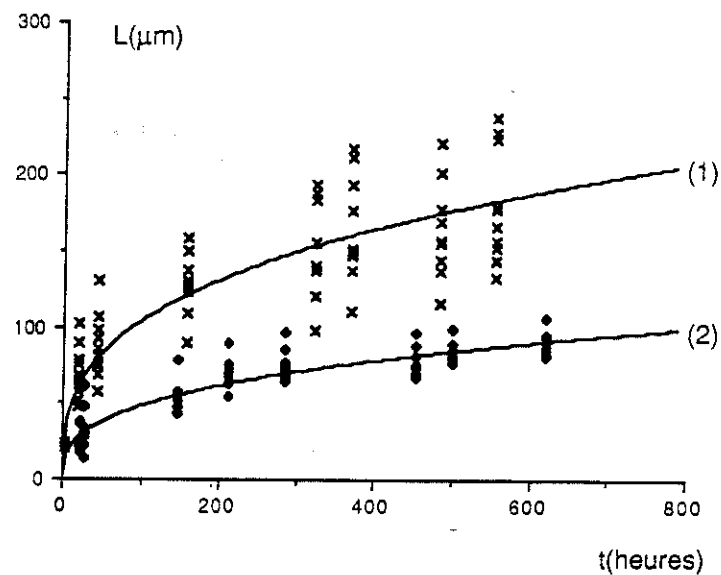


Fig.II-19 B: Courbes de propagation: $L=f(t)$ des échantillons ayant été dégazés 192 heures à 30°C puis recuits pendant 24 heures sous azote à 70°C.

- 1- Expérience faite à l'ambiante
- 2- Expérience faite à 65°C.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.P. CRINE, S. HORIDOSS, P. HINRICHSEN, A. HONDAYER,
G. KAJRUS.
Impurities in electrical trees grown in field aged cables
CEIDP 1988 (94 - 100)

- [2] C. LAURENT
Etude de la propagation des arborescences électriques dans
le PE par voie optique et électrique.
Thèse doct. Ing. Toulouse 1979 et thèse Docteur es science
Toulouse.

- [3] M. T. SHAW, S.H. SHAW
Water treeing in solid dielectrics
I.E.E.E. trans on elect insul. Vol. E. I. 19 1984 (419 - 452)

- [4] T. FUKUNDA, Z. IWATA, H. NAGAI and HASEBE
The morphology and growth mechanism of sulfide trees
C.E.I.D.P. 1972 (222 - 231)

- [5] J.C. FILIPPINI, J.Y. KOO, Y. POGGI, C. LAURENT, C. MAYOUX,
S. NOEL
Arborescences d'eau et arborescences électriques
I.E.E.E. trans. on elec. insul. Vol E.I. 21 1986 (65 - 68)

- [6] S. BAMJI, A. BULINSKI, J. DENSLEY, A. GARTON, N. SHIMIZU
Arborescences électrochimiques dans les isolations
synthétiques.
Cigré 29 Août - 6 Sept. 1984 session 15.07

- [7] Y. KOO
Contribution à l'étude de la propagation des arborescences
d'eau dans le P.E.
Thèse doct. ing. INPG 1984

- [8] J.L. CHEN, J.C. FILIPPINI, Y. POGGI
Distribution of microcavities and prebreakdown in water treeing
Xian conf recor china 1985 I.C.P.A.D.M. (366 - 369)
- [9] S.L. NUNES and M.T. SHAW
Water treeing in polyethylene a review of mechanisms
I.E.E.E. trans. on elec insul Vol E.I. 15 N° 6 1980 (437 - 450)
- [10] J. MUCCIGROSSO and P.J. PHILLIPS
The morphology of cross linkeed polyethylene insulation
I.E.E.E. trans. on elc insult. Vol El. 13 1978 (172 - 178)
- [11] V. RAHARIMALA
Influence de la structure et de la morphologie du polymère sur le développement et la propagation des arborescences d'eau
Thèse de L'INPG 1987
- [12] G. CAPACCIO, W. COLZ and L.J. Rose
The influence of morphology and structure on the water treeing resistance of crosslinked polyethylene
long terum performance of high-voltage insulation. Vol. 9 bis
11 Berlin Sept. 85
- [13] S.N. KOLESOV
The influence of morphology on the electric strength of polymer insulation
I.E.E.E. trans. on elect. insul. Vol. EI 15 N° 5 Oct. 1980 (382 - 388)
- [14] P.J. PHILLIPS
Morphology electrical property relations in polymers.
I.E.E.E. trans on elect. insul. Vol. E.I. 13 N° 2 1978 (69 - 93)
- [15] J.C.FILIPPINI, Y. POGGI
Dégradation des polymères dus aux arborescences d'eau
Journée d'étude de la S.E.E. 1985

