

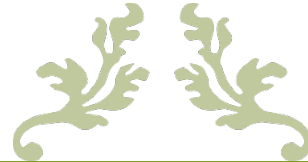
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE.



UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA
BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE



Analyse chimique de la silicone vieillie électriquement sous pollution conductrice

Option : Techniques de Haute Tension



Réalisé par :

Mr. YAZID Lotfi
Mr. GHOUAR Mahfoud

Encadreur :
Melle : Rouha Nacera

Année universitaire : 2016 /2017

Remerciements Remerciements

Tout d'abord, nous remercions profondément le bon Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage la patience pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre très grande considération et notre vive reconnaissance à **madame N-ROUHA** pour sa patience, ses précieux conseils, sa grande disponibilité pour l'aboutissement de ce travail et d'avoir accepté d'assurer l'encadrement de notre mémoire de fin cycle.

Qu'elle accepte tous nos sentiments de gratitude et de déférence
Je remercie les membres de jury, chacun par son nom, qui m'a honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à :

Tous les enseignants de techniques de haute tension pour leurs soutiens et leurs conseils également à tous les professeurs de département génie électrique.



Dédicaces

Avant propos,

nous tenons à remercier Dieu, qui illumine notre route à chaque lever, qui nous guident sur le droit chemin, qui approfondit et renforce notre foi et, qui a fait de nous ce que nous sommes,

On dédie ce travail à :

A ceux qui nous ont tout donné sans rien en retour

A ceux qui nous ont encouragés et soutenues dans les moments les plus difficiles

Et ceux à qui nous devons tant.

A NOS PARENTS :

Aucune dédicace ne saurait exprimer notre grand amour, notre estime, notre reconnaissance et notre profonde affection. Nous nous saurons vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour nous, et ce que vous faites jusqu'à présent. Que Dieu vous garde et vous accorde longue vie.

A toutes nos familles

A tous nos Amis

A toutes la promotion de technique de haute tension

(2016-2017)

Mahfoud and Lotfi

Sommaire :

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Recherche Bibliographie	
I. Introduction	4
I.1. Matériaux isolants	4
I.1.1 Définition.....	4
I.1.2 Types d'isolants	5
I.1.2.1 Isolants gazeux	5
I.1.2.2 Isolants liquides.....	5
I.1.2.3. Isolants solides	7
I.1.2.3.1 Origine des isolants solide l'origine des isolants solides est minérale, organique ou résineuse.....	7
I.2. Matériaux polymères	10
I.2.1. Définition	10
I.2.2. Types des polymères	10
I.2.3 Les thermoplastiques	11
I.2.4 Les thermodurcissables.....	11
I.2.5. Les élastomères.....	11
I.3 Mécanisme de vieillissement des matériaux diélectriques	12
I.3.1 Introduction	12
I.3.2. Dégradation et vieillissement des isolants électriques solides.....	12
I.3.2.1 Dégradation irréversible de l'isolant	12
I.3.2.1.1 Mécanismes de claquage.....	12
I.3.2.1.2. Les décharges partielles dans les cavités.....	14
I.3.2.1.3 Origine de la cavité.....	14

I.4 Sources de pollution.....	16
I.4.1 Pollution naturelle	16
I.4.1.1 Pollution marine	16
I.4.1.2 Pollution désertique	16
I.4.2 Pollution industrielle	17
I.4.3 Pollution mixte.....	17
I.5. Méthode de diagnostique des matériaux diélectrique.....	17
I.5.1 Caractérisations chimiques	17
I.5.1.1 Chromatographie	17
I.5.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	17
I.5.1.3 Spectre infrarouge (FTIR)	18
I.5.1.4 Diffractométrie des rayons X (DRX)	18
I.5.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)	19
I.5.1.6 Analyse thermique différentielle (ATD)	19
I.5.1.7 Calorimétrie différentielle à balayage(DSC)	19
I.6 Hydrophobicité.....	19
I.6.1 Définition	19
I.6.2 Importance de hydrophobicité pour les isolateurs en polymères.....	20
I.6.3 Mesure de l'hydrophobicité.....	21
I.6.4 La prise en compte de la rugosité du matériau.....	23
I.7 Caractérisation mécanique	25
I.7.1 Rigidité mécanique- Module de Young	25
I.8. Caractérisation électrique	25
I.8.1.Rigidité diélectrique	25
I.8.2. Mesure de la rigidité électrique.....	26
I.8.2.1 Rigidité longitudinale	26
I.8.2.2 Facteur de perte, Capacité et Permittivité	28
I.8.2.2.1 Mesure du facteur de pertes $\tan \delta$ par la méthode du pont de Schering	28
I.8.2.2.2 Impédance de branche	29
I.8.2.2.3 Mesure de la constante diélectrique ϵ_r	30
I.8.2.2.4 Le pont à transformateur différentiel	30

I.8.3.Résistance et Résistivité	32
I.8.3.1 Mesure de la résistance transversale	32
I.8.3.2 Mesure de la résistivité transversale	32
I.8.3.3 Mesure de la résistance superficielle	33
I.8.3.4 Mesure de la résistivité superficielle	33
I.9. Les isolateurs à revêtements en silicone.....	34
I.9.1 Les élastomères silicones.....	34
I.9.2 Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique.....	34
I.9.3 Isolation surfacique.....	35
I.9.4 Isolation volumique.....	37
I.10. Conclusion.....	37

Chapitre II : Protocole expérimental.

II.1. introduction	39
II.2.Présentation des silicones.....	39
II.2.1 Généralités sur la famille des élastomères silicones	39
II.2.1. 1.Origine structurale des propriétés du PDMS.....	40
II.2.1.2. La liaison Si–O.....	40
II.2.1.3. La liaison –Si(CH ₃) ₂ –O–.....	41
II.2.1.4. Le PDMS: une chaîne moléculaire très flexible.....	41
II. 3 Modes opératoires.....	42
II.3.1 Les essais de vieillissement électrique.....	42
II.3.1.1 Dispositifs expérimentaux.....	43
II.3.2.Les mesures électriques	45

II.3.2.1. Mesure de la résistance.....	45
II.3.2.2. Rigidité diélectrique longitudinale.....	46
II.3.2.3. Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $tg\delta$	46
II.3.3. Essais mécaniques.....	46
II.3.3.1. Préparation des éprouvettes.....	46
II.3.3.2. Dispositif expérimental pour l'essai de traction.....	47
II.3.4. Analyses chimiques.....	49
II.3.4.1. L'analyse FTIR.....	49
II.3.4.2. La diffraction des rayons X (DRX).....	51
II.3.4.3. La microscopie électronique a balayage (MEB).....	53
II.3.4.4. Hydrophobicité.....	54
II.3.4.5. Analyses thermiques (AT).....	57
II.3.4.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	60
Chapitre III. Présentation et interprétation des résultats	
III. Présentation et interprétation des résultats d'essais électriques	65
III.1. Mesure de la résistance.....	65
III.1.1. Mesure de la résistance transversale	66
III.1.2- Mesure de la résistance superficielle	66
III.2. Rigidité diélectrique longitudinale.....	66
III.3. Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $tg\delta$	68
III.3.1. Mesure de capacité C_x	68
III.3.2. Mesure du facteur de pertes $tg\delta$	69
III.4. Calcul de la permittivité électrique ϵ_r et de l'indice de perte $\epsilon_r.tg\delta$	70
III.5. Présentation et interprétation des résultats des analyses chimiques	72
III.5.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	72
III.5.2. Analyse par microscopie électronique a balayage (MEB).....	74
III.5.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	76
III.6. Etude mécanique - Tests de traction.....	80
III.7. Etude de l'indice d'hydrophobicité.....	85

III.8. Analyses thermiques.....	88
III.8.1. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	89
III.8.2. Analyses thermique différentielle (ATD).....	91
III.8.3 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	94
 Chapitre IV : Discussion des résultats	
IV.1 Discussion des résultats	99
Conclusion générale	102

Listes des Figures

Chapitre I

Fig I. 1: représentation bidimensionnelle la plus simple d'une chaîne polymère	10
Fig I. 2: Exemple d'arborescence ^[Cha01]	13
Fig I. 3 : Représentation de la vie d'un isolant électrique ^[Lau03]	15
Fig I. 4: La forme d'une gouttelette liquide sur un matériau	20
Fig I. 5: Le caractère hydrophobe de deux plaques de caoutchouc silicone différentes (A) Perte extrême d'hydrophobie (B) Bonne hydrophobie	21
Fig I. 6: schéma de la méthode de calcul de l'angle de contact.....	22
Fig I. 7: schéma montrent les différents angles de contact.....	22
Fig I. 8: circuit de mesure de la tension de contournement d'une surface isolante.....	27
Fig I. 9: Circuit de mesure de la tension de claquage d'un matériau isolant.....	28
Fig I. 10: Schéma de principe du pont de Schering	28
Fig I. 11: Schéma de principe du pont de Schering à transformateur différentiel	31
Fig I. 12: Exemple de réglage du pont de Schering à transformateur différentiel	31
Fig I. 13: Schéma de mesure de la résistance transversale.....	32
Fig I. 14: Schéma de mesure de la résistance superficielle.....	33
Fig I. 15: a) Isolateur silicone b) Traversée avec un revêtement silicone	36
Fig I. 16: a) Disjoncteur avec un revêtement silicone b) Transformateur avec revêtement en silicone	36
Fig I. 17: a) Prototype d'isolation moyenne tension d'un jeu de barres et b) Bouchon d'isolation volumique.....	37

Chapitre II

Fig II. 1: Formule chimique du PDMS.	40
Fig II. 2 :Le polydiméthylsiloxane (PDMS) : (A) structure chimique ; (B) représentation spatiale.....	42
Fig II. 3: dispositif expérimental de vieillissement électrique et de mesure de claquage	44
Fig II. 4: Objets d'essais.....	44
Fig II. 5: Photo de la surface polluée de la silicone avant et pendant le passage de la décharge.	45
Fig II. 6: Schéma d'éprouvette en forme simple.	47
Fig II. 7: Presse manuelle Zwick 7101 coupe éprouvette.	47
Fig II. 8: Photo de l'appareil digital, numérique, électronique, micromètre palmer vernier réglet pour le dimensionnement de l'éprouvette.	48
Fig II. 9: Machine de traction Zwick /Roell Z100.	48
Fig II. 10: Photo de la découpe d'une couche mince de l'échantillon de silicone et de la pastille translucide obtenue.	49
Fig II. 11: Photo du spectrophotomètre IR affinity-1 et le mode de pose de la pastille.....	50
Fig II. 12: Représentation schématique du principe de La spectroscopie IR.	51

Fig II. 13: Schéma de principe de loi de Bragg.....	51
Fig II. 14: Détermination de la largeur à mi hauteur (β) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X.	52
Fig II. 15: Schéma principe de fonctionnement d'un microscope électronique a balayage (MEB).....	54
Fig II. 16: Photo d'appareil qui capte la goutte d'eau	55
Fig II. 17: photo d'un microscope.....	56
Fig II. 18 : Technique de pose de la goutte d'eau sur la silicone solide.....	57
Fig II. 19- Appareil DW5470H-3 STA et ses éléments	58
Fig II. 20: Schématisation des éprouvettes utilisées pour les analyses thermiques (ATD/ATG/DSC).....	58
Fig II. 21 : Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA 92 B).....	59
Fig II. 22: Cellule de mesure de l'ATD	60
Fig II. 23: Principe de mesure par Calorimétrie Différentielle (DSC).....	61
Fig II. 24: appareil de marque NETZSCH4	63

Chapitre III

Fig III. 1. Caractéristique $V(I_t)$ de la silicone.....	65
Fig III. 2Caractéristique $V(I_s)$ de la silicone.	66
Fig III. 3: Tension disruptive en fonction de la distance inter-électrodes de la plaque propre et polluée de la silicone à $\sigma = 0.2 \text{ mS}$, $\sigma = 5 \text{ mS}$	67
Fig III. 4 : C_x en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieillie à l'état sec (propre) et humide (pollué).	68
Fig III. 5: $\text{tg}\delta$ en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieillie à l'état sec (propre) et humide (pollué).	69
Fig III. 6 : Permittivité électrique ϵ_r en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieillie à l'état sec (propre) et humide (pollué).	71
Fig III. 7: Indice de perte en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieillie à l'état sec (propre) et humide (pollué).	72
Fig III. 8 : Spectre IRTF des échantillons (vierge et vieillis) de la silicone.....	73
Fig III. 9: MEB des différents échantillons : (a) la silicone vierge, (b) silicone vieillie à sec, (c) silicone vieillie sous pollution humide et (d) la reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieillie à sec.....	75
Fig III. 10: Spectre DRX des échantillons (vierge et vieillis) de silicone.....	77
Fig III. 11: Spectre DRX des échantillons vierge et vieillis de silicone à $2\theta = 12^\circ$	78
Fig III. 12Spectre DRX des échantillons vierge et vieillis de silicone à $2\theta = 22^\circ$	79
Fig III. 13 : Résistance a la rupture mécanique $F = f(AL)$ des différents échantillons étudiés de la silicone solide.	81
Fig III. 14: Evolutions du module d'Young des différents échantillons étudiés de la silicone solide.	84
Fig III. 15: Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vierge.	86

Fig III. 16: Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement sous pollution conductrice de $\sigma = 0.2$ mS.	87
Fig III. 17: Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement sous pollution conductrice de $\sigma = 5$ mS.	87
Fig III. 18: Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement	88
Fig III. 19: Thermogrammes ATG de la silicone vierge, vieillie électriquement à sec et sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2$ mS et $\sigma = 5$ mS.....	89
Fig III. 20: Thermogrammes DTG de la silicone vierge, vieillie électriquement à sec et sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2$ mS et $\sigma = 5$ mS.....	91
Fig III. 21: Thermogrammes de l'ATD des échantillons de la silicone vierge, vieillie électriquement à l'état propre et polluée (à $\sigma = 0.2$ mS et $\sigma = 5$ mS).	92
Fig III. 22: Thermogrammes de l'ATG, DTG et ATD des échantillons de silicone, vierge (a), vieillies électriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2$ mS (b) et $\sigma = 5$ mS (c) et vieillies électriquement à sec (d).....	93
Fig III. 23: thermo-gramme de la DSC (mw/mg) en fonction de la variation de la température T °C d'un échantillon silicone vierge.....	95
Fig III. 24: thermo-gramme de la DSC (mw/mg) en fonction de la variation de la température T °C d'un échantillon silicone Vieilli électriquement.....	96
Fig III. 25: thermo-gramme de la DSC (mw/mg) en fonction de la variation de la température T °C d'un échantillon silicone Vieilli électriquement sous pollution de 5 mS.....	96

Liste des tableaux

Chapitre I

Tab I. 1 : indice d'hydrophobicité IH.....	25
Tab I. 2: Les différents polymères silicone et leurs applications.....	35

Chapitre II

Tab II. 1: Les techniques d'analyse thermique.....	57
--	----

Chapitre III

Tab III. 1: Résistance transversale et résistivité transversale de la silicone vierge.....	65
Tab III. 2: Résistance superficielle et résistivité superficielle de la silicone vierge.	66
Tab III. 3: La rigidité diélectrique longitudinale E_i la silicone.	67
Tab III. 4: Permittivité électrique et indice de perte de la silicone a $U = 100$ V et $f = 50$ Hz. .	70
Tab III. 5: Les différentes bandes d'absorption caractéristiques de la silicone.	74
Tab III. 6: Taux de cristallinité des différents échantillons analysés de Silicone.....	80
Tab III. 7: Tableau récapitulatif des Paramètres de détermination du module d'Young de la silicone	82

TAB. III.8 - Tableau récapitulatif des températures, taux de perte de masse et taux de résidus des échantillons de silicone, vierge, vieillie électriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$ et vieillie électriquement a sec.....	94
Tab III. 9:. Récapitulatif des échantillons testés en DSC pour différentes natures.....	97
Tab III. 10: Récapitulatif de ΔH_f est l'enthalpie de fusion des échantillons et le taux de cristallinité.....	98

Liste des symboles

a : Diamètre du matériau (cm)

C:Capacité (pf)

C0 : Capacité du vide

D : Diamètre (cm)

d : Distance (cm)

E : champ électrique (v.m-1)

f : Fréquence (Hz)

g : Diamètre moyen (cm)

i:Le courant (A)

m:La masse (Kg)

n:Nombre entier

p : La polarisation

q : Charge relative (c)

q0 : Charge a vide

R : La résistance (Ω)

S : La surface (cm²)

Tg δ : facteur de perte diélectrique

V : La tension (v)

Z : Impédance (Ω)

γ : Conductivité (s /m)

δ : Angle de perte ($^{\circ}$)

ϵ_0 : permittivité du vide (8.85 .10-12 F/m)

ϵ_r : permittivité relative (F/m)

θ : Angle ($^{\circ}$)

λ : Longueur d'onde de rayonnement (μm)

π : Constante (3.14)

ρ : La Résistivité (Ω)

ρ_s : la résistivité superficielle (Ωm)

ρ_t : la résistivité transversale (Ωm)

χ : Susceptibilité

ω : Pulsation

Introduction Générale

L'isolation électrique est un élément critique dans les appareils fonctionnant sous haute tension.

La durée de vie d'un matériel étant souvent liée à la durée de vie de son isolation, beaucoup de travaux ont pour objet la compréhension des mécanismes de vieillissement des matériaux utilisés comme isolants électriques.

La rupture de l'isolation, communément appelée claquage, correspond au passage d'un arc électrique entre une partie sous tension et une autre partie, généralement à la terre. La grande quantité d'énergie mise en jeu au passage de l'arc provoque la destruction irréversible de l'isolant, et donc celle du matériel.

Le claquage des isolants est généralement précédé par une phase de croissance d'un défaut, tel qu'une cavité, ou vacuole, dans le matériau. Cette cavité, lorsqu'elle est de taille suffisante, est le siège de décharges partielles dont la répétition érode le matériau et conduit à la formation d'une arborescence où intervient en dernier lieu l'arc électrique.

La phase de croissance de la cavité par décharges partielles est rapide, ce phénomène est connu et compris. La durée de vie de l'isolant n'est pas liée à la durée de croissance de l'arborescence, pour un grand nombre de matériaux utilisés industriellement la dégradation est irréversible à partir de l'apparition de la première décharge partielle.

Cette durée de vie est conditionnée par la phase d'incubation qui peut être définie comme la durée nécessaire à l'apparition du premier initiateur de décharges partielles. Il convient donc de déterminer les mécanismes précurseurs de ces décharges, c'est-à-dire les mécanismes qui conduisent à la formation de vacuoles dans les matériaux.

Les travaux réalisés lors des vingt dernières années, en particulier sur les élastomères, ont permis de mettre en évidence le développement de charges d'espace lorsque les isolants sont mis sous champ électrique élevé. Ces charges d'espace ont fait l'objet de nombreuses études, le développement de nouvelles techniques permettant de les caractériser. Bien que soupçonnées d'être les précurseurs des premiers défauts, leur influence sur le comportement à long terme des isolants n'est pas encore déterminée. Elles sont cependant considérées comme étant responsables du vieillissement des matériaux et de l'initiation des défauts. L'origine de ces charges a dans certains cas été déterminée. Elles peuvent, selon les cas, être introduites dans le matériau à partir des électrodes lors de la mise sous tension ou être issues d'espèces présentes initialement dans la composition du matériau.

L'intérêt industriel pour ce type d'études est double. D'une part la connaissance des mécanismes de vieillissement des isolants électriques doit permettre d'évaluer la durée de vie

Introduction Générale

des installations et donc de garantir leur fonctionnement pour une période donnée, en général 30 ans. La détermination des facteurs influant sur le vieillissement peut en outre conduire à une optimisation du matériau et des épaisseurs sur les matériels, celles-ci étant généralement déterminées de manière empirique et souvent surdimensionnées, la réduction des quantités d'isolants utilisés conduisant à une réduction systématique des coûts.

D'autre part, la détermination de propriétés dont l'évolution est caractéristique du vieillissement permettrait de systématiser les procédures d'étude des matériaux et, à terme, de comparer plusieurs matériaux pour une application donnée. L'étude par ailleurs des propriétés électriques sous haute tension telles que la rigidité ou la détection de décharges partielles a nécessité la conception d'échantillons dont les électrodes sont moulées dans la résine (enrobages). L'utilisation des enrobages nécessite cependant de comparer le comportement de ces échantillons aux géométries couramment utilisées dans de telles études (plaques métallisées).

Outre la contrainte électrique, les isolants dans les appareillages subissent d'autres contraintes telles que la température, l'humidité ou encore des vibrations. La complexité d'une étude portant sur de multiples paramètres a conduit à restreindre ce travail aux contraintes thermiques et électriques sous pollution conductrice, qui sont les principales contraintes appliquées au matériau étudié.

Les matériaux généralement utilisés pour assurer la fonction isolation dans les systèmes électriques sont des matériaux isolants organiques. Toutes sortes de polymères sont utilisés : des thermodurcissables tels que le polyester ou la résine époxy dans les appareillages, des thermoplastiques comme le polyéthylène pour le transport de l'énergie dans les câbles, des élastomères silicones pour des applications extérieures.

Les isolateurs entrent pour un pourcentage très modeste de l'ordre de 7%, dans le prix d'une ligne aérienne. Cependant, ils sont un élément essentiel dont dépendent la sécurité d'exploitation, la qualité et la continuité de service.

Les isolateurs les mieux adaptés à un environnement donné sont ceux qui retiennent le taux de dépôts polluant le moins élevé, c'est-à-dire les isolateurs qui possèdent les meilleures propriétés d'auto-nettoyage.

Même bien choisie, une isolation n'est jamais à l'abri d'un incident. La sévérité de la pollution d'un site peut changer. L'apparition d'une nouvelle usine à proximité d'un poste, la construction d'un ouvrage routier voisin ou plus simplement, un événement météorologique exceptionnel peuvent augmenter, durablement ou temporairement, la pollution d'un site, alors

Introduction Générale

qu'un poste ou une ligne y sont déjà en exploitation. Le dimensionnement initialement correct des isolateurs peut alors devenir insuffisant et il faut pouvoir protéger les installations existantes contre les nouvelles sources de pollution éventuelles.

L'étude des isolants électriques concerne donc une large gamme de matériaux dont les propriétés sont très différentes. Le matériau étudié est la silicone.

Les multiples propriétés électriques, mécaniques, thermiques et chimiques de la silicone, par le domaine de l'électrotechnique, sont liées conjointement à la bonne tenue aux contraintes climatiques couplées aux bonnes propriétés hydrophobes de ce matériau.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique où sont définies les notions d'isolants et d'isolation, les polymères et les types des polymères, l'hydrophobicité et les différentes techniques de Caractérisations physico-chimique et méthodes de mesures.

Puis les techniques expérimentales et le matériel utilisé pour l'étude est détaillées dans le deuxième chapitre.

Les résultats sont exploités et discutés dans la troisième et dernière partie.

On terminera ce travail par une conclusion générale.

I. Introduction

Les évolutions technologiques et industrielles qu'a connu le génie électrique ces dernières décennies ne seraient possible sans l'utilisation des matériaux isolants de grandes performances. Cet élan technologique nécessite d'apporter, de manière continue, une amélioration de ces matériaux utilisés pour l'isolation électrique. C'est ainsi que les gaz, les liquides et les solides, en particulier les polymères, connus pour leur grande capacité d'isolation électrique, ont envahi le domaine de l'isolation électrique, et c'est comme ça que les matériaux silicones ont trouvé une large application dans ce domaine. On les trouve dans les lignes de transport d'énergie électrique, les câbles, les moteurs électriques, les systèmes électroniques... etc. Elles sont parmi ceux dont le choix et l'emploi posent les problèmes les plus délicats à résoudre dans la conception, la réalisation et l'exploitation des systèmes électrique, vu que ces isolants ont des défaillances dues à de nombreuses raisons. C'est pour cela que des travaux innombrables ont vu le jour, ayant pour seul but de comprendre ces défaillances en prenant en compte les contraintes d'utilisation, mais aussi d'améliorer les paramètres de mise en œuvre.

I.1. Matériaux isolants

I.1.1 Définition ^[Voc]

Les isolants électriques ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée : 10^8 à 10^{16} $\Omega.m$, car ils contiennent très peu d'électrons libres. Un isolant est caractérisé par ses propriétés électriques, mécaniques, chimiques et thermiques. Un bon isolant ne devrait pas laisser passer de courant lorsqu'il est soumis à une tension continue. Autrement dit, sa résistance en CC doit être infiniment grande. Cependant, en pratique, un courant de fuite très faible circule dans tous les matériaux isolants utilisés en HT continue. Le courant passant à travers un isolant en HT continue est également constant et est appelé courant résiduel. En HT alternative, tout matériau isolant laisserait passer un courant capacitif.

Dans le domaine du génie électrique, il est d'usage d'exploiter les isolants pour assurer une séparation électrique entre des conducteurs portés à des potentiels différents afin de diriger l'écoulement du courant dans les conducteurs désirés, mais aussi pour assurer la

protection des personnes et des équipements , ou encore, supporter les éléments d'un réseau électrique et les isoler les uns par rapport aux autres et par rapport à la terre , voir même remplir les fonctions de diélectrique dans la conception de condensateurs.

I.1.2 Types d'isolants ^[Voc]

Les isolants électriques sont diversifiés aussi bien en qualité qu'en aspect. On en trouve de très bon, à moins bons, voir même de mauvais isolants. Il existe dans la nature ou bien synthétisés, des isolants gazeux, liquides et solides répondant chacun à un domaine d'intérêt.

I.1.2.1 Isolants gazeux ^[Pap63, Ros63]

L'air et les gaz secs, considérés comme de bons isolants, sont dotés des propriétés suivantes :

- ✓ Rigidité diélectrique variable suivant la nature du gaz ;
- ✓ Permittivité faible ;
- ✓ Les gaz sont auto-régénérateurs ;
- ✓ Légers et non inflammables ;
- ✓ Sous une contrainte électrique élevée, les gaz s'ionisent.

Mis à part l'air qui est un bon isolant gazeux naturel, l'hexafluorure de soufre est un excellent isolant électrique. Ce gaz est un composé chimique de soufre et de fluor, de formule chimique SF₆. C'est un gaz inerte, sans odeur et incolore. Sa rigidité diélectrique est 2,5 fois supérieure à celle de l'air. Cette bonne tenue électrique, alliée à sa très bonne stabilité lorsqu'il est traversé par un arc électrique (ionisation très faible), en fait un matériau de choix pour l'isolement des disjoncteurs Haute tension. Plus généralement, il est utilisé dans les matériels des postes électriques. Même usagé, l'hexafluorure de soufre demeure intéressant, car il a la particularité d'admettre le recyclage en grande partie par l'industrie électrique.

I.1.2.2 Isolants liquides ^[Ber02]

Les liquides diélectrique sont généralement utilisés en association avec des solides (transformateurs, condensateurs, câbles). Leur rôle est de se substituer aux vacuoles qui sont le siège de décharges partielles. L'utilisation des isolants liquides a pour but d'améliorer le pouvoir de coupure de certains appareils électriques par l'amélioration des conditions

d'extinction de l'arc électrique, mais aussi d'assurer une bonne isolation électrique et permettre un bon refroidissement.

Le pyralène est une huile synthétique notamment exploitée comme isolant dans les industries électriques et électroniques, autrefois utilisé pour l'isolation et le refroidissement des transformateurs. Mais son utilisation tend à disparaître à cause des risques qu'il présente. Sous l'effet de la chaleur, il dégage du dioxyde, ce qui le rend dangereux. Les pyralènes sont reconnus pour être toxiques, écotoxiques et neurotoxiques. Ils sont d'ailleurs classés comme cancérogènes probables ^[E.Goc08].

Ce dernier est alors remplacé par l'huile minérale, en particulier dans les transformateurs. Cette huile provient du raffinage du pétrole brut, lequel, à l'état naturel, est un mélange complexe d'hydrocarbures dont les chaînes variant en longueur déterminent sa viscosité ^[Norme].

L'huile synthétique, quant à elle n'est pas d'origine naturelle. Cette huile est fabriquée (ou synthétisée) à partir de n'importe quelle source de carbone et d'hydrogène, comme l'huile végétale ou l'éthylène. C'est un produit pur, exempt de contaminants et de cire, rigoureusement uniforme, et dont la longueur des chaînes de molécules correspond parfaitement à la viscosité recherchée, ce qui offre un produit absolument homogène ^[E.Goc08].

L'huile synthétique a comme premier avantage d'offrir une gamme de températures de fonctionnement beaucoup plus étendue que l'huile minérale. Ainsi, en général, cette dernière peut devenir solide à partir de -30 °C, alors que la synthétique coule encore à -50 °C ^[E.Goc08].

La chaleur constitue un des pires ennemis de l'huile. Ainsi, au-dessus de 245 °C, l'huile minérale se volatilise rapidement en formant vernis, cambouis et goudron tout en perdant alors ses qualités lubrifiantes, tandis que la synthétique conserve ses propriétés jusqu'à 370 °C ^[Norme].

Contrairement à l'huile minérale, qui a tendance à perler sur le métal à très haute température, l'huile synthétique a plutôt la caractéristique de mieux y adhérer et, ce faisant, elle dissipe mieux la chaleur ^[Norme].

Un autre bon isolant liquide qui ne manque pas d'intérêt en raison de son bas prix, est l'eau pure. Si l'eau usuelle est conductrice, une eau parfaitement pure est un très bon isolant.

On en fabrique des résistances à eau qui sont appropriées pour les applications demandant une grande capacité calorifique, telle que les résistances de charge ou résistance de limitation de courant. Des résistances spécifiques de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ peuvent être atteintes avec de l'eau distillée. Cependant la difficulté de garder une eau très pure rend toute utilisation industrielle difficile [Ber02].

I.1.2.3. Isolants solides

I.1.2.3.1 Origine des isolants solide l'origine des isolants solides est minérale, organique ou résineuse

Les isolants d'origine minérale sont des substances siliceuses et calcaires, solides à la température ordinaire, incombustibles et supportant des températures élevée, à l'exception des hydrocarbures (verre, produit céramique,...) [Cha86, Duc, Com05, Cim92].

Les isolants d'origine organique sont généralement des substances fibreuses à base de cellulose. Ces matériaux ont une bonne résistance mécanique, ils sont combustibles et ne supportent pas des températures supérieures à 100°C sans perdre leurs propriétés mécaniques et diélectriques (cellulose, silicone) [Tri07].

Les isolants d'origines résineuses sont généralement des matières organiques naturelles ou synthétiques qui peuvent se présenter à l'état solide, thermoplastique ou plastique (caoutchouc,...) [Tri07].

On en trouve un choix très varié répondant à diverses utilisations, telles que [X.Duc, P.Com05]

- ✓ le verre, utilisé pour la confection des isolateurs de lignes haute tension ;
- ✓ la céramique, très utilisée pour les matériels HTB des postes électriques ;
- ✓ la plupart des plastiques, en particulier polyéthylène sous sa forme réticulée (XLPE) et PVC, tous deux utilisés pour l'isolation des câbles ;
- ✓ le Polypropylène, utilisé en particulier dans les condensateurs en HTA ou HTB ;
- ✓ le mica, qui n'est guère plus utilisé de nos jours dans l'industrie électrotechnique ;
- ✓ la bakélite, autrefois très utilisée pour l'appareillage électrique basse tension ;
- ✓ le téflon, utilisé pour certaines pièces des disjoncteurs à haute tension.

✓ certains matériaux sous forme cristalline pérovskite comme le PZT qui sont actuellement en cours de développement pour être utilisés comme condensateur à capacité variable.

Le verre, les céramiques et certains polymères, en particulier la silicone, sont les matériaux de choix pour la fabrication des isolateurs de traversée en haute tension, en raison des performances qu'offrent ces matériaux face aux contraintes électrique, mécanique, thermique et environnementales auxquelles sont exposés ces systèmes.

➤ **Le Verre** [A.Cha86, P.Com05, A.Cim92]

Le verre est un alliage dur, fragile (cassant) et transparent à la lumière visible. C'est un corps solide constitué d'oxyde de silicium (silice SiO_2) et de fondants, le constituant principal du sable. Le verre est un matériau amorphe qui présente un désordre structural important et un phénomène de transition vitreuse. En dessous de sa température de transition, qui est très élevée, le verre se présente à l'état vitreux. En génie électrique, il est spécialement utilisé pour la fabrication des isolateurs de lignes haute tension.

➤ **La Porcelaine** [Duc, Cha86]

La porcelaine est un produit céramique obtenu à partir d'un mélange de minéraux qui après cuisson, se vitrifie pour former une pâte blanche, translucide et sonore. Les céramiques possèdent généralement une grande résistance mécanique, une faible densité, une forte dureté et une résistance élevée à l'usure. Elles gardent leur solidité même à des températures très élevées, résistent aux chocs thermiques et ont une forte résistance au vieillissement et aux agressions climatiques ou chimiques. Elles ont généralement une conductivité thermique faible. Elles sont opaques (céramiques cristallines) ou translucides (verres amorphes).

Les céramiques sont d'excellents isolants électriques, ils sont utilisés par exemple comme isolateurs pour circuits électriques à haute tension. L'Alumine (oxyde d'aluminium Al_2O_3) est utilisée pour cette fin.

Beaucoup de céramiques intéressent le domaine du génie électrique, certaines deviennent des supraconducteurs dans certaines conditions, comme des températures extrêmement basses, et bien d'autres sont recherchées pour les caractéristiques offertes, telles que:

✓ Le Carbure de silicium ou carborundum SiC : a une grande dureté, bonne résistance aux chocs thermiques, grande conductivité thermique, faible dilatation thermique, excellente inertie chimique. Il est utilisé dans la fabrication des résistances chauffantes.

✓ La Cordiérite (silicate alumineux ferromagnésien) : à une bonne résistance aux chocs thermiques, bonne conductivité thermique. Elle est utilisée comme isolant électrique.

✓ Le Nitrure de bore NB : a une haute conductivité thermique, faible dilatation thermique, excellente résistance aux chocs thermiques, haute résistance diélectrique, faible constante diélectrique, inerte chimiquement, transparent aux micro-ondes, facilement usinable. Il est utilisé comme isolant électrique à très hautes températures, gaines de thermocouples, supports de résistances, lubrifiant à haute température.

✓ L'Oxyde magnétique de fer Fe_3O_4 : Il est utilisé dans les transformateurs et le stockage magnétique des données.