- [16] J.J. DE BELLET, G. MATEY, L. ROSE, V. ROSE, J.C. FILIPPINI,
Y. POGGI, V. RAHARIMALALA.
Some aspects of the ship between water-treeing morphology
and microstructure of polymers.
I.E.E.E. trans on elect insul. Vol EI 22 N° 2 1987 (211 - 217)

- [17] Jack W. KIRKLAND
A simple test for determining the relative resistance of
insulating polymers to the formation and growth of water tree
C.E.I.D.P. 1972 (394 - 402)

- [18] A.T. BULINSKI, S.S. BAMJJI and R.J. DENSLEY
Factors affecting the transition from a water tree to an
electrical tree
Inter sym. on elect. insul. Bostom 1988 (327-330)

- [19] 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 (374 - 381)

- [20] H. MATSUBA, E. KAWAI
Water tree méchanism in electrical insulation
I.E.E.E. trans on power and syst. Vol. Pass 95 1976 (660 - 670)

- [21] N. YOSHIMURA and F. NOTO
Voltage and frequency dependance of B.T.T. in cross linkeed
P.E.
I.E.E.E. trans. on elct. insul Vol. EJ. 17 N° 4 1982 (363 - 367)

- [22] A.T. BULINSKI and R J.DENSLEY
The voltage breakdown characteristics on miniature XLPE
cables
Containing water trees
Rapport EPRI 1980

- [23] R. LYLE, J.W. KIRKLAND
An accelerated life test for evaluating power cable insulation
IEEE trans. on power apparatus and syst. vol. pass 100 N° 8
1981 (3764 - 3771)
- [24] A.T. BULINSKI, S. S. BAMJI and R.J. DENSLEY
The effects of frequency and temperature on water tree
degradation of miniature X.L.P.E. cables
I.E.E.E. trans. on elect. insul. vol. EI 21 N° 4 1986
- [25] M. ELKAHEL
Effet de l'amplitude et de la fréquence du champ électrique sur
la propagation des arborescences d'eau dans le P.E. :
comparaison avec la fissuration en régime de fatigue
thèse de troisième cycle I.N.P.G. 1983
- [26] F. NOTO and N. YOSHIMURA
Tracking and treeing phenomena
I.E.E.E. trans. on elec. insul. vol. E.I. 21 N° 6 1986 (889 - 897)
- [27] J.C. FILIPPINI and C.T. MEYER
Water treeing test using the water needle method : the
influence of the magnitude of the electric field at the needle tip
I.E.E.E. trans. on elec. insul. vol. E.I. 1988
- [28] J.C. FILIPPINI and A. JANTZAN
Water treeing in polyéthylène subjected to D.C. and A. C.
voltage.
2nd I. C. C. B. S. D. erlangen, germany july 7-10-1986.
(245 - 249)
- [29] D. KONIG, H. J. HELLER, B. BAYER, P. WESBRACK
Polyurethane hard from insulation, some fundamentals and
relevant application in high-voltage switchgear technology
Cigré Vienne 1987 (610-03)