✓ Les Pérovskites : elles constituent une vaste famille de matériaux cristallins de formule $(A)(B)O_3$ comme $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ ou $(PbSr)TiO_3$, $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, elles sont utilisées comme diélectriques pour la fabrication de condensateurs multicouches, thermistances, transducteurs piézoélectriques.

✓ La Stéatite (silicate de magnésium $(SiO_4) Mg_2$) : à une bonne résistivité électrique. Elle est utilisée comme isolant électrique.

➤ Les polymères

Sont des macromolécules qui se présentent sous forme de fibres naturelles végétales (cellulose) ou animales (collagène, kératine), protéines ou encore de matières plastiques (les caoutchoucs naturels (latex) et artificiels). Ce sont des matériaux légers et souples. Ils ne sont stables qu'à des températures modérées et la plupart des polymères se dégradent à des températures élevées. Ce sont de bons isolants électriques et thermiques, sauf cas particuliers.

Les polymères de synthèse sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels et en particulier le génie électrique où ils occupent une place importante dans l'industrie du câble et des systèmes d'isolateurs en haute tension.

I.2. Matériaux polymères

I.2.1. Définition

On appelle polymère, ou macromolécule, une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères, reliées par des liaisons covalentes, type forces de Van der Waals. Les molécules de polymères sont de longues chaînes carbonées appelées squelette du polymère. Leur nombre d'atomes constitutifs est le plus souvent supérieur à 1000 ; leurs masses molaires varient généralement de 10^4 à 10^7 g/mol et la longueur de la chaîne peut atteindre 10 μm (figure I.1).

On parlera d'homopolymère ou de copolymère, selon que celui-ci soit constitué de motifs monomères tous identiques ou non, respectivement ^[R.Det97]. Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) tels que les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines..., ou d'origine synthétique tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, l'EPDM, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les poly imides ^[Det97, Per95].

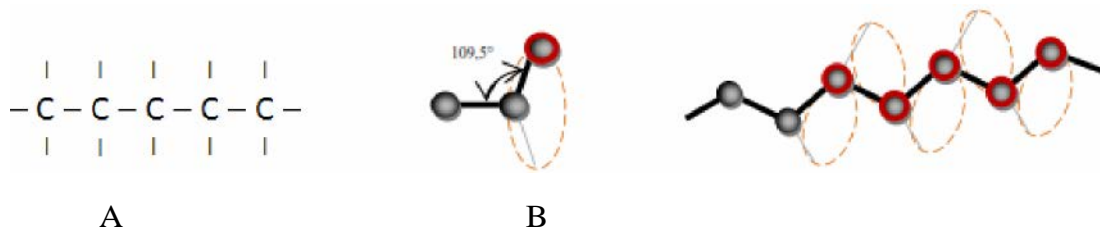


Fig I. 1: représentation bidimensionnelle la plus simple d'une chaîne polymère

I.2.2. Types des polymères

En fonction de leurs propriétés, les polymères sont divisés en trois types : Les polymères thermoplastiques (qui peuvent être partiellement cristallisés), les polymères thermodurcissables et les élastomères ^[R.Det97, R.Per95, M.Fon94, M.Ash91].

I.2.3 Les thermoplastiques

Sont constitués de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur d'où le terme «thermoplastique». C'est le cas du PE et PVC.

I.2.4 Les thermodurcissables

Sont constitués de chaînes linéaires réticulées entre elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible. Parmi ces matériaux les résines époxydes.

I.2.5. Les élastomères

Sont des polymères de haute masse moléculaire et à chaînes linéaires faiblement réticulées (1% des monomères sont pontés). L'EPDM en est un exemple.

Les thermoplastiques, comme les thermodurcissables et les élastomères, présentent des comportements différents, en fonction de la température ; Ils sont vitreux (cassant)

- À $T < T_g$ (T_g étant la température de transition vitreuse) ou caoutchouteux
- À $T_g < T < T_f$ (T_f , la température de fusion). Cependant à $T_f < T$ (T_f voisine de $1,4 T_g$) les thermoplastiques sont visqueux, alors que les thermodurcissables ne fondent pas en raison de la présence des liaisons fortes entre molécules. Il n'y a pas d'écoulement visqueux, seulement décomposition à plus haute température. Les élastomères, quant à eux, deviennent rigides et trop fragiles par réticulation.

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. Ils présentent un comportement vitreux lorsqu'ils sont amorphes, des caractéristiques de fibres lorsqu'ils sont cristallisés, mais également un comportement viscoélastique. Ces différents états dépendent principalement de la nature chimique du polymère et de la température. La nature chimique des macromolécules est liée à leur origine qu'elle soit naturelle ou synthétique. Leur structure, leur masse moléculaire, leur caractère linéaire ramifié ou non, réticulé ou non, déterminent fortement leurs propriétés physico-chimiques ^[Det97].

I.3 Mécanisme de vieillissement des matériaux diélectriques

I.3.1 Introduction

Les isolants électriques sont étudiés depuis de nombreuses années. La plupart d'entre eux sont de nature organique (thermoplastique, thermodurcissable ou élastomère). Cependant, le comportement à long terme, sur environ 30 ans, de ces isolants n'est pas encore bien connu. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées pour comprendre les mécanismes de dégradation des matériaux. Dans un premier temps, les travaux ont été concentrés sur les dernières étapes de la vie de l'isolant dans le but de "prédire" la durée de vie des matériaux.

Ces phénomènes sont les décharges et les arborescences électriques, ce sont des phénomènes irréversibles signifiant que l'isolant est déjà dégradé.

Plus récemment, les travaux se sont tournés vers les phénomènes précurseurs de ces dégradations. De nouvelles techniques expérimentales permettent désormais de suivre la génération et l'évolution des charges d'espace sous contraintes électriques, ces charges d'espace étant soupçonnées d'être responsables de l'apparition de défauts dans l'isolant. Les mécanismes de dégradation des isolants et les études de vieillissement réalisées pour l'établissement de lois sont résumés dans un premier temps.

Par la suite, les mécanismes intervenant lors de la mise sous tension d'un matériau isolant sont décrits. Les phénomènes de polarisation, d'injection de charges ou de conduction peuvent être identifiés par des mesures de courants.

Les techniques de mesure des charges d'espace, développées depuis une vingtaine d'année sont ensuite présentées.

I.3.2. Dégradation et vieillissement des isolants électriques solides

I.3.2.1 Dégradation irréversible de l'isolant

I.3.2.1.1 Mécanismes de claquage

La rupture de l'isolation, dénommée claquage, peut intervenir suivant différents mécanismes.

Ceux-ci sont décrits dans plusieurs ouvrages ^[O'dw73, And66, Dis92]. Les principaux sont :

a) Le claquage électro-mécanique

Un tel mécanisme est dû à la pression électrostatique qu'exercent les électrodes sur l'isolant. Si cette pression est trop importante, l'épaisseur de l'isolant peut diminuer et augmenter ainsi le champ électrique. Un tel effet peut être accru par une température élevée ou un échauffement du matériau. Il est cependant très rare dans les systèmes électriques.

b) Le claquage thermique

Lorsque la conductivité électrique d'un matériau est trop importante, en général à cause d'une température élevée, la densité de courant occasionne plus de pertes et donc un échauffement par effet Joule. Cet échauffement augmente la conductivité, créant un emballement thermique. Ce phénomène peut être rencontré par exemple lorsqu'il existe des points chauds dans un système.

c) Le claquage par décharges

Le claquage par décharge est la propagation d'une arborescence électrique, générée dans une cavité ou sur un renforcement local de champ électrique à partir de défauts dans l'isolant ou sur une électrode. Les courants impulsionnels correspondant aux décharges partielles, et en particulier les avalanches électroniques en phase gazeuse dans les cavités, dégradent le matériau. Une structure filamentaire ramifiée constituée de micro-canaux se forme : l'arborescence électrique (figure I.2).

La propagation des arborescences électriques et leur modélisation ont fait l'objet de nombreux travaux. Les plus récents sont ceux de Dissado ^[Dis02] et Champion et Dodd ^[Cha95, Cha01, Cha01] mais des études ont déjà abordé ce phénomène dans les années 80 ^[Bud80, Lau80].



Fig I. 2: Exemple d'arborescence ^[Cha01]

I.3.2.1.2. Les décharges partielles dans les cavités

La dégradation d'un isolant par un mécanisme d'arborescence est généralement initiée par un défaut dans le système d'isolation. Ce défaut peut être présent sur une interface électrode-isolant ou dans le volume du matériau. Dans le premier cas, le renforcement de champ électrique, dû à un effet de pointe peut conduire à une injection de charges dans l'isolant.

Une décharge partielle est un claquage n'intervenant que sur une épaisseur limitée de l'isolant. Dans les solides, elle se localise dans une cavité, due à un défaut ou à une "érosion" du matériau. Le phénomène de décharge partielle intervient lorsque des charges sont accumulées sur les bords d'une cavité. Lorsque la quantité de charges accumulées, donc le champ dans la vacuole, est suffisante, un électron germe présent dans la cavité peut provoquer l'ionisation du gaz par un mécanisme d'avalanche électrique. L'érosion due à l'impact des charges sur la paroi contribue à la croissance du défaut, début de l'arborescence

I.3.2.1.3 Origine de la cavité

L'évolution de l'état des matériaux isolants jusqu'au claquage par arborescence a été représenté par Laurent ^[Lau03]. Les différentes étapes de la vie du matériau sont représentées sur la figure I.3.

D'après les paragraphes précédents, l'apparition des décharges partielles correspond déjà à un stade avancé de vieillissement du matériau. Il est donc nécessaire, pour déterminer les mécanismes de vieillissement et l'influence de paramètres tels que la température et le champ électrique, de comprendre la formation et la croissance des vacuoles qui seront le siège des premières décharges.

Les mécanismes à l'origine de la formation de cavités sont d'après la figure I.3 ^[Lau03] des réactions de dégradation à l'échelle moléculaire telles que des reconfigurations moléculaires ou des déplacements d'atomes. Ces phénomènes sont initiés à partir des forces électrostatiques et électromécaniques.

La présence d'espèces chimiques réactives peut également être à l'origine des premières dégradations du matériau, par exemple par des réactions d'oxydation.

D'autres phénomènes peuvent être à l'origine des cavités. Les contraintes thermo-mécaniques provoquées par exemple par des dilatations différentielles des électrodes et de l'isolant ou, dans le cas de composites, de la matrice et de la charge minérale contribuent

par des contraintes de cisaillement ou de compression à la formation de fissures ou de décollements [Nak79].

L'injection d'électrons de forte énergie dans les zones de fort renforcement du champ électrique contribue à l'érosion du matériau, donc à la croissance des cavités. Shibuya donne une valeur de champ de 300 kV/mm à partir duquel une cavité est créée dans une résine époxy [Shi77]. Les charges électriques présentes dans les matériaux, les charges d'espace, peuvent être les initiateurs des défauts par le biais de différents mécanismes. Dans un premier temps, ces charges modifient localement la valeur du champ électrique, créant des zones de renforcement. Elles peuvent aussi modifier la structure moléculaire du matériau. Enfin, leur recombinaison est à l'origine d'une émission lumineuse [Gri02], l'électroluminescence, qui peut également rompre des liaisons moléculaires.

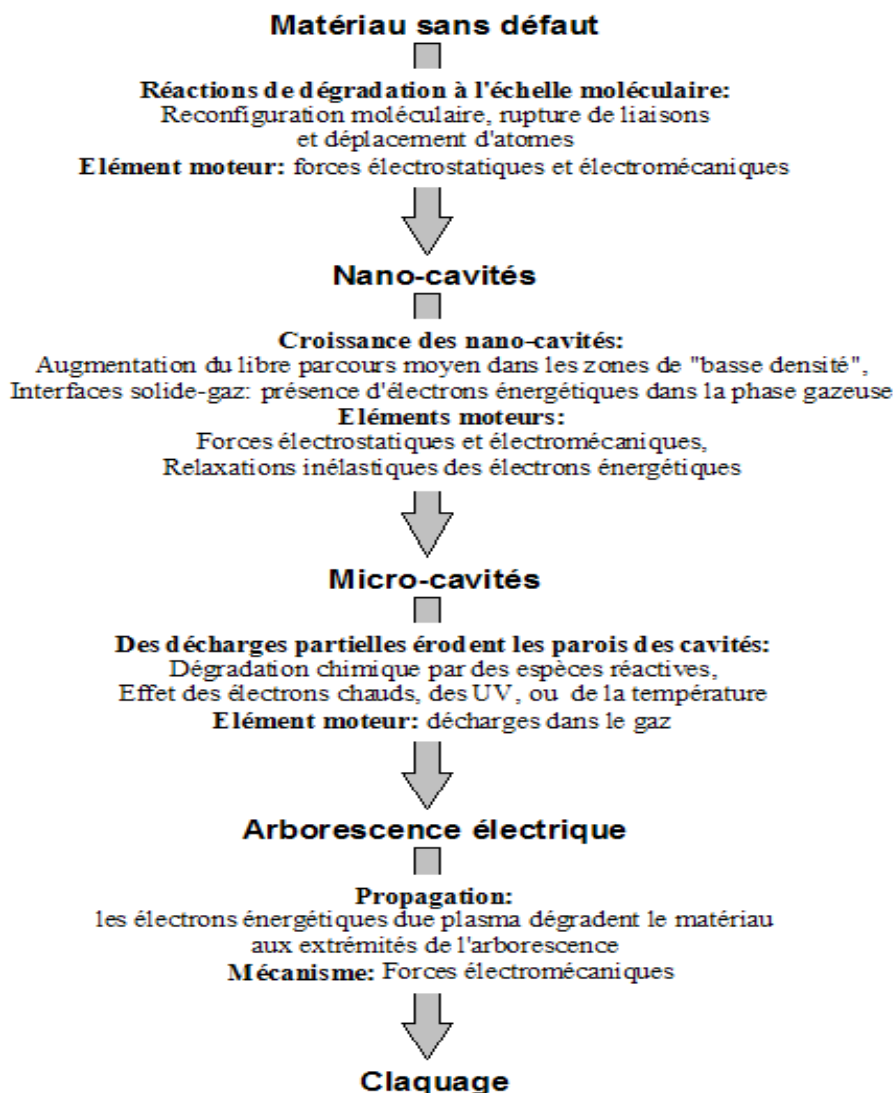


Fig I. 3 : Représentation de la vie d'un isolant électrique [Lau03]

Ces mécanismes de vieillissement des matériaux diélectriques solides peuvent opérer de concert et accélérer le processus de dégradation de ces premiers. Des facteurs externes peuvent aussi y intervenir dans le même sens, à l'exemple de la pollution atmosphérique.

I.4 Sources de pollution

Le phénomène de pollution résulte de la simultanéité d'un dépôt et d'une humidification de celui-ci. On distingue trois types de pollution atmosphérique qui peuvent être regroupés selon leur origine, et sont classés comme suit ^[Ami98].

I.4.1 Pollution naturelle :

Elle dépend du climat et des facteurs météorologiques d'une région, elle provient de dépôts de poussières tels que, le sable, les débris de plantes et les embruns marins portés par le vent dans les régions côtières. Selon la nature des dépôts, on distingue:

I.4.1.1 Pollution marine :

Cette pollution est causée par les embruns portés par le vent qui dépose progressivement sur les isolateurs une couche de sel qui recouvre toute sa surface.

L'humidification de cette dernière peut être effectuée soit par les embruns eux-mêmes, soit par un brouillard ou par condensation, qui devient conductrice.

Des courants de fuite s'écoulent à la surface, accompagnés d'arcs électrique, court-circuitant ainsi une partie de plus en plus grande de sa surface.

I.4.1.2 Pollution désertique

Ce type de pollution est extrêmement sévère, elle est rencontrée surtout dans les régions assez éloignées de la mer (régions désertiques), due aux tempêtes de sable, qui peuvent affecter des tronçons importants du réseau.

L'humidification de cette couche la rend beaucoup plus conductrice et un courant de fuite apparaît, accompagné d'arcs dont la propagation de ces derniers conduit au contournement.

I.4.2 Pollution industrielle

Ce genre de pollution se trouve surtout dans des zones à fortes industries, elle provient des fumées évacuées des usines industrielles, des fumées de gaz brûlés sortant des torchères pétrolières, ou qui se produisent au cours des incendies accidentels au voisinage des ébauches de gaz.

Elle peut être aussi d'origine domestique (appareil de chauffage polluant des habitations et des véhicules), ou d'origine agricole (engrais).

I.4.3 Pollution mixte

Elle résulte de la combinaison entre la pollution marine et industrielle, c'est la plus fréquente et la plus sévère pour l'exploitation des ouvrages électriques.

I.5. Méthode de diagnostic des matériaux diélectrique**I.5.1 Caractérisations chimiques****I.5.1.1 Chromatographie** [Bur02, Rou04]

La chromatographie est une méthode séparative qui permet l'identification et le dosage des différents composés d'un mélange. Le principe est basé sur les différences d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile. Le chromatogramme traduit la variation du soluté dans l'éluant en fonction du temps.

I.5.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) [Bri]

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une analyse qui permet de voir clairement les modifications opérées dans la structure du matériau, ceci, d'une part, par une analyse de surface permettant la prise de photos de la morphologie du matériau avec un agrandissement pouvant aller à plus de 5000 fois, et la détermination des éléments chimiques existants dans le mélange qui constitue l'échantillon ainsi que leurs taux, par la microanalyse.