- [30] H. J. HENKEL, N. MULLER, J. NORDMANN, W. POGLER, W. ROSE
Relationship between the chemical structure and the effectiveness of additives in inhibiting water trees
I.E.E.E. trans. on elec. insul. vol. E.I. 22 N° 2 1987 (157 - 161)
- [31] M.J. GIVEN, R.A. FOURACRE and B.H. GRICHTON
The role of ions in the mechanism of water trees growth
I.E.E.E. trans. on elec. insul. vol. E.I. 22 N° 2 1987 (151 - 155)
- [32] J.C. FILIPPINI, Y. POGGI, J.L. CHEN
Influence of ions on the growth of water trees
2nd I. C. P. A. D. M. Beijing, China spt. 12 - 16 1988
- [33] N.N. SRINIVAS
Electrochemical treeing in cable
E.P.R.I. E.L. 447 profit 199 final reful 78
- [34] J.Y. KOO, J.C. FILIPPINI
Effects of physico-chemical factors on the propagation of water tree in P.E.
I.E.E.E. trans. on elec. insul. vol. E.I. 19 N° 3 1984 (217 - 219)
- [35] M. MORITA, M. HANAI, H. SHIMANUKI, F. AIDA, T. SHIONO
Effects of hydrated ions on water tree in P.E.
C.E.I.D.P. 1980 (195 : 199)
- [36] G. LESSARD, S. PELISSOU, H. STONG, N. R. WERTHEINER
Comparaison of high temperature breakdown Behaviour in L. and H.Density P.E.
C.E.I.D.P. 1986 (546 : 551)
- [37] MASAYUKI IEDA
In pursuit of better electrical insulating solid polymer present status and future trend
C.E.I.D.P. 1986

- [38] Y. ABED
Effect of ambient temperature and air cavities on the
breakdown voltage on synthetic materials
C.E.I.D.P. 1983 (257 : 262)

- [39] G. SAWA
Dielectric breakdown in solid dielectric
I.E.E.E. trans. on elec. insul. vol. E.I. 21 N 6 1986 (841 - 846)

- [40] G. BAHDLER, C. KATZ, J. LAWSON, V. VAHLSTROM
Electrical and electro-chemical treeing effect in P.E. and
crosslinked P.E. cables
I.E.E.E., P.E.S., Summer meeting july 15 - 20 1973 (977 - 989)

- [41] G. BAHDLER, C. KATZ, G. S. EAGER, E. LEBER, S. M.
CHALMERS, W. H. JONES, W. H. MANGRUN
Life expectancy of crosslinked P.E. insulated cables rated
15 to 35 kV
I.E.E.E. vol. pass. 100 N° 4 1981 (1581 - 1590)

- [42] N. YOSHIMURA, F. NOTO, K. KIKUCHI
Growth of water trees in P.E. and silicone rubber by water
electrodes
I.E.E.E. vol. E.I. 12 N° 6 dec. 1977 (411 - 416)

- [43] J. SLETBAK, A. BOTNE
A study of inception and growth of water trees and
electrochemical trees in P.E. and crosslinked P.E. insulations
I.E.E.E. vol. E.I. 12 N° 6 Dec. 1977 (383 - 389)

- [44] R. NAYBOUR
The influence of water on the electric strength of an ethylène-
propylène insulation
I.E.E.E. vol. E.I. 13 N° 1 February 1978 (59 - 61)

- [45] Y. NITTA
A possible mechanism for propagation of w.T from water
electrod
I.E.E.E. trans. on elec. insul. E.I. 9 N° 3 1974 (109 - 112)
- [46] Z. IWATA, T. FUKUDA, K. KIKUCHI
Deterioration of crosslinked P.E. due to water treeing
C.E.I.D.P. 1979 (469 - 479)
- [47] J. DENSLEY, A. BULINSKI, T. SUNDARSHAN
The effect of water imersion, voltage and frequency as the
electric strength of miniature XLPE cables
C.E.I.D.P. 1979 (469 - 479)
- [48] H. C. KARNER, V. STIETZEL
The influence of moisture on the electrical properties of
polymeric insulating materials
I.E.E.E. 1982 (51 : 55)
- [49] Lucien DESCHAMPS.
E.D.F. DER Juin 1985
- [50] O. DORLANNE
Contribution à l'étude physico-chimique des arborescences dans
le P.E.
Thèse de doct. philosophie Montréal Oct. 1980
- [51] T. YOSHIMUTSU, H. MITSUI, K. HISHIDA, H. YOSHIDA
Water treeing phenomena in humid air
I.E.E.E. trans. on elect. insul. E.I. 19 N° 4 août 1983
- [52] S. MATSUOBA
Hypothesis of void in semi-cristalline polymer
J.A. physics vol. 32 N° 11 1961

- [53] R.FOURNIE
Les isolants en électrotechnique concepts et théories
Edition eyrolles Paris 1986
- [54] S. CHNIBA
Etude des mécanismes de claquage de films de P.P. différents milieux ambiants
Thèse de 3ème cycle I.N.P.G. 1984
- [55] N. YOSHIMURA, F. NOT
Voltage and frequency dependence of B.T.T.in crosslinked P.E.
I.E.E.E. trans. on elec. insul. vol. E.I. 17 N° 4 1982 (363 : 366)
- [56] Y. ABED
Effect of temperature rise on leakage current and breakdown of power cables
I.E.E.E. trans. on elect. insul. vol. E.I. N° 1982 (175 - 178)
- [57] H. MATSUBARA, S. YAMANOUCHI
The mechanism determining voltage lives of crosslinked P.E. insulation
C.E.I.D.P. 1974
- [58] A. DIMA, C. KTZ, B. BERNSTEIN
Effect of thermal overload on the voltage breakdown strength of service- aged VRD cables
I.E.E.E. trans. on power cable Delivery volume P WRD 2 N° 2 Avril 1987 315 : 320
- [59] A.T. BULINSKI, S.S. BANIJ, R.J. DENSLEY
The effects of moisture content, frequency, and temperature on the life of miniature XLPE cables
I.E.E.E 1982 (283-286)
- [60] S. PELISSOU, H. ST-ONGE, H.R. WERTHEIMER
Temperature Dependence of electrical strength of P.E.
C.E.I.D.P. 1986

- [61] A.T. BULINSKI, S.S. BAMJI, R.J. DENSLEY
Effect of temperature on the growth of vented W.T. in laboratory molded P.E.
article envoyé par l'auteur en 1988.

- [62] LEI QINGQUAN, SHENG SHOUQUO
Effect of temperature and humidity on electrical breakdown characteristic of low-Density P.E. film for the various stressing modes
I.E.E.E. 1988 (590 : 593)

- [63] H. MATSUBA, E. KAWAI
Water tree mechanism in electrical insulation
I.E.E.E. trans. on power apparatus and syst. vol. pas. 95 N° 2
1976 (660 : 670)

- [64] J.C. CHAN, S.M. JACZEK
The moisture absorption of XLPE cable insulation under simulated service condition
I.E.E.E. EI. 13 N° 3 Juin 1978 (194 : 197)

- [65] GEERTS. G., ROBERT ALAIN
Comportements en milieu humide des câbles MT isolés au P.R.
Cigré 1987 A.4.3

- [66] K. KAWAHARA, T. YOSHIMITSU, Y. ISHIKAWA, H. AKAHORI, H. YOSHIDA
The effect of temperature on the electrical breakdown of XLPE in the presence of W. T
C.R. of 1984 I.E.E.E. int. Syn. elec. insul.
Montréal Juillet 1984

- [67] J. SLETBACK, E. ELDSTAD
The effect of service and the conditions on water trees growth
I.E.E.E. trans. on power apparatus and syst. vol. pas. 102 N° 7
juillet 1983

- [68] REN. JIANPING, WU JIONG, LIU GUIYUN
Characteristics of W. T grown from needle water electrodes
I.E.E.E 1985 (695-697)

- [69] T. YOSHIMITSU, H. MITSUI, K. HISHIDA, H. YOSHIDA
Water treeing phenomena in humid air
I.E.E.E. trans. on elec. insul. vol. E.I. 18 N° 4 Août 1983
(396 - 401)

- [70] T. MIYASHITA, T. INOUE
Treeing phenomena in polyéthylène-coated wire imersed in
water electrical engineering in japan
I.E.E.E vol. 90 N° 3 1970

- [71] E. EVERS, H.G. KRANZ
The relationships between electro-chemical tree ageing and
charge relaxations behaviour of XLPE power cables.
I.E.E.E. 1988 (455 - 458)

- [72] C.T. MEYER, A. CHAMEL
Water and ion absorption by P.E. in relation to W. Treeing
I.E.E.E. trans. on elec. insul. vol. E.T 15 N° 5 oct. 1980

- [73] FUMITOSHI NOT
Research on W. Treeing in polymeric insulating materials
I.E.E.E. trasn. on elec. insul. vol. EI. 15 N° 3 juin 1980

- [74] C. FOURNIE, J. PERRET, P. RECOMPE, Y. LE GALLE
Water treeing in P.E. for high voltage cable
I.E.E.E. 1978 conference inter symp. elect. insul.