Son principe de base est décrit comme suite :

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon ou se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope

cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons, on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

- **La micro-analyse** [Lam16, phi68]

La microanalyse à essentiellement pour but d'établir la composition chimique d'une très petite région d'un échantillon solide. Cette analyse « ponctuelle », étendue de proche en proche, permet de relever les variations locale de concentration de l'un quelconque des éléments constituants et, par conséquent, d'établir une carte donnant la distribution de cet élément au sein d l'échantillon.

I.5.1.3 Spectre infrarouge (FTIR) [Sko97, Fae04]

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites " fréquences de groupe " sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur formation et leurs éventuelles interactions.

Dans le cas des polymères, la méthode infrarouge peut nous renseigner, d'une manière quantitative, sur la concentration en polymère dans un mélange ou en copolymère, concentration en aditif ou en impureté dans un polymère.

I.5.1.4 Diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X est une méthode d'analyse utilisée pour identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau, sa nature et sa structure, par comparaison automatisée avec un fichier de références [Sko97, Fae04, Dar07]

C'est une méthode d'analyse de phases non destructive, qui permet de distinguer les produits amorphes, des produits cristallisés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc.

I.5.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures: poids, température et variation de température.

L'ATG permet de déterminer la caractéristique des matériaux tels que les polymères, et aussi d'estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température.

I.5.1.6 Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette analyse permet d'étudier la différence de température entre un échantillon en cours d'étude et un échantillon de référence, les deux échantillon subissent donc un programme de température préalablement fixés, les signaux positifs correspondent à une transformation avec libération d'énergie "chaleur" : réaction exothermique.

Des signaux négatifs signifient une consommation d'énergie: réaction endothermique, la différence de température T entre l'échantillon étudié et l'échantillon de référence est amplifiée et enregistrée en fonction du temps ou de la température.

I.5.1.7 Calorimétrie différentielle à balayage(DSC) ^[Bur04]

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée.

I.6 Hydrophobicité

I.6.1 Définition

L'hydrophobie de tout matériau est sa résistance à l'écoulement de l'eau sur sa surface. Un matériau est hautement hydrophobe si sa surface résiste à l'eau qui coule sur elle et est moins hydrophobe si l'eau coule abandonnée sous forme de pistes sur sa surface. Une surface hydrophobe est hydrofuge, en contraste avec une surface hydrophile qui est facilement mouillée.

Le caractère hydrophobe d'un matériau peut être décrit en utilisant l'angle de contact sur la surface du matériau (θ_c) que fait une goutte de liquide quand elle entre en contact avec cette surface solide; cet angle est une mesure de la mouillabilité de la surface. Le matériau qui est facilement mouillable permet à l'eau de toucher une grande surface et donc fait un angle inférieur à 90° de contact; un matériau hydrophobe permet un contact inférieur de sa surface avec la goutte d'eau et fait un angle de contact supérieur à 90° , comme représenté sur la (figure I.4).

L'angle de contact donne des informations sur les énergies de surface, la rugosité de surface, et l'hétérogénéité de la surface. L'angle de contact est également une mesure de la contamination de surface. Le caractère hydrophobe de la surface du matériau isolant est souvent évalué quantitativement par la valeur de l'angle de contact formé entre la goutte d'eau et la surface du matériau, ce qui est une représentation directe de la tension entre les interfaces d'eau et les atomes du matériau [Cim]. La forme de la goutte de liquide dépend de la nature de la matière solide et de l'état physique et chimique de sa surface.

Il convient également de noter que le terme "hydrophobe" représente la résistance à l'eau, cependant, il est généralement utilisé pour représenter la résistance à un liquide.

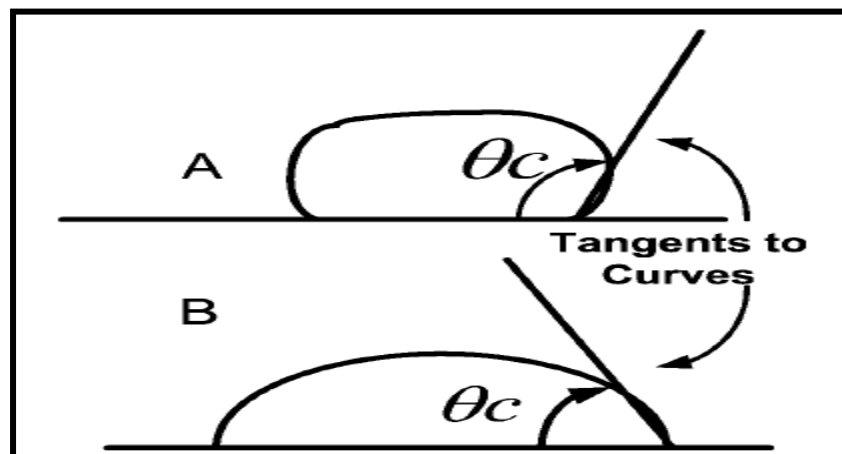


Fig I. 4: La forme d'une gouttelette liquide sur un matériau
(A) surface hydrophobe et (B) surface moins hydrophobe.

I.6.2 Importance de hydrophobicité pour les isolateurs en polymères

L'inconvénient le plus évident de la réduction de l'hydrophobicité dans les isolants électriques est une augmentation de l'activité du courant de fuite surfacique, en conséquence, l'augmentation de la sécheresse de la surface. Ce fait est connu comme un facteur de

performance de l'isolation pour les isolateurs en céramique, mais pour les polymères isolantes, la réduction ou la perte d'hydrophobie peut provoquer d'autres effets secondaires, car l'hydrophobicité affecte les isolateurs en matériaux polymères à base de silicium, la perte d'hydrophobie provoque une réduction de la performance de l'isolation électrique ainsi que sa tenue à la pollution. Aussi cette perte d'hydrophobicité influence de manière évidente le processus de vieillissement des isolateurs ^[Cim].

La (Figure I.5) met en évidence ce qui se passe avec une activité de courant de fuite sur la surface d'un matériau à forte perte d'hydrophobie au cours d'une pluie, Les pistes d'eau représentées sur la (Figure I.5 A) offrent un chemin continu clair pour le courant dans des conditions de pluie; de toute évidence, cela peut facilement conduire à un contournement provoquant une dégradation importante.

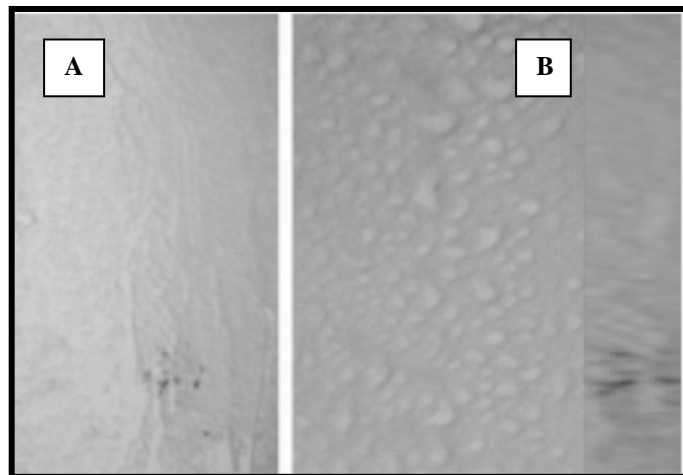


Fig I. 5: Le caractère hydrophobe de deux plaques de caoutchouc silicone différentes
(A) Perte extrême d'hydrophobie (B) Bonne hydrophobie

I.6.3 Mesure de l'hydrophobicité

La mesure de l'hydrophobicité est basée sur le calcul de ce qui est appelé « l'angle de contact ». Nous allons ici donner des éléments qui permettent de définir le niveau d'hydrophobicité d'un matériau donné (Figure I.6). Avant tout, il faut savoir comment calculer l'angle de contact entre une goutte et un solide. Young a ainsi défini en 1805 que le cosinus de cet angle dépend des tensions solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur par cette formule

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (I.1)$$

Où : γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} désignent respectivement la tension superficielle des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur en Newton par mètre ($N.m^{-1}$).

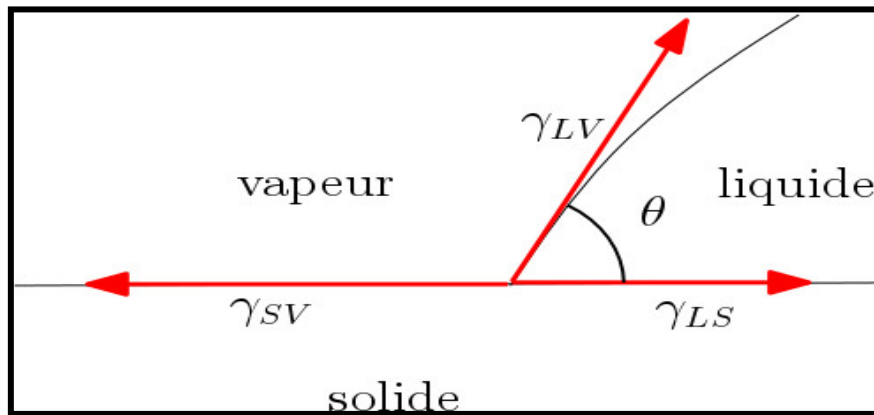


Fig I. 6: schéma de la méthode de calcul de l'angle de contact

Si on pose une goutte d'eau sur un matériau et qu'elle le rejoint avec un angle supérieur à $\pi/2$ ($=90^\circ$), ce matériau est hydrophobe. De plus, l'eau (même si ce matériau est poreux en plus d'être hydrophobe) ne s'imprènera pas, on parle alors de mouillage faible. Ainsi on peut voir que pour un solide hydrophobe $\cos\theta < 0$ et $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$.

Si l'angle de contact est supérieur ou égal à $5\pi/6$ ($=150^\circ$), alors le matériau est super-hydrophobe.

Quand l'indice S tend vers l'indice V (si le substrat s'apparente à de l'air), alors l'angle de contact tend vers π ($=180^\circ$) et on parle de caléfaction. Cela est dû la plupart du temps à la formation de vapeur entre le liquide et le solide. On parle alors de mouillage nul.

A l'inverse, si l'angle de contact est inférieur à $\pi/2$ ($=90^\circ$), on parle alors de mouillage important et le matériau est considéré comme hydrophile : l'eau pourra imprégner le matériau si ce dernier est poreux.

On remarque donc que plus l'angle de contact est élevé, plus l'hydrophobicité d'un matériau est élevée (Figure I.7).

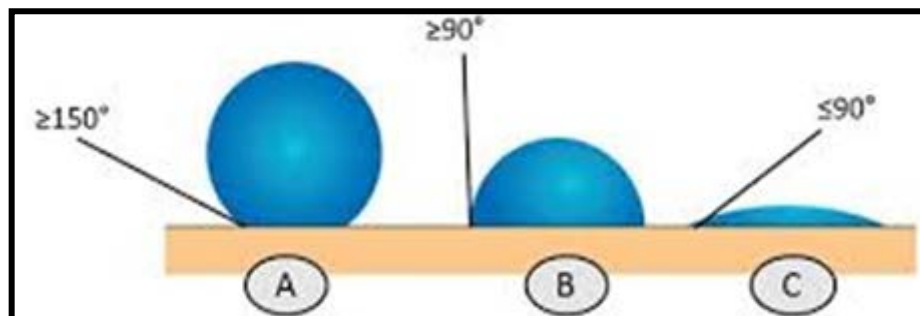


Fig I. 7: schéma montrent les différents angles de contact

A : goutte sur un matériau super-hydrophobe

B : goutte sur un matériau hydrophobe

C : goutte sur un matériau hydrophile

La loi de Young définit donc une seule valeur d'angle de contact. Mais, en réalité, d'autres scientifiques ont montré que ce calcul d'angle à valeur unique pose problème car il existe pour chaque matériau toute une plage de valeurs comprises entre l'angle d'avancée (la plus grande valeur) et l'angle de reculée (la plus petite valeur). L'écart entre ces valeurs est appelé hystérésis et est dû aux imperfections du solide. L'hystérésis est la cause de l'accrochage du liquide au solide.

I.6.4 La prise en compte de la rugosité du matériau

Après Young, Wenzel et Cassie ^[Cim90,Coe86] ont repris sa méthode de calcul mais ont montré que l'angle de contact peut être modifié par la rugosité d'une surface. Pour en tenir compte, le modèle de Wenzel et celui de Cassie-Baxter permettent de calculer l'angle de contact entre un liquide et un matériau rugueux.

➤ **Modèle de Wenzel** ^[R.Coe86]

Le modèle de Wenzel a été admis en 1936. Il admet qu'une goutte posée sur une surface rugueuse épousera la rugosité du matériau. Ainsi, si on appelle $\cos\theta^*$ le cosinus de l'angle de contact de la goutte sur un matériau rugueux, Wenzel considère que $\cos\theta^* = r \cos\theta$ où r est la rugosité.

$$r = \frac{\text{surface réelle}}{\text{surface apparente}} \quad (\text{I.2})$$

Et $\cos\theta$ est le cosinus de l'angle de contact calculé à partir de la formule de Young.

Remarque : Cependant, même si ce modèle prend en compte l'augmentation de l'angle de contact pour un matériau à surface rugueuse ($\theta^* > \theta$ car $r > 1$), on notera que dans le cas d'un matériau hydrophobe ($\theta > 90^\circ$), il suppose qu'un matériau très rugueux pourrait ainsi facilement atteindre un angle de contact de 180° (= mouillage nul), ce qui n'a jamais été observé.

➤ **Modèle de Cassie-Baxter**^[A.Cim90]

Le modèle de Cassie-Baxter admis en 1944 suppose, lui, que les gouttes n'épousent pas les rugosités du matériau mais restent au sommet de ces aspérités. Il y aura donc de l'air sous la goutte, entre les aspérités. Pour comprendre la formule de Cassie-Baxter il faut définir ϕ_s qui désigne la fraction de la surface sur laquelle est posée l'eau (surface posée sur le matériau/surface totale recouverte) et ϕ_{air} fraction d'interface avec l'air. On a donc,

$$\phi_s + \phi_{air} = 1.$$

Selon la loi de Cassie-Baxter $\cos\theta^* = -1 + \phi_s (\cos\theta + 1)$ où $\cos\theta^*$ définit toujours le cosinus de l'angle de contact qui prend en compte la rugosité et $\cos\theta$ est le cosinus de l'angle de contact calculé à partir de la formule de Young. Cette formule est donc très différente de celle de Wenzel car le mouillage nul ne peut être atteint à cause de ϕ_s , la fraction solide supportant la goutte. Mais comme dans le modèle de Wenzel, elle prend bien en compte certains paramètres (l'augmentation de l'angle de contact pour un matériau à surface rugueuse dans le cas d'un matériau hydrophobe).

➤ **INDICE d'HYDROPHOBICITÉ (IH)**

L'indice d'hydrophobicité (IH), est obtenu en mesurant l'angle de contact entre la surface de l'échantillon et les gouttelettes d'eau, en utilisant un microscope optique. La corrélation de la IH avec l'angle de contact θ est représentée dans le (tableau I.1).

Tab I. 1 : indice d'hydrophobicité IH

IH	Description
1	Seules des gouttelettes discrètes sont formées. $\theta > 80^\circ$ pour la majorité des gouttelettes
2	Seules des goutteles discrètes sont formées. $50^\circ < \theta < 80^\circ$
3	Seules des gouttelettes discrets sont formées. $20^\circ < \theta < 50^\circ$. elles ne sont plus circulaires
4	Des gouttelettes discrètes et des traces mouillées de rigoles d'eau sont observées (c.a.d $\theta = 0^\circ$). Zones complètement mouillées $< 2 \text{ cm}^2$. Elles couvrent $< 90\%$ de la surface testée.
5	Quelques zones complètement mouillées $> 2 \text{ cm}^2$, qui couvrent moins de 90% de la surface testée.
6	zones mouillées qui couvrent $> 90\%$, c'est à dire de petites zones non mouillées (taches / traces) sont toujours observées.
7	film d'eau continu sur toute la zone testée.

I.7 Caractérisation mécanique

I.7.1 Rigidité mécanique- Module de Young

Les essais mécaniques permettent de déterminer la rigidité mécanique du matériau ou sa raideur, qui est la caractéristique qui indique sa résistance à la déformation élastique, à l'inverse de la souplesse ou la flexibilité d'un corps. Cette mesure est matérialisée par la détermination du module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction qui est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope.

I.8. Caractérisation électrique

I.8.1.Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique d'un milieu isolant représente la valeur maximum du champ électrique que le milieu peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique (donc d'un court-circuit).

La rigidité diélectrique d'un matériau isolant est la valeur du champ électrique auquel il faut le soumettre pour qu'il en résulte une perforation qui le rende inapte à remplir ultérieurement sa fonction. De façon pratique, la rigidité diélectrique est définie comme étant

le rapport entre la tension à laquelle se produit une perforation dans les conditions d'essai spécifiées et la distance entre les deux électrodes auxquelles est appliquée la tension.