- [75] G. MATEY, F. NICOULAZ, J.C. FILIPPINI, Y. POGGI,
R. BOUZERARA
Water treeing interaction between test temperature and other
test parameters
3nd I.C. S.D. trondheim july 1989

- [76] HERBERT A. Pohl
Diélectrophoresis.
cambridge university press 1978

- [77] T. TANAKA, T. FUKUDA, S. SUZUKI, Y. NITTA , H. GOTO
Water trees in XLPE power cables
I.E.E.E. trans. on pas. vol. 93 N 2, 1974 (693 : 702)

- [78] D.W. AUKLAND, R. COOPER, C. WALKER
The absorption of water by electrically stressed P.E.
I.E.E.E. Collogue on electrochemical mechanism of insulation
failure 17 january 1978

- [79] H.J. HENKEL, N. MÜLLER, J. NORDMANN, W. ROGLER,
W. ROSE
Relationship between the chemical structure and the
effectiveness of additives in inhibiting water trees
I.E.E.E. trans. on electrical insul. vol. E.I. 22 N° 2 avril 1987
(157 - 161)

- [80] J. PERRET, R. RECOUPE, F. FOURNIE
Contribution à l'étude des arborescences électrochimiques
R.G.E. avril 1981 (289 - 303)

- [81] BAMJI, DENSLEY, AL.
Water treeing work shop
Rapport Epri 1985

- [82] G. MOLE
A mechanism of water treeing in P.E. cable insulations
Congre électrotechnique mondial Moscou 21 - 25 juin 1977
Section 3A rapport 64

- [83] A. JANTZEN
Arborescences d'eau sous tension continue et altertnative dans
le P.E. Lois de propagation
Thèse de U.S.T.M.G. Grenoble juin 1988

- [84] R. TOBAZEON, E. GARTNER
The effect of solid polymeric materials on the ionic conductivity of liquids under high electric stress
5th int. conf. on conduction and breakdown of dielect liquids
sept. 1975

- [85] N. FELICI
Chimie physique sur l'absorption des ions par le polymère soumis à un champ électrique
C.R. Acad. se. Paris t. 281 Nov. 1975

- [86] R. TOBAZEON
The possible intervention of the field enhanced absorption effect on the phenomenon of water-treeing
Cigré 1987

- [87] W.D. WILKENS
Environmental effects on the rate aging of E.P. insulated Power cable
I.E.E.E. Trans. on elec. insul. vol. E.I. 16 N° 6 Dec. 1981

- [88] R. BOUZERARA, J.C. FILIPPINI, Y. POGGI
On the effect of temperature on the propagation of water trees in P.E.
2nd Int. Conf. on proper and Appl. of Diele Materi. Beijing China
sept. 12.16.1988

- [89] T.A. HOLTE, K.BJORLOW-LARSEN, E. ILDESTAD
Expérience Novégienne dans le domaine des câbles d'énergie à haute tension isolés au P.R.C.
Cigré 1984 21 - 06

- [90] H. KARNER, V. STIEZEL, M. SAURE, W. GOLZ
cigré 1984 section 15-02

- [91] S. HARIDOSS, R. TOBAZEON, J.P. CRINE
Estimation of water content in cross-linked polyéthylène
insulated cables by fourier transform infrared spectroscopy
Applied spectroscopy volume 42 number 1 1988

- [92] J.Y. KOO, R. BOUZERARA, J.C. FILIPPINI, Y. POGGI
The influence of gases in solution in the polymer on the
propagation of water trees
2nd Int. Conf. Prop. and appl. of Dielect. Beijing china
Sept. 12.16 1988

- [93] C.T. MEYER
Water absorption during W.T. in P.E.
I.E.E.E. trans. on elect. insul. vol. E.I. 18 N° 1 1983

- [94] C. MEYER, J.C. FILIPPINI
Influence de l'oxygène sur les arborescences d'eau dans le P.E.
C.R. Acad. sci. Paris t. 291 Nov. 1980 Serie C - 247

- [95] A.C. ASHCRAFT
Treeing up date part III - Water - trees based on water treeing
in polymer dielectrics
Moscou 1977

- [96] C. DE TOURREIL
Natural and accelerated climatic aging of polymer materials
for H.V. insulation
1982

- [97] M. KOSAKI, T. TOKORO, M. NAKAMORI, M. NAGAO
High field dielectric dissipation factor for P.E.
Conf. record 1984 Int. Symp. in elec. insul.
Montréal 11 - 13 juin 1984

- [98] J.P. CRINE
Influence of insulation morphology impurities and oxydation on
cable electric properties
I.E.E.E. ou C.E.I.D.P. 1988 P. 451

- [99] S.GRZYBOWSKI, J.E. THOMPSON
Correlation btween structure change and dielectric property
changes of P.E.
C.E.I.D.P. 1983 (116 - 122)

- [100] B.S. BERSTEIN, N. SEINIVAS, P.N. LEE
Electrochemical treeing studies : voltage stress, temperature,
and solution penetration effect under accelerated test condition
C.E.I.D.P. 1975

- [101] J.P. CRINE, M. DUVAL
A study of accelerated oxidation of XLPE
Int. Symp. on elect. insul. Montréal 11 - 13 juin 1984

- [102] A. GARTON, R.J. DENSLEY, A. BULINSKI
Initial results of a study of water trees in XLPE by infrared
spectroscopy
I.E.E.E. trans. on elect. insul. vol. E.I. 15 N° 6 Dec. 1980

- [103] R. ROSE, W.S.M. GEURTS, J.J. SMIT, J.H. V.D MAAS, E.T.G.
LUTZ
Water trees in P.E. studied by luminescence and F.T.I.R.
microscopy
Tronheim 1989

- [104] R. ROSE, W.S.M. GEURTS, J.J. SMIT
F.I.T.R. microscopy and dielectric analysis of water trees in
XLPE
I.E.E.E. 1988

- [105] S. PELISSOU
Effect of water on the performance of XLPE insulation
3rd I.C.B.S.D trondheim 1989 (432 - 436)

- [106] E. ILDSTARD, J. SLETBAK, H. FAREMO
Water treeing and breakdown strength of XLPE insulation
3rd I.C.B.S.D. trondheim 1989 (494 - 499)

- [107] S. HARIDOSS, J.P. CRINE, A. BULINSFI, J. DENSLEY,
S. BANIJ, B.S. BERSTEIN
Oxidation in water-trees grown in field aged cables
C.E.I.D.P. 1988 (86 - 93)

- [108] S.LAGGARWAT.
physical constants of P.E (physical constants of importants polymers)
VI-(41-52)

- [109] D.GUEUGNUT, P.WAKERNIE.
infrared microspectrometrie study of the thermal history of fusion welding
of P.E

- [110] N.SHIMIZU, J.MORI, M.KASAKI, K.HORII.
the effect of absorbed oxygen on electrical treeing in polymers
I.E.E.E 1982

- [111] LYNN.W.JELINSKI, J.J.DUMAIS, J.P.LUONGO, A.L.CHOLLI
thermal oxidation and its analysis at low levels in P.E
macromolécules, 17, (1650-1655) 1984

- [112] K.NAKANISHI, PHILIPPA.H.SOLOMON
infrared absorption spectroscopy
second edition holden day.

- [113] R.LACOSTE
Dégradation, due aux décharges, des polymères utilisés comme isolant
dans le mteriel électrique
les matériaux composites d'aujordhui et de demain

- [114] ELF AQUITAINE
microstructure du PEBD
contribution de la spectrométrie I.R
- [115] A.T. BULINSKI, S.S. BAMJI, R?J. DENSLEY, J.P.CRINE, B.NOIRHAME
influence of oxidation on w.T growth in filled-aged cables
3rd I.C.B.S.D Trondheim 1989
- [116] J.P. MASCAULT,
Caractéristiques physiques des matériaux macromolécules.
Maître assistant INSA Lyon. 83.84.
- [117] BOURROUDJI S.
D.E.A. LEMD. Juin 85
- [118] G. CHAMPETIER.
Comportement thermique des polymères synthétiques tome I.
Paris 6ème. 1972.
- [119] J.AUDUREAU
Initiation à la chimie et la physico-chimie des macromoléculaires. Volume
g.F.P 4. Novembre 1982.
- [120] F.X. DE CHARENTENAY.
Polymères. MQ.04. Juin 76.
- [121] H.G. ELIAS.
Macromolécule I. Structure and properties. John Wiley and sons 1977.
- [122] A. SHARPLES.
Introduction to polymer crystallization.
London, Edward Arnold Published, L, T, D (1966).
- [123] CLAUDE LAPEYRE-DEUMIE.
Thèse doct. 3ème cycle physique de matériaux. Montpellier. 1978.