Suivant les positions relatives des conducteurs et de la surface des matériaux on distingue:

I.8.2. Mesure de la rigidité électrique [Mec82, Méth63]

L'essai de la rigidité diélectrique est destiné à éprouver les éléments isolants des composants et des différents sous-ensembles constituant un équipement électrique, et à vérifier que les lignes de fuites entre points et entre points et la masse son convenablement dimensionnées suivant la technologie employée.

L'essai de rigidité diélectrique consiste à appliquer une tension (continue ou alternative) entre deux points du système (ex : l'air ou autres matériaux isolants) et vérifier qu'il n'y a pas un courant de fuite supérieur à la valeur nominale admissible dû à des phénomènes de claquage ou de décharges disruptives. La sanction de défaut est déterminée par l'analyse de la forme, de l'amplitude et du temps de maintien du courant fourni par le générateur à l'élément en teste et par comparaison avec une consigne déterminée.

I.8.2.1 Rigidité longitudinale

La rigidité diélectrique longitudinale d'un matériau isolant est obtenue entre deux conducteurs plans (électrodes planes) situés sur une même surface de cet isolant. La rigidité diélectrique longitudinale dépend peu de la nature de l'isolant, mais beaucoup plus de son état de sécheresse et de propreté. En effet dans la plupart des cas, l'amorçage entre les conducteurs se produit d'abord dans le milieu ambiant au voisinage de la surface du matériau. Ce n'est que dans certains cas, par exemple celui des matériaux ayant subi une immersion prolongée dans l'eau ou essayés à température élevée, que l'amorçage intéresse réellement l'isolant et provoque une destruction nette de sa surface (carbonisation) le rendant inapte à supporter de nouvelles contraintes.

La tension de contournement d'une surface isolante est mesurée, pour une distance inter électrode 'd' entre les deux électrodes, par la méthode de la montée rapide de la tension jusqu'à contournement de l'isolant (plaque). La rigidité longitudinale est alors déterminée par la relation.

$$E_1 = \frac{U_{\text{contournement}}}{d} \tag{I.3}$$

La Figure (I.8) illustre le schéma de principe de la mesure de la tension de contournement d'une surface isolante.

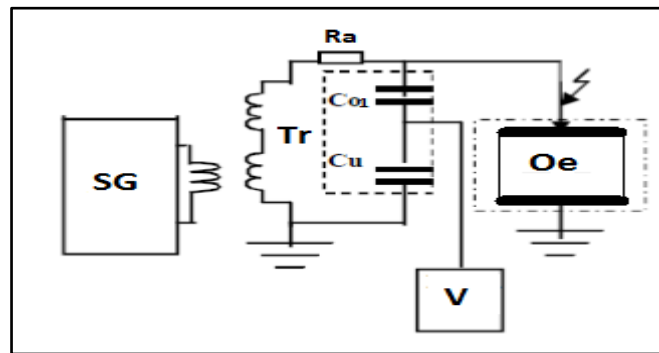


Fig I. 8: circuit de mesure de la tension de contournement d'une surface isolante

SG : Appareil de commande automatique et manuelle de la tension

Tr : Transformateur haute tension

V : Voltmètre de crête

Oe : Objet d'essai

La rigidité diélectrique transversale d'un matériau isolant est obtenue entre deux conducteurs plans (électrodes planes) située de part et d'autre des surfaces de cet isolant. La rigidité diélectrique transversale dépend de la nature de l'isolant. La tension de perforation de l'épaisseur de l'isolant est mesurée, pour une distance d'inter électrodes (épaisseur de la plaque isolante), par la montée rapide de la tension jusqu'à perforation de l'isolant.

La rigidité diélectrique transversale est alors déterminée par la relation

$$E_t = \frac{U_{\text{perforation}}}{d} \tag{I.4}$$

La Figure (I.9) illustre le schéma de principe de la mesure de la tension de perforation de l'isolant.

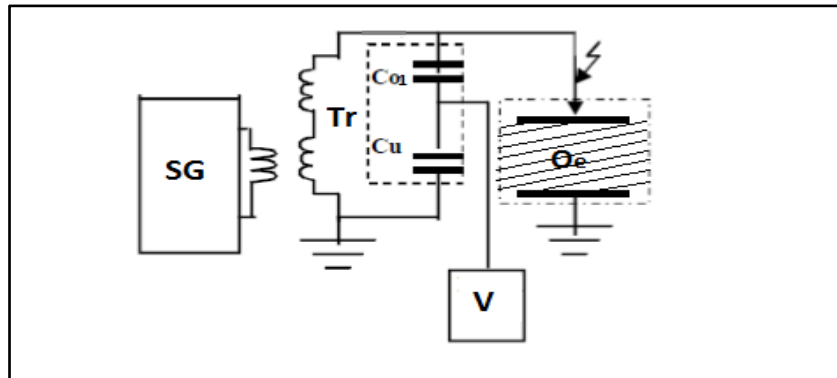


Fig I. 9: Circuit de mesure de la tension de claquage d'un matériau isolant

SG : Appareil de commande automatique et manuelle de la tension

Tr : Transformateur haute tension

V : Voltmètre de crête

Oe : Objet d'essai

I.8.2.2 Facteur de perte, Capacité et Permittivité

I.8.2.2.1 Mesure du facteur de pertes $\text{tg}\delta$ par la méthode du pont de Schering

[Aff00, Kre92, Kuf00, Kin78, Agu]

Le pont de SCHERING figure (I.10) permet la mesure de la capacité et du facteur de perte d'isolation (condensateur, câbles, isolateurs, bornes de traversées, isolants, etc.) en tension alternative.

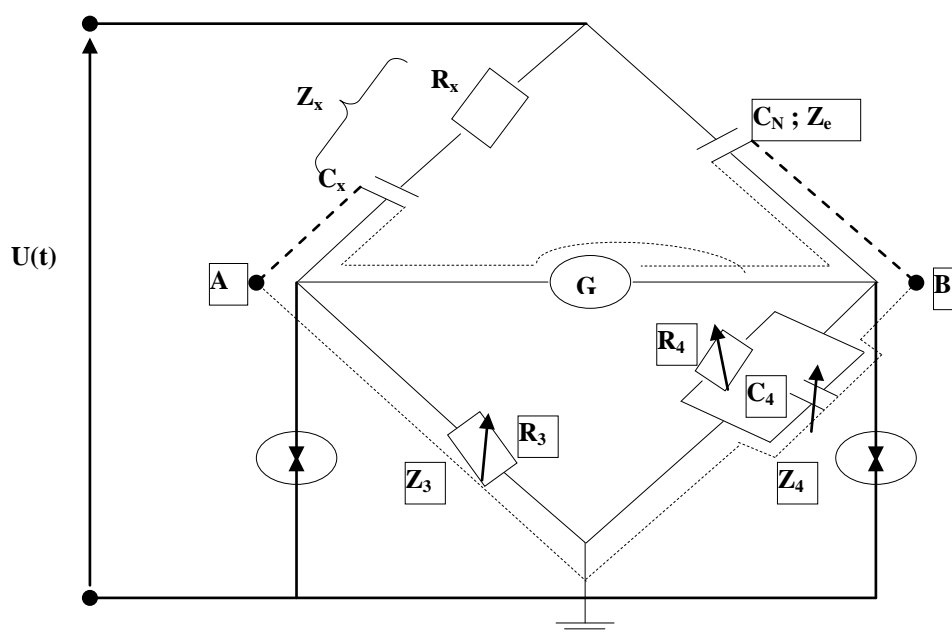


Fig I. 10: Schéma de principe du pont de Schering

I.8.2.2 Impédance de branche

L'impédance de l'objet d'essais

$$Z_x = R_x + \frac{1}{j\omega C_x} \quad (\text{I.5})$$

$$Z_x = \frac{1}{j\omega C_x} (1 + jt g_x) \quad (\text{I.6})$$

Avec :

$$tg\delta_x = \omega \cdot R_x \cdot C_x \quad (\text{I.7})$$

$$Z_N = \frac{1}{jC_N \cdot \omega} \quad (\text{I.8})$$

Z_N : Impédance de la capacité étalon de facteur de perte faible.

$$Z_3 = \quad (\text{I.9})$$

Et

$$Z_4 = \frac{R_4 \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_4}\right)}{R_4 + \frac{1}{j\omega C_4}} \quad (\text{I.10})$$

A l'équilibre : $I_G = 0$

$$D'où : Z_x \cdot Z_4 = Z_N \cdot Z_3 \quad (\text{I.11})$$

En remplaçant les expressions des impédances et en égalant les parties réelles et imaginaires, on trouve :

$$C_x = \frac{R_4}{R_3} \cdot C_N \quad (\text{I.12})$$

$$\operatorname{tg} \delta_x = \omega \cdot R_x \cdot C_x = \frac{\omega R_3 \cdot C_x \cdot C_4}{C_N} \quad (\text{I.13})$$

$$\Rightarrow \operatorname{tg} \delta = \omega \cdot R_4 \cdot C_4 \quad (\text{I.14})$$

I.8.2.2.3 Mesure de la constante diélectrique ϵ_r

$$C_x = \epsilon_r \cdot C_0 \Rightarrow \epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \quad (\text{I.15})$$

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{S}{a} \quad (\text{I.16})$$

D'où :

$$\epsilon_r = \frac{R_4}{R_3} \cdot C_N \cdot \frac{a}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (\text{I.17})$$

I.8.2.2.4 Le pont à transformateur différentiel ^[Doc]

La capacité C_x et C_N sont placés dans la branche H.T. La branche basse tension est remplacée par les bobinages ω_1 et ω_2 du transformateur, le troisième bobinage du transformateur est connecté à l'indicateur zéro.

Le pont est en équilibre si

$$C_x = \frac{\omega_1}{\omega_2} \cdot C_N \quad (\text{I.18})$$

Le nombre de spire du ω_1 est fixé à 4 positions de sorte que le rapport à choisir soit de 0.1 ; 1 ; 10 ou 100.

Le bobinage ω_2 donne des positions de réglage variables.

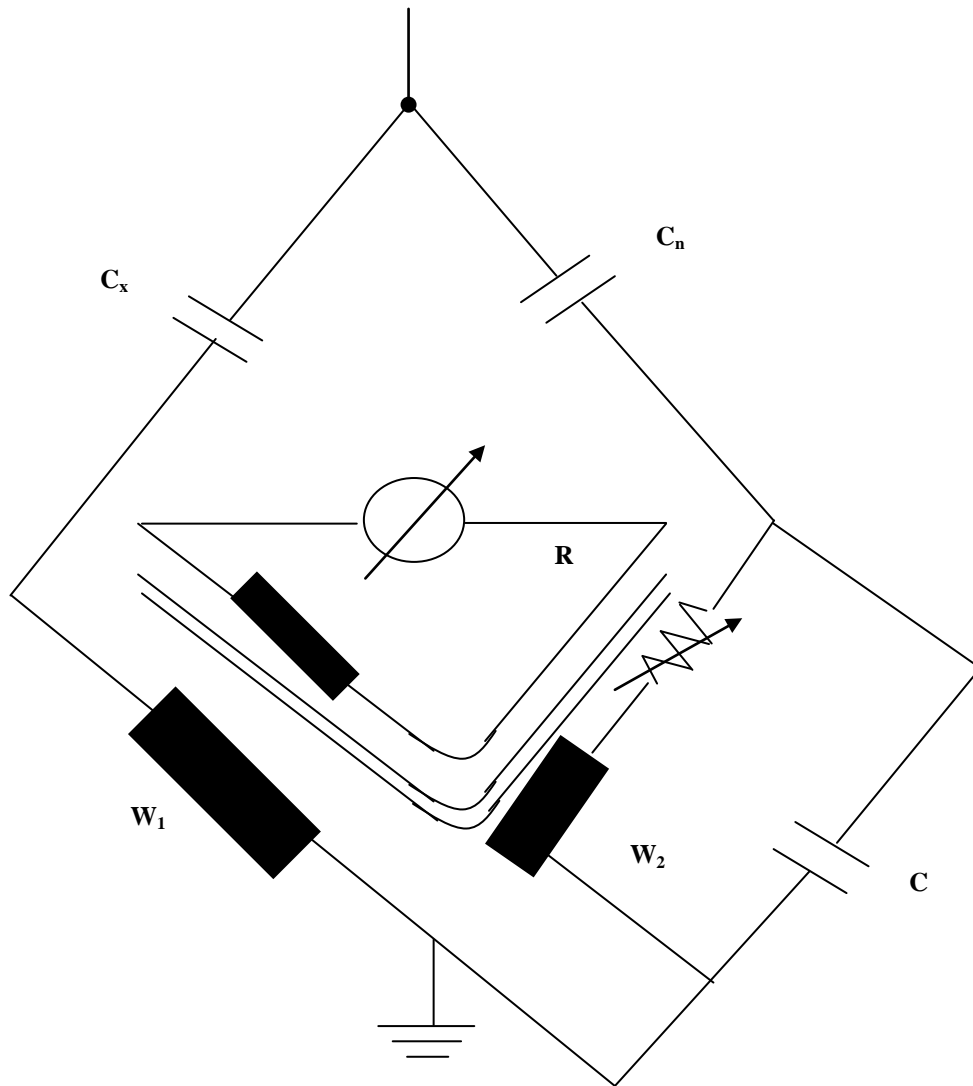


Fig I. 11: Schéma de principe du pont de Schering à transformateur différentiel

Pour déterminer $tg\delta$, des résistances et des capacités variables sont ajoutées au pont. Le facteur de perte est donné par : $tg\delta = \omega.C.R$. Le réglage de C et R donne la valeur de $tg\delta$ à 50 ou 60 Hz. Trois positions donnent $W_c = 0,1$ ou 1 ou 10 ; R permet l'ajustage fin.

Exemple : $tg\delta = 47,5. 10^{-4}$

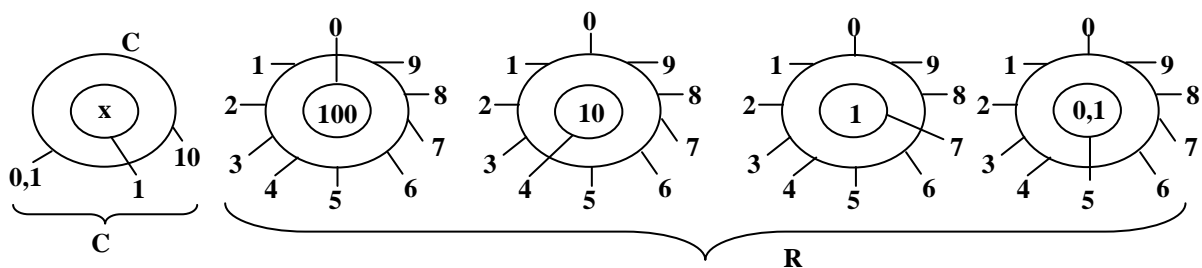


Fig I. 12: Exemple de réglage du pont de Schering à transformateur différentiel

I.8.3.Résistance et Résistivité

I.8.3.1 Mesure de la résistance transversale

La résistance transversale R_t mesurée entre deux électrodes appliquées sur deux faces opposées d'un échantillon, est le quotient de la tension continue appliquée aux électrodes par la partie du courant qui traverse l'isolant ente ces électrodes.

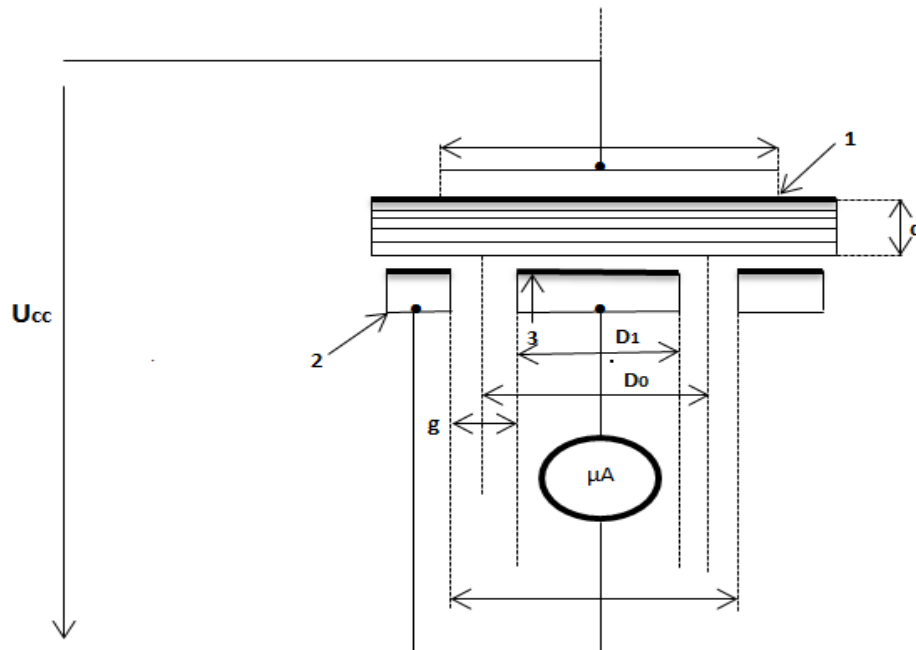


Fig I. 13: Schéma de mesure de la résistance transversale

1: électrode.

2: anneau de garde servant à éliminer, de la mesure, les courants de surface.

3: contre-électrode.