- [124] D.C MILES, J.H BRISTON
Technologie des polymères.
Dunod 1968

- [125] J.JOUSSET, P.PIGANIOL.
Aide mémoire matières plastiques Tome III.

- [126] P. AVENAS
Le rôle de la cristallinité dans la mise en forme des polymères.
Journal de physique. Colloque C2 supplément au n° 6, tome 39.
Juin 1978 (pages C2 - 37 ÷ 47).

- [127] Z.H. STACHURSKI AND J.M. WARD
Mechanical relaxations in PE.
J. Macromol sci. phys. B3 (3), (445-494) (Sept. 1969).

- [128] R. POPLI, M. GLOTIN, L. MANDELKERN.
Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of PE
J. of polymer sciences polymer physics edition. Vol. 22-407 ÷ 448 (1984).

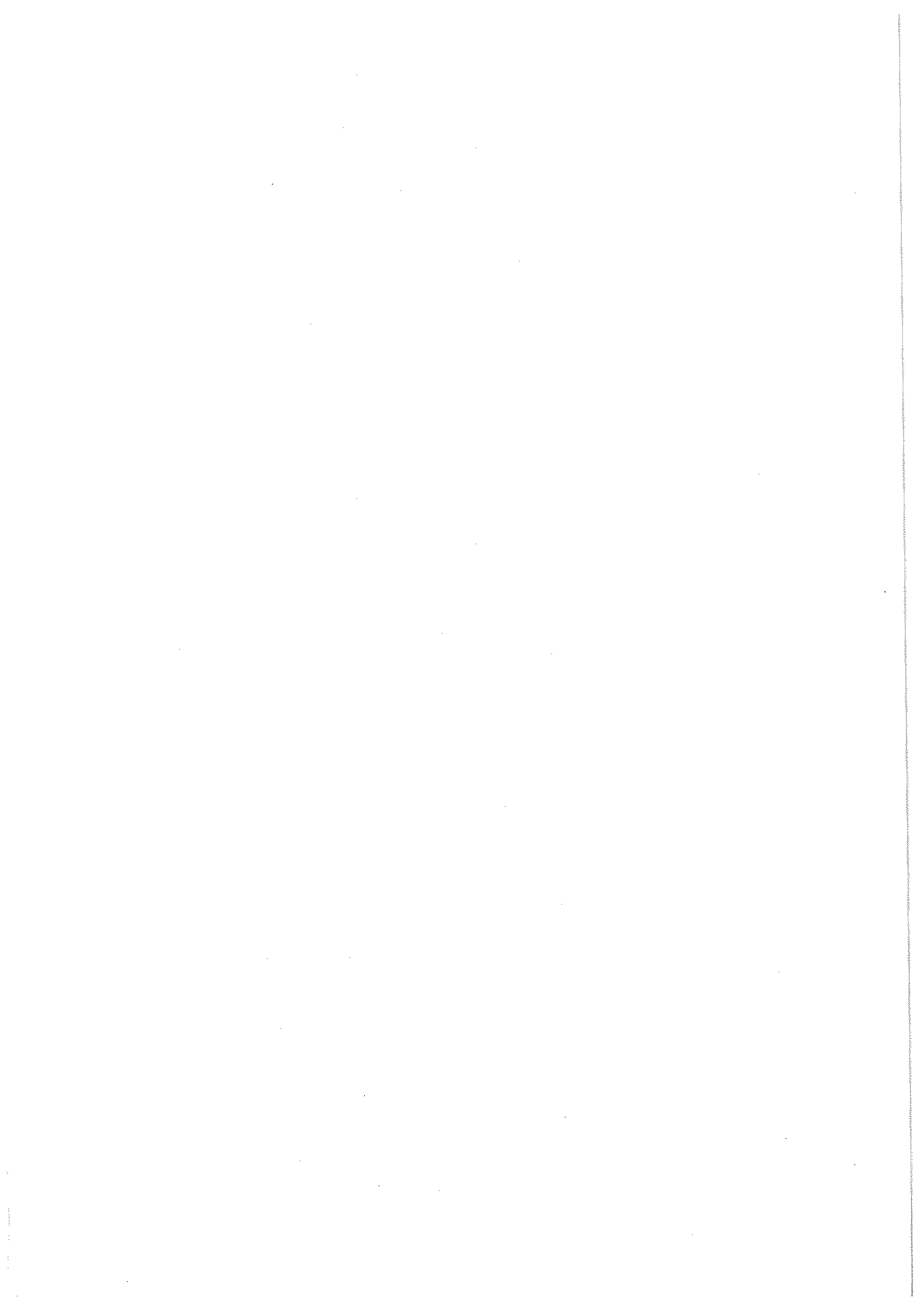
- [129] J. FRANÇOIS MAY
Méthodes actuelles d'études des hauts polymères.
Recueil des conférences INSA Lyon. Volume 2. 1971.

- [130] M.F. MARK, N.G. GAYBORD, N.BIKALES.
annealing (encyclopedia of polymer sciences and technology.
vol.2.p(204) 1966

- [131] S.S.BAMJI ,A.T. BULINSKI, R.J DENSLEY.
l'effet de l'impregnation d'azote et des stabilisateurs ultrviolet dans les
câbles à H.T isolés au polymère
Jicable 1987 section (A6-215)

- [132] MICHAEL & BIXLER
solubility of gases in PE
J.of polymer science vol. L.P

- [133] S.NOEL
rupture diélectrique du P.E soumis à un champ non homogène.
électroluminiscence et rôle des gaz dissous.
thèse de doc. ing. I.N.S.A toulouse 1982
- [134] cours de D.E.A (U.S.T.L montpellier 1985-1986)
- [135] J.VIARD
thèse en préparation au L.E.M.D grenoble.
- [136] L. MINNEANA, H.A. BARNEVELD
An investigation into the mechanism of water treing in P.E
I.E.E.E Trans. on E.I, vol E.I 15 N° 6 déc 1980
- [137] D.W. Mc CALL and al.
Solubility and diffusion of water in L.D.P.E
MACROMOLECULES vol 17 N° 9 1984
- [139] E.A FRANKE, J.R. STAUFFER, and E. CZEJAK
Water tree growth in P.E under D.C voltage stress
I.E.E.E trans on Elec. Insul. EI 12 N° 5 1977



Résumé:

La présence simultanée de traces d'eau et d'un champ électrique alternatif produit des arborescences d'eau qui influent considérablement sur les propriétés diélectriques de l'isolation synthétique des câbles.

Ce travail présente les résultats d'une étude de l'effet de la température sur le développement des arborescences d'eau dans un polyéthylène sur modèle de laboratoire à aiguille d'eau.

L'augmentation de température réduit le retard à l'apparition des arborescences et sa dispersion. Ce résultat est interprété par une modification morphologique au niveau de l'interface eau/polymère.

La cinétique de propagation est d'autant plus lente que la température est plus élevée; en même temps, l'augmentation de température provoque une dégradation interne plus importante (augmentation de la teneur en eau dans le matériau). Ce phénomène d'action de la température sur la dégradation interne a été mis en évidence par des mesures de transmission de la lumière et de pertes diélectriques. On propose une interprétation fondée sur l'action de la température sur la géométrie des microcavités.

Les résultats sont en faveur de l'hypothèse considérant le phénomène d'arborescences comme un endommagement mécanique du polymère.

L'augmentation de température, par son action sur la dégradation interne de l'isolation, modifie la permittivité du matériau, ce qui abaisse le champ local dans la zone dégradée, et influence la tenue diélectrique de l'isolation.

Mots clés:

- Arborescences d'eau.
- Isolation synthétique des câbles.
- Claquage.
- Polyéthylène.