I.8.3.2 Mesure de la résistivité transversale ^[Mec82]

La résistance transversale d'un matériau ρ_t est le quotient du gradient de potentiel par densité de courant qui le traverse, ce qui donne :

$$\rho_t = S_t \cdot \frac{R_t}{d} \tag{I. 19}$$

$$\text{Où } S_t = \frac{\pi D_0^2}{4} \tag{I. 20}$$

$$D_0 = \frac{(D_1 + D_2)}{2} \tag{I. 21}$$

I.8.3.3 Mesure de la résistance superficielle

La résistance superficielle R_s mesurée entre deux électrodes appliquées sur la même face d'un échantillon est le quotient de la tension continue appliquée aux électrodes par la partie du courant à travers la mince couche d'humidité (pollution) qui pourrait exister à la surface de l'isolant et dans les couches superficielle de ce dernier.

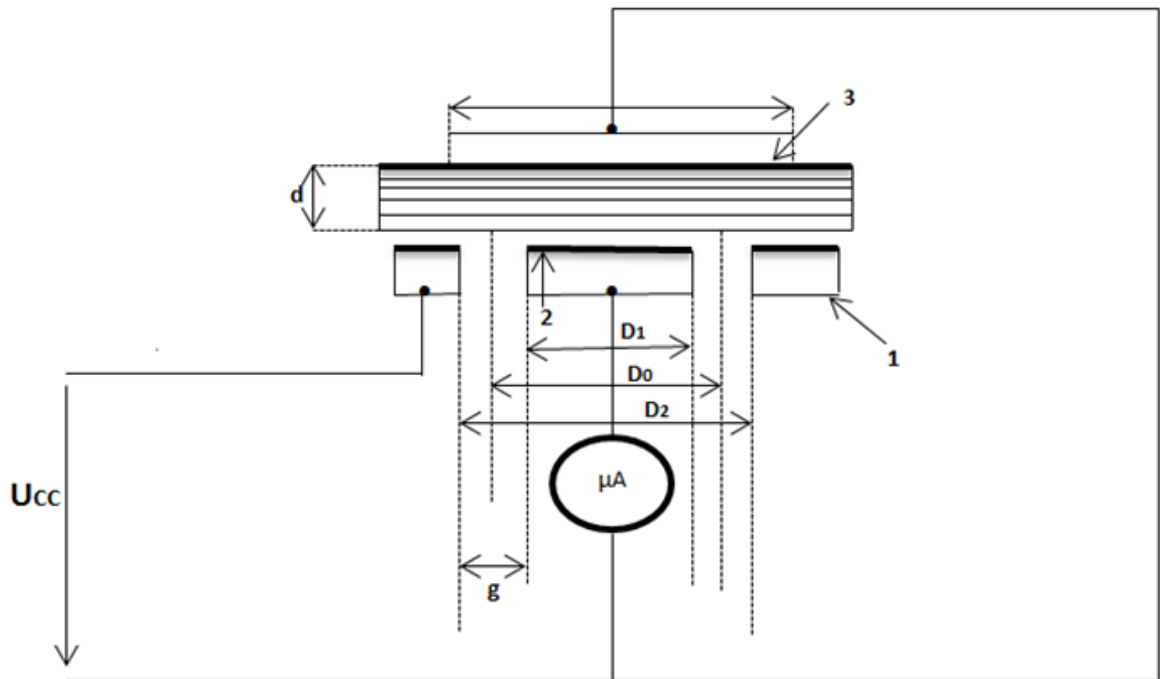


Fig I. 14: Schéma de mesure de la résistance superficielle

- 1: électrode
- 2 : contre-électrode
- 3: anneau de garde servant à éliminer de la mesure les courants transversaux.

I.8.3.4 Mesure de la résistivité superficielle ^[Mec82]

La Résistivité superficielle d'un matériau ρ_s est le quotient du gradient de potentiel en surface par le courant par unité de largeur ; soit :

$$\rho_s = \frac{\rho \cdot R_s}{g} \tag{I. 22}$$

$$p = \pi \cdot D_0 \quad (I.23)$$

Est le périmètre moyen entre l'électrode et la contre-électrode

Avec :

$$D_0 = \frac{(D_1 + D_2)}{2} \text{ Et } g = \frac{(D_2 - D_1)}{2} \quad (I.24)$$

I.9. Les isolateurs à revêtements en silicone

I.9.1 Les élastomères silicones

Les élastomères silicones sont principalement constitués de chaînes PDMS linéaires avec des bloqueurs réactifs aux extrémités des chaînes. Les chaînes s'associent entre elles ou à des réticulant ajoutés pour former des réseaux élastométriques. Des charges minérales, telles que la silice, sont aussi incorporées dans le but de conférer au matériau de bonnes propriétés mécaniques telles que l'élasticité, l'amortissement, la résistance au déchirement.

Les propriétés générales des élastomères silicones, comme celles des PDMS, présentent des avantages par rapport aux élastomères organiques traditionnels ^[Car01] :

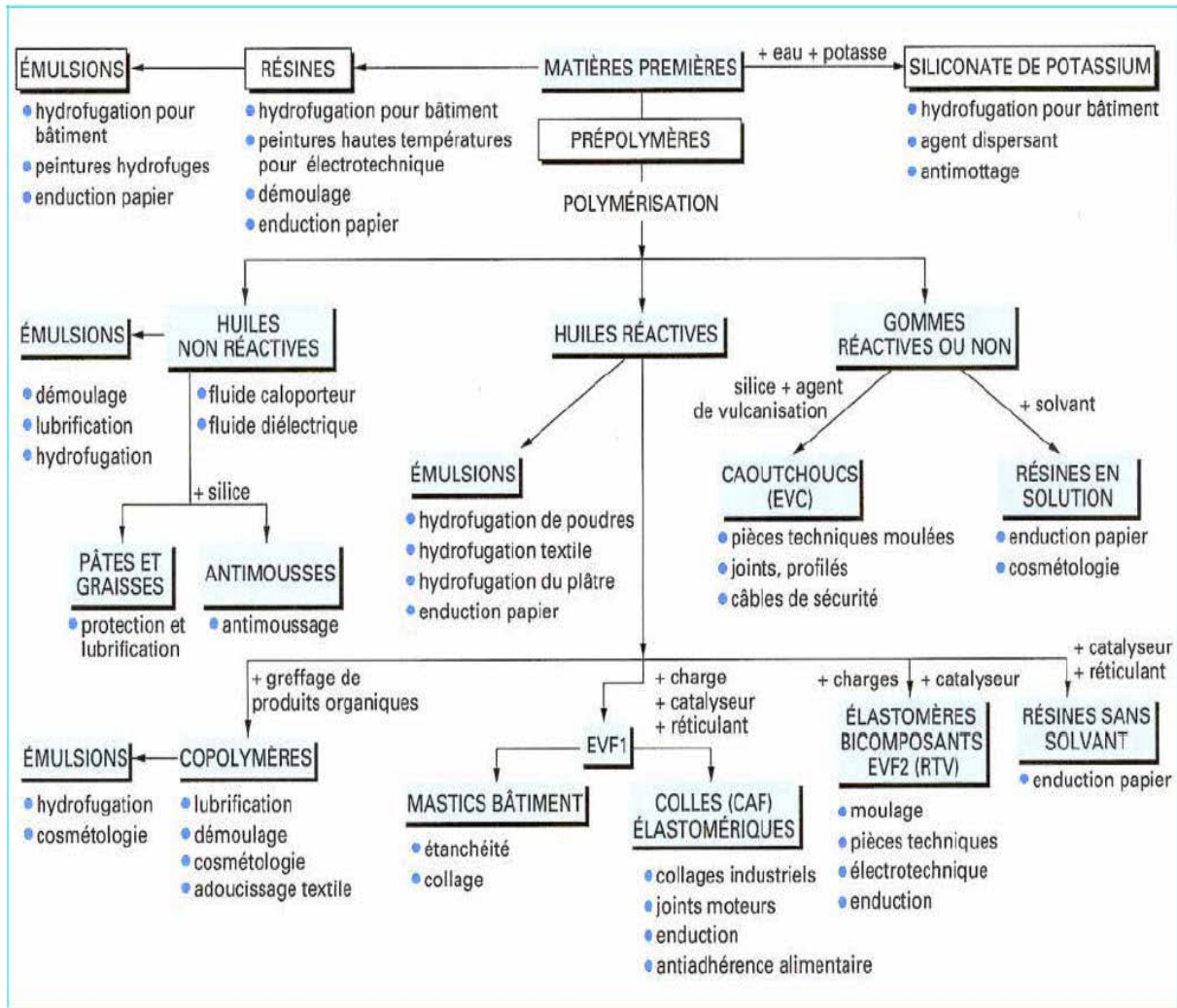
- une décroissance plus faible de leurs propriétés mécaniques avec la température.
- un domaine de température d'utilisation plus large (– 50 à + 220°C) et une faible température de transition vitreuse (150K ou -123°C). Dans ce domaine de température d'utilisation, compte tenu de l'absence de changement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

I.9.2 Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique

Les silicones sont des polymères utilisés dans de nombreuses applications de l'industrie du fait de leurs propriétés d'étanchéité, d'anti-adhérence, de lubrification, de moulage.... Les différents polymères silicones et leurs filiations sont résumés dans le « tableau.I.2 » d'après les notices techniques de la société Rhodia [Car01].

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

Tab I. 2: Les différents polymères silicone et leurs applications [Car01]



I.9.3 Isolation surfacique

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

Les figures I.15 et I.16 présentent quelques exemples d'utilisation de l'élastomère silicone pour l'isolation électrique haute tension. On les trouve dans des isolateurs et des traversées

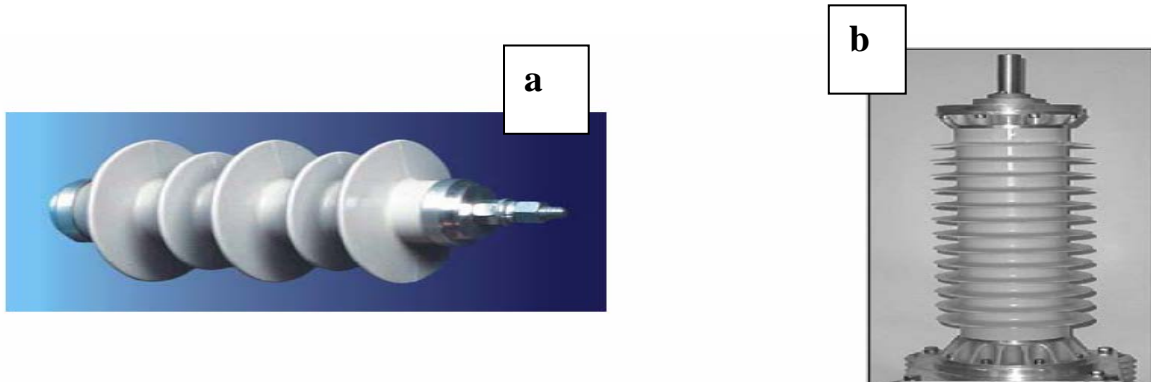


Fig I. 15: a) Isolateur silicone

b) Traversée avec un revêtement silicone

Mais également dans des disjoncteurs et des transformateurs de mesure (Figure I.12).

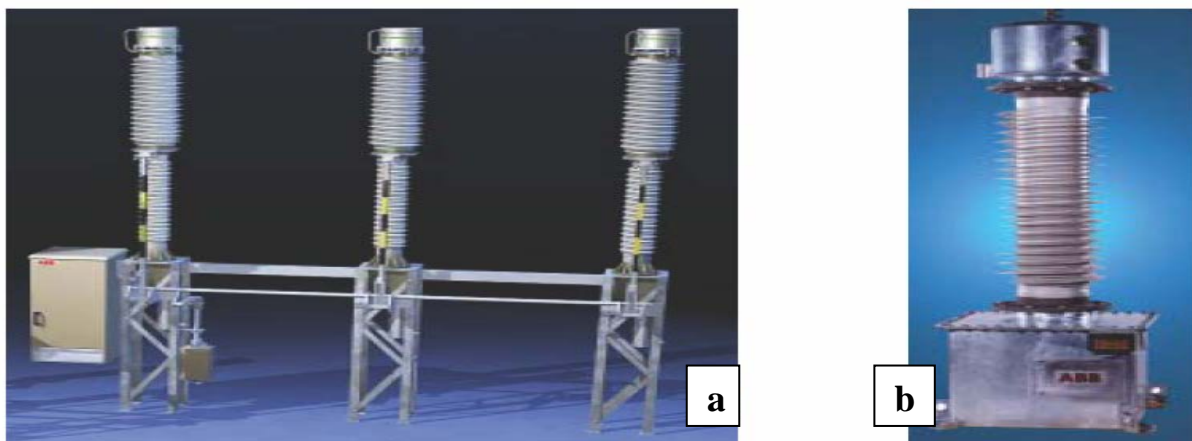


Fig I. 16: a) Disjoncteur avec un revêtement silicone

b) Transformateur avec revêtement en silicone

Comme on l'a déjà évoqué, le point faible de ces matériaux est leur faible dureté, ce qui fait que certaines applications où les contraintes mécaniques doivent être fortes leur sont interdites.

Dans ce cas, il est souvent utilisé comme revêtement (coating) de céramiques qui, elles, peuvent supporter les contraintes mécaniques. Quand les contraintes mécaniques ne sont pas trop importantes (ce qui correspond généralement aux dispositifs à moyenne et basse tension), on peut utiliser entièrement l'élastomère silicone comme le montre la figure (I.12.a)

I.9.4 Isolation volumique

Ces dernières années, on a pu constater que les élastomères silicones étaient de plus en plus utilisés dans l'isolation volumique moyenne et haute tension comme par exemple dans les câbles ou les terminaisons des câbles et les barres d'alternateurs qui doivent résister aux températures élevées. Cependant, les contraintes mécaniques limitent souvent la tension à 6 kilovolts pour les générateurs et les câbles moyenne tension.

Les figures I.17 présentent quelques prototypes et produits d'élastomères silicones conçus par Schneider Electric utilisés dans l'isolation volumique moyenne tension. Ils sont utilisés comme isolants dans des jeux de barres à moyenne tension (figure I.17a).

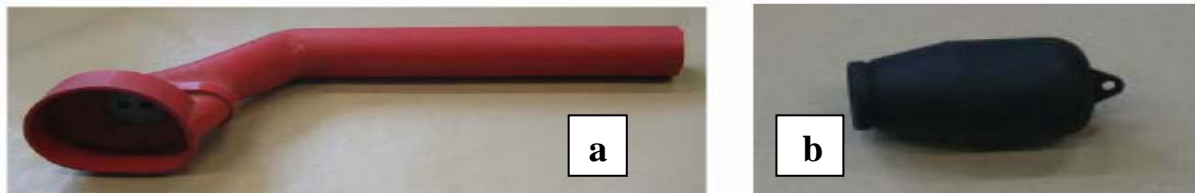


Fig I. 17: a) Prototype d'isolation moyenne tension d'un jeu de barres et b) Bouchon d'isolation volumique

I.10. Conclusion

Un grand nombre de matériaux isolants est utilisé dans le domaine de l'isolation électrique, couvrant ainsi un large champ d'application, chacun selon les performances offertes et les besoins requis. L'évolution de ces matériaux exige l'introduction de nouveaux procédés de traitements, modifiant leurs structures physique, chimique ou mécanique, ce qui peut être révélé par les différentes techniques d'analyses.

La pollution des isolateurs est un facteur essentiel dont il faut tenir compte dans la conception des lignes électriques de haute tension.

Pour mieux dimensionner l'isolateur, il est indispensable de connaître la sévérité de la pollution des sites concernés. La connaissance de cette sévérité consiste à étudier les différents paramètres qui définissent l'état de dégradation de l'isolation. Il n'en demeure pas moins que trois années sont au minimum nécessaires pour déterminer la sévérité d'un site.

La tension de contournement d'un isolateur pollué dépend essentiellement de la conductivité du dépôt polluant (degré de pollution).

Ce qui nous oblige à réfléchir à d'autres techniques d'isolement parmi ces techniques le revêtement en silicone, pour éviter le contournement de courant et pour garantir la sécurité et la continuité du service .

II.1. introduction

Ce chapitre est dédié aux différents travaux expérimentaux que nous avons effectués sur notre matériau, et qui englobe plusieurs parties. D'abord, le matériau silicone est soumis à des essais électriques de vieillissement accéléré au laboratoire, ce qui consiste à lui appliquer une contrainte de champ électrique (50 Hz), longitudinale, homogène, croissante jusqu'au claquage. Cette expérimentation est effectuée sur des échantillons de silicone présentant différents états de surface; soit sec, pollués à 5 mS et pollués à 0.2 mS. Pour voir les effets que pourrait avoir cette contrainte électrique sur l'état du matériau, en l'occurrence sa morphologie et ses performances électriques, thermiques, mécaniques et physiques, relativement à son état vierge, une série de mesures et tests électriques, mécaniques et d'analyses chimiques, physiques et thermiques sont réalisées. Comme il est question de voir l'effet de la pollution sur ces mêmes performances. Les résultats obtenus permettraient d'établir une corrélation entre le comportement physique, chimique, électrique, mécanique et thermique de ce matériau sous une contrainte électrique et de pollution. L'exposé du mode opératoire de chaque technique de mesure est relaté, dans ce qui suit, d'une manière détaillée.

II.2.Présentation des silicones

Les silicones ou les polysiloxanes sont des polymères originaux se distinguant des élastomères et des matières plastiques, généralement utilisés pour leur structure organométallique qui est une structure mixte entre les polymères organiques et les polymères minéraux. Les silicones sont une chaîne macromoléculaire constituée d'un squelette de motifs silicium-oxygène et de groupes latéraux organiques^[Bir07].

II.2.1 Généralités sur la famille des élastomères silicones

Ces matériaux, dont la terminologie résulte de la combinaison entre les mots élastique et polymère, sont formulés à partir de chaînes linéaires réactives auxquelles sont ajoutés un agent réticulant et des charges minérales telles que la silice, conférant au matériau de bonnes propriétés mécaniques telles que l'élasticité, l'amortissement, la résistance au déchirement.

Les élastomères silicones sont généralement à base de PDMS (polydiméthylsiloxane), ils se distinguent par leur relative élasticité et par leur système de réticulation, permettant un compromis entre dureté (minimale) et tenue en température (jusqu'à 300 °C).

II.2.1. 1. Origine structurale des propriétés du PDMS

Les silicones ont une structure chimique basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène (FIG. II.1). C'est par la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques. Cette liaison est à l'origine de leur nom : silicones, contraction de silicium ketones, par analogie avec les cétones.

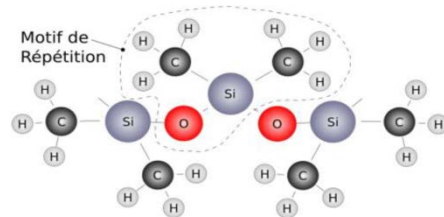


Fig II. 1: Formule chimique du PDMS.

II.2.1.2. La liaison Si-O

Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l'oxygène pour former le squelette de la macromolécule sont exceptionnellement stables. La formule générale du poly(DiMéthylSiloxane) est donnée par $R - [Si(CH_3)_2 - O] - Si(CH_3)_2 - O - R$. Le caractère électro-négatif de l'oxygène rend la liaison du groupement Si-O polaire. Comme conséquence l'énergie de liaison du groupement Si-O (107 Kcal/mol) est plus forte que celle des groupements habituellement rencontrés dans d'autres molécules organiques. Cette énergie de liaison Si-O importante a pour conséquence :

- une bonne résistance à la température et au vieillissement naturel. La stabilité thermo- oxydative du squelette des silicones est bien supérieure à celle des molécules organiques classiques. Grâce à cela, les silicones sont utilisées dans des gammes de températures plus importantes que les polymères organiques.
- une bonne résistance aux agents chimiques. En l'absence de catalyseurs acides ou basiques la stabilité à l'hydrolyse des silicones est très bonne. Elle explique en particulier leur utilisation médicale et paramédicale dans les milieux physiologiques, ainsi que leur emploi dans la fabrication des emballages alimentaires et en cosmétique.
- une forte sensibilité aux électro-donneurs/accepteurs. Son importante perméabilité aux gaz rend le PDMS intéressant dans son utilisation comme membrane. ^[Leb06]

2.1.3. La liaison –Si(CH₃)₂–O–

Les groupements méthyle (CH₃), distribués le long du squelette siloxane entourent et protègent les liaisons Si–O de toute association avec des molécules voisines. Ces groupements apolaires et hydrophobes confèrent à la chaîne PDMS les caractéristiques spécifiques suivantes:

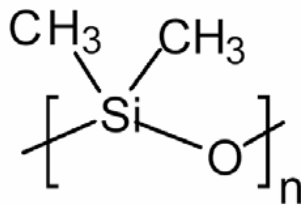
- une faible interaction moléculaire entre chaînes. L'absence de cohésion intermoléculaire explique la fluidité du PDMS et sa facilité d'étalement malgré sa masse moléculaire élevée.

Cette propriété est intéressante pour des applications comme lubrifiant. Une autre application, dans le domaine de la microélectronique est l'élaboration de films minces par *spin coating* [Rou92] [Riv00]. Récemment le PDMS à été utilisé dans le domaine de la nanoélectronique pour créer des motifs sur des substrats par la méthode de *nano imprint* [Car06] [Pan06]

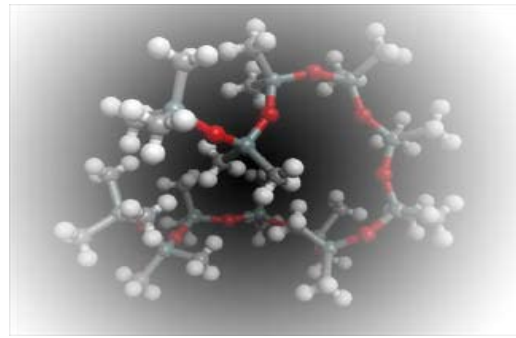
- une hydrophobie et une incompatibilité en milieu aqueux. Dans les applications hautes tensions ces propriétés s'avèrent très intéressantes. D'une part les gouttes d'eau en cas de pluie ne s'étalent pas sur la surface des matériaux isolants, d'autre part les graisses généralement utilisées pour le démoulage des pièces isolantes ne sont presque pas adsorbées à la surface des silicones.
- une lipophobie et une incompatibilité en milieu organique. Ainsi on retrouve ces matériaux comme agents de démoulage ou dans le revêtement pour la protection des surfaces autocollantes.

II.2.1.4. Le PDMS: une chaîne moléculaire très flexible

Le PDMS (figure II. 2) est le plus courant des polyorganosiloxanes et le polymère principal dans la formulation de l'élastomère silicone utilisé dans l'isolation électrique. Le monomère possède une masse molaire de 74g. Sa conformation la plus stable est celle où tous les groupements méthyle sont en position trans. (figure II. 2B).



(A)



(B)

Fig II. 2 : Le polydiméthylsiloxane (PDMS) : (A) structure chimique ; (B) représentation spatiale

La grande flexibilité des chaînes moléculaire du PDMS est due en grande partie à l'important angle de valence de la liaison Si–O–Si (143°), à une distance interatomique élevée ($0,163\text{nm}$) et aux faibles interactions intermoléculaires ^[Gel 04]. Cela a pour conséquence :

- un important comportement élastique du PDMS,
- une température de transition vitreuse particulièrement faible,
- des propriétés (électriques, viscosité, capacité thermique, etc.) qui évoluent faiblement avec la température dans une très large gamme de température,
- une orientation préférentielle des groupes méthyle à l'opposé de la surface de contact (origine de son caractère hydrophobe).

II. 3 Modes opératoires

II.3.1 Les essais de vieillissement électrique

Les essais de vieillissement électriques accélérés sur des échantillons de silicone sont réalisés au laboratoire de haute tension de l'université A. MIRA de Bejaia, dans le but de simuler un cas de contournement par une décharge électrique d'un système d'isolateur en silicone sous contrainte de champ électrique.

Ces essais consistent à appliquer sur la surface de l'échantillon considéré, entre deux électrodes planes en cuivre distantes de 1 cm , une rampe de tension alternative 50 Hz , de vitesse constante 2 kV/s jusqu'au claquage. Pour simuler ce vieillissement électrique accéléré, nous avons fait subir à cinq (05) échantillons identiques, une série de 130 claquages superficiels, et ce dans le cas de trois états de leurs surfaces : sec, pollué avec une solution de conductivité électrique $\sigma = 5\text{ mS}$ et pollué avec une solution de conductivité électrique $\sigma = 0.2\text{ mS}$.

La solution polluante, composée d'un mélange d'eau distillée et de chlorure de sodium

(NaCl) est préparée selon la conductivité désirée que nous contrôlons au moyen d'un conductimètre.

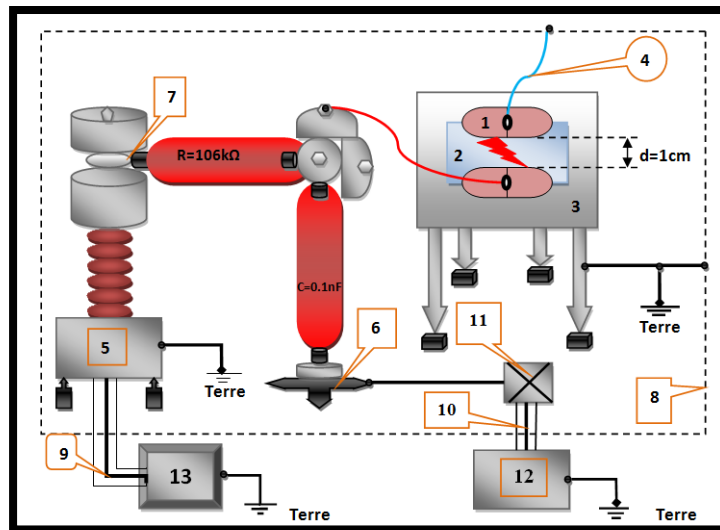
Après la rupture, nous relevons la valeur de la tension de claquage (contournement), le temps et le chemin emprunté par la décharge. Vu que la décharge est initiée de manière aléatoire sur la surface de l'échantillon, nous relevons les zones touchées par dix passages de la décharge.

Tous les essais sont réalisés de manière successive de sorte à conserver les mêmes conditions climatiques de laboratoire, soit une température ambiante $T = 20^{\circ}\text{C}$, une pression $P = 1007 \text{ hpa}$ et une humidité $H = 63\%$.

II.3.1.1 Dispositifs expérimentaux

La figure (II.3) illustre le dispositif expérimental utilisé pour le vieillissement accéléré du matériau et la mesure de la tension de claquage sous tension alternative. Le dispositif est constitué des éléments suivants :

- Un transformateur HT (T100) 0.8/135 kV pouvant délivrer une tension allant de 0 à 100 kV pour des essais en alternatif et de 0 à 135 kV en tension continue.
- Un appareil de commande automatique et manuelle de la tension SG, à vitesse de montée variable.
- Un diviseur de tension capacitif ($C_0 = 0.1 \mu\text{F}$ et $C_u = 41.4 \mu\text{F}$) pour les mesures en tension alternative.
- Un voltmètre de crête AC/DC de type MU11, affichage digital permettant la mesure, selon le montage électrique, des hautes tensions alternatives ou continues.
- Une résistance de protection $R = 106 \Omega$ limitant le courant.
- Une table servant de support à l'objet d'essai (ensemble échantillons et électrodes).
- Enfin, l'ensemble dispositif HT et échantillon est entouré par une cage de protection.



1 : Electrode en cuivre. **2 :** Matériaux solide (silicone). **3 :** Table. **4 :** Fil conducteur. **5 :** Transformateur haute tension. **6 :** Support d'éléments. **7 :** Nœuds de liaison. **8 :** Grille de protection. **9 et 10 :** Câble coaxial. **11** Boîte de connexion. **12 (MU11)** Voltmètre de crête. **13 :** (SG1BT) système de commande manuel et automatique.

Fig II. 3: dispositif expérimental de vieillissement électrique et de mesure de claquage

Notre objet d'essai est constitué de l'échantillon de silicone et de la paire d'électrodes en cuivre. Nous avons considéré trois cas d'objet d'essais : Echantillon propre (sec), échantillon sous pollution conductrice de 5 mS et échantillon sous pollution conductrice de 0.2 mS (Figure II.4).

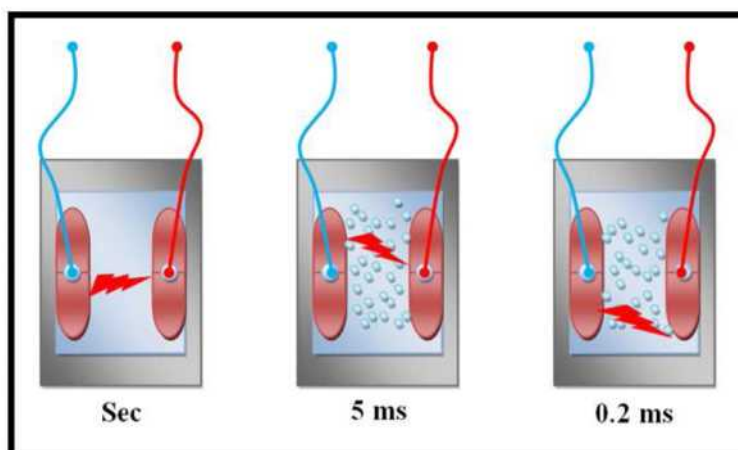


Fig II. 4: Objets d'essais

.La figure II.5 montre des photos de différents scenario de l'endommagement de la surface polluée de la silicone avant et pendant le passage de la décharge.

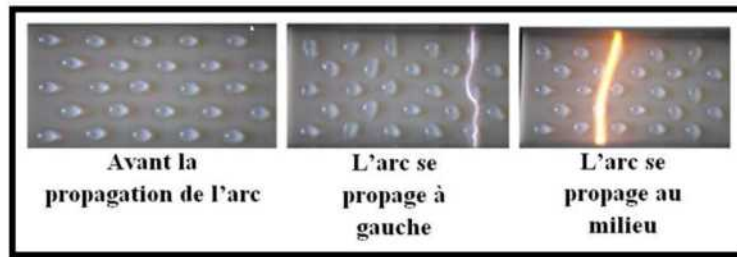


Fig II. 5: Photo de la surface polluée de la silicone avant et pendant le passage de la décharge.

II.3.2. Les mesures électriques

Pour voir l'effet de ce vieillissement électrique sur le matériau, nous avons procédé, avant et après vieillissement, à la mesure de quelques grandeurs électriques à savoir :

- ❖ la résistance transversale R_t
- ❖ la résistivité transversale ρ_t
- ❖ la résistance superficielle R_s
- ❖ la résistivité superficielle ρ_s
- ❖ la rigidité diélectrique longitudinale E_x
- ❖ la capacité C_x
- ❖ le facteur de perte $tg\delta$

Les deux dernières grandeurs C_x et $tg\delta$ sont déterminées sous différentes tensions électriques

appliquées ($V = 10 V$ à $110 V$) à différentes fréquences ($f = 100 Hz$ à $1100 Hz$).

La permittivité ϵ_r et l'indice de perte $\epsilon_r \cdot Tg\delta$ du matériau sont alors déterminés.

II.3.2.1. Mesure de la résistance

a) Mesure de la résistance transversale :

La résistance transversale R_t du matériau est déterminée par la pente de la caractéristique $V(I_t)$ établie selon la méthode de mesure exposée dans le premier chapitre (§I.8.3.1).

La résistivité transversale est alors calculée par l'équation (I.19). Ces mesures sont réalisées avant et après vieillissements des échantillons.

b) Mesure de la résistance superficielle :

La résistance superficielle R_s du matériau est déterminée par la pente de la caractéristique $V(I_s)$ établie selon la méthode de mesure exposée dans le premier chapitre (§I.8.3.3).

La résistivité superficielle est alors calculée par l'équation (I.22) Ces mesures sont réalisées avant et après vieillissements des échantillons.

II.3.2.2. Rigidité diélectrique longitudinale

La rigidité diélectrique longitudinale E_1 de la silicone est déterminée par la pente de la caractéristique $V(I)$ établie selon la loi donnée par l'équation (I.3) exposée au (§I.8.2.1).

Nous avons, pour cela, mesuré la tension disruptive V_d pour différentes distances inter électrodes d'égale à 1, 2, 3 cm, dans le cas de trois états de surface du matériau : sec, pollué avec une solution de conductivité électrique $\sigma = 5 \text{ mS}$ et pollué avec une solution de conductivité électrique $\sigma = 0.2 \text{ mS}$.

II.3.2.3. Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $\text{tg}\delta$

Les capacités C_x et les facteurs de pertes $\text{tg}\delta$ sont déterminés avant (état vierge) et après vieillissement de l'échantillon de silicone pour les trois états de surfaces des plaques considérées (sec, pollué avec une solution de conductivité électrique $\sigma = 5 \text{ mS}$ et pollué avec une solution de conductivité électrique $\sigma = 0.2 \text{ mS}$).

Pour ce faire, nous avons adopté la méthode du pont de Schering à transformateur différentiel (Figure I.10) et C_x et $\text{tg}\delta$ sont alors mesurés sous différentes tensions électriques appliquées ($V = 10 \text{ V}$ à 110 V) à différentes fréquences ($f = 100 \text{ Hz}$ à 1100 Hz).

La permittivité électrique ϵ_r est calculée moyennant les équations (I.14) et (I.15) et par l'indice de pertes défini par $\epsilon_r \cdot \text{tg}\delta$ est déterminé, avec :

- d : Epaisseur de l'éprouvette en cm (déterminée au palmer),
- S : Surface effective de la plaque en cm^2 , soit 20 cm^2 ,
- C_0 : Capacité du vide équivalente à C_x en pF,
- ϵ_0 : Permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.85 * 10^{-12} \text{ F/m}$).

II.3.3. Essais mécaniques

Pour voir l'effet du vieillissement électrique du matériau sur ses performances mécaniques, nous avons procédé à la détermination de sa résistance à la rupture par une série d'essais de traction mécanique réalisée à l'université Ferhat Abbas de Sétif, en collaboration avec l'entreprise Electro-industriel ENEL, d'Azazga à Tizi Ouzou.

II.3.3.1. Préparation des éprouvettes

Pour réaliser nos essais mécaniques, nous avons d'abord procédé, conformément à la norme ISO 527-3 5, à la confection de nos éprouvettes qui ont 5 cm de longueur et 1 mm d'épaisseur, selon la forme simple en I et les dimensions conformes données sur la figure (II.6) Ces éprouvettes sont découpées de nos échantillons de silicone vierge, vieilli à sec et vieilli sous pollution conductrice de 5 mS et 0.2 mS respectivement, initialement de dimension $120 * 100 * 5 \text{ mm}^3$

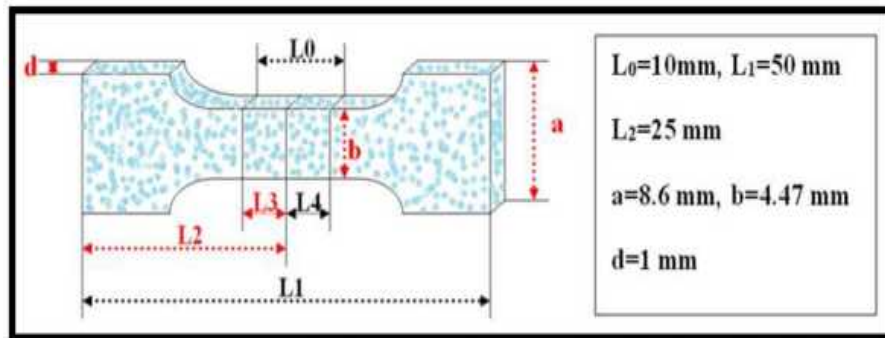


Fig II. 6: Schéma d'éprouvette en forme simple.

Les éprouvettes sont coupées au niveau de l'entreprise Electro-industriel ENEL, d'Azazga à Tizi Ouzou, au moyen d'un appareil à presse manuelle Zwick 7101. Cet appareil dispose de plusieurs moules, et nos éprouvettes ont été coupées par le moule donnant les dimensions souhaitées et présentées sur la figure (II.7).

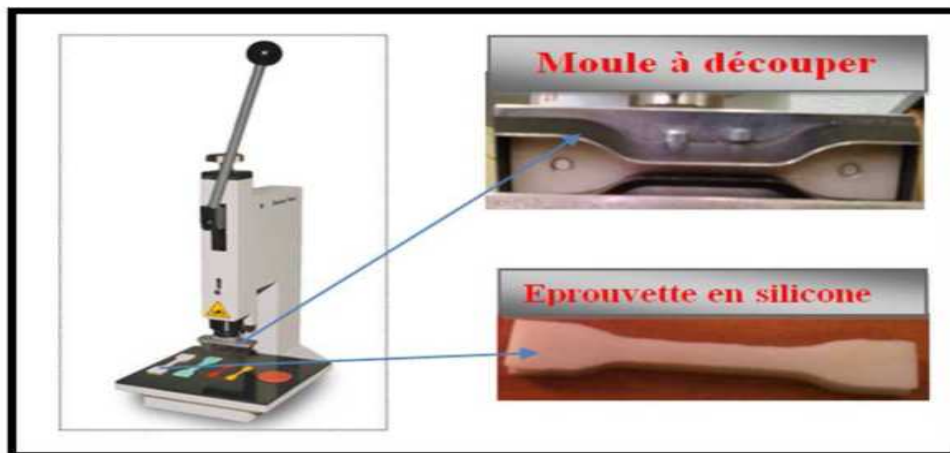


Fig II. 7: Presse manuelle Zwick 7101 coupe éprouvette.

Avant de procéder aux essais mécaniques, ces éprouvettes sont vérifiées et dimensionnées, au moyen d'un appareil digital, numérique, électronique, micromètre palmer vernier réglet, comme le montre la figure II.7

II.3.3.2. Dispositif expérimental pour l'essai de traction

Un essai de traction est une expérience physique qui permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau donné. Cet essai ou expérience consiste à placer une éprouvette en matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur la

barre jusqu'à sa rupture.

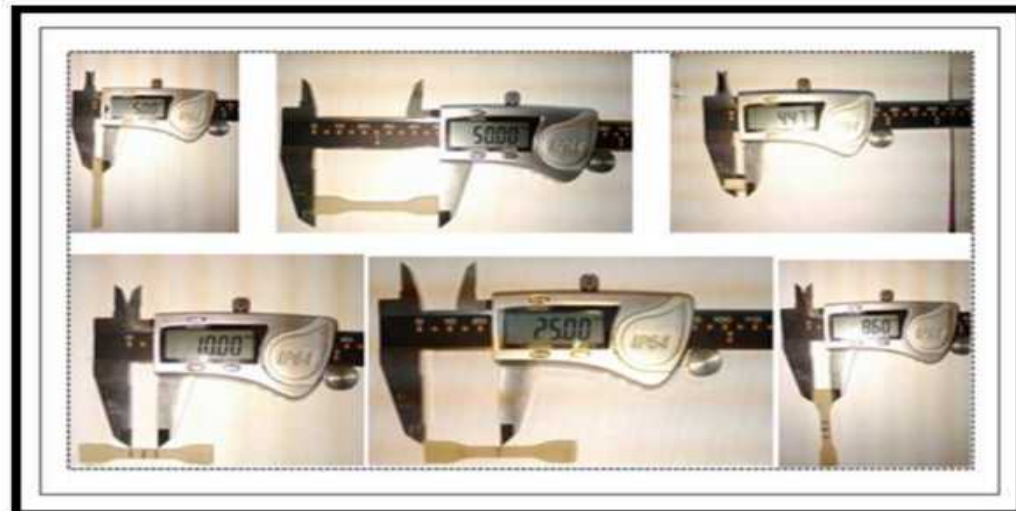


Fig II. 8: Photo de l'appareil digital, numérique, électronique, micromètre palmer vernier réglé pour le dimensionnement de l'éprouvette.

Nos essais mécaniques ont été réalisés à l'aide d'une machine **Zwick /Roell Z100** aux niveaux de l'université Ferhat Abbas, **Sétif 1**, adaptée à la caractérisation des matériaux. Pour chaque temps d'essai, nous fixons une éprouvette entre deux mâchoires serrantes manuellement, ensuite, nous lui appliquons une force de traction dont le résultat apparaît sur l'écran d'un micro-ordinateur relié à la machine. Ce dernier traite les résultats avec un logiciel d'essais intelligent et fiable **testXpert II**. La figure II.9 représente la machine de traction **Zwick /Roell Z100**.

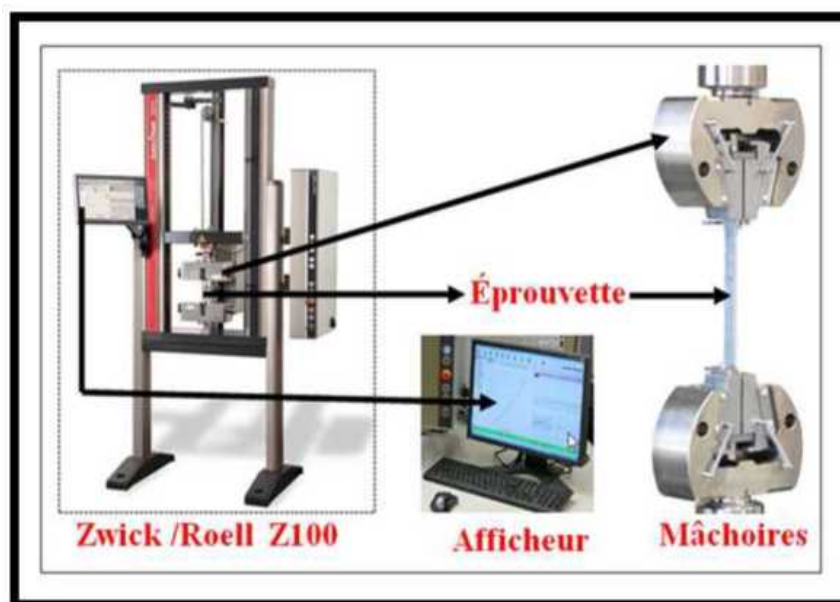


Fig II. 9: Machine de traction Zwick /Roell Z100.

II.3.4. Analyses chimiques

Pour voir si le vieillissement électrique du matériau, avec ou sans l'effet de la couche polluante conductrice, à eu un impact sur la morphologie et la structure moléculaire du matériau, nous avons réalisé une série d'analyses chimiques qui nous permettront de lever le voile sur ce qui pourrait être produit à l'échelle microscopique lors de ce vieillissement. Pour atteindre cette fin, les analyses chimiques suivantes sont réalisées :

L'analyse morphologique et la micro analyse au microscope électronique à balayage (MEB), l'analyse infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), l'analyse par diffraction aux rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

Pour ce faire, des éprouvettes de dimensions spécifiques à chaque analyse, de la dimension des creusets utilisées, sont découpées des zones de l'échantillon vieilli où la décharge est passée 10 fois.

II.3.4.1. L'analyse FTIR

La spectroscopie IR est une analyse de caractérisation structurale, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

- 1- **Préparation de l'échantillon :** Des pastilles translucides carrées de dimension 1 cm de côté et 1mm d'épaisseur sont découpées de l'échantillon vierge de référence et des zones de l'échantillon vieilli (à sec et sous pollution conductrice de 5 mS et 0.2 mS respectivement) où la décharge est passée 10 fois, afin de réaliser l'analyse FTIR. Pour ce faire, nous avons utilisé un cutter à lame fine, comme illustré par la figure II.10.

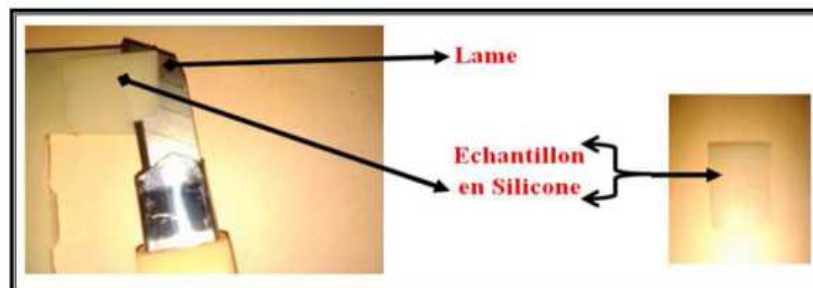


Fig II. 10: Photo de la découpe d'une couche mince de l'échantillon de silicone et de la pastille translucide obtenue.

- 2- **principe de mesure :** L'analyse FTIR est réalisée sur les pastilles minces, au moyen d'un spectrophotomètre IR affinity-1, dont la gamme spectrale est comprise dans

l'intervalle $[400\text{cm}^{-1} - 4000\text{cm}^{-1}]$. Le traitement des spectres obtenus est réalisé à l'aide du logiciel IR résolution. La figure II.11 représente le spectrophotomètre IR affinity-1 et le mode de pose de la pastille



Fig II. 11: Photo du spectrophotomètre IR affinity-1 et le mode de pose de la pastille.

La pastille est soumise à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2.5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$). Sous l'action de la radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 . Lorsque la fréquence du champ électrique induit par l'onde électromagnétique coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction crée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La position des bandes d'absorption (la fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement) dépend, en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes (de la nature des liaisons), de leur masse et de l'environnement proche du groupement considéré. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. La figure II.12 illustre le principe de la mesure.

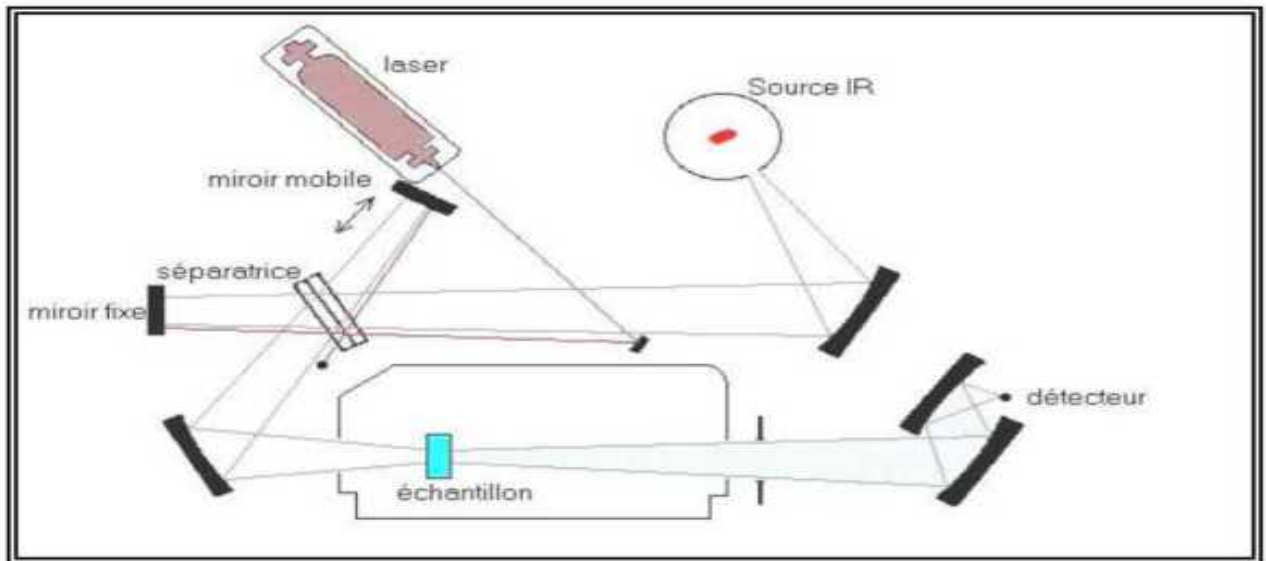


Fig II. 12: Représentation schématique du principe de La spectroscopie IR.

II.3.4.2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Aussi elle permet d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la morphologie des cristallites qui les constituent, comme elle donne la possibilité d'estimer les dimensions de ces cristallites.

La figure II.13 donne le schéma de principe d'un diffractomètre de poudre. Un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg.

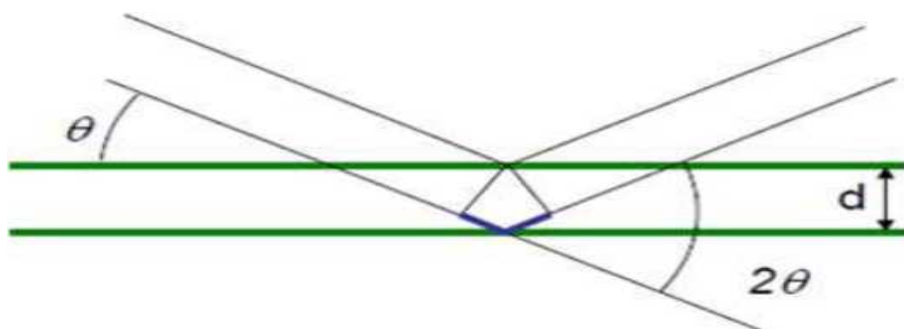


Fig II. 13: Schéma de principe de loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

- d : Distance inter réticulaire, c'est -a -dire distance séparant deux plans consécutifs.
- θ : Angle de diffraction des rayons X sur la surface du matériau étudié.
- n : Ordre de la réflexion.
- λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence.

L'analyse radio cristallographique a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre de poudre de marque Bruker AXS ; D8 ADVANCE, fonctionnant avec une tension de 40 KV et une intensité de 40 mA. L'analyse est effectuée grâce aux rayonnements $K\alpha$ d'une anti cathode de cuivre ($K\alpha = 1.54060$). Du silicium de très haute pureté est utilisé comme étalon interne. Les spectres RX ont été enregistrés en 2θ entre 20 et 80°.

Les films de silicone de dimension (20x10) mm² sont exposés à un faisceau de rayons X dont l'intensité est mesurée au moyen d'un détecteur rotatif directionnel.

Taille des grains : La taille des grains a été calculée en utilisant la formule de Debye-Sherrer.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

- D : désigne la taille des cristallites en °A.
- λ : La largeur à mi- hauteur exprimé en radian.
- θ : La position du pic de diffraction considéré.

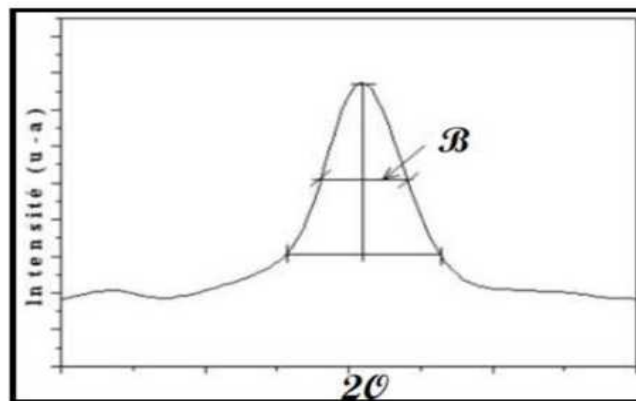


Fig II. 14: Détermination de la largeur à mi hauteur (β) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X.

II.3.4.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB ou SEM en anglais (scanning electronic microscopy), utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles Electromagnétique permettent de focaliser le faisceau d'électron sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Des éprouvettes de 1 cm^2 sont découpés de chaque échantillon du matériau étudié (vierge, Vieilli électriquement à sec et vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité 5 mS et 0.2 mS), puis sont fixés sur des supports adhésifs (stub) avant de les introduire à l'intérieur de l'appareil MEB pour réaliser l'analyse.

L'analyse des différents échantillons a été effectuée sur un appareil de marque EDAX, utilisant une tension de 15 kV .

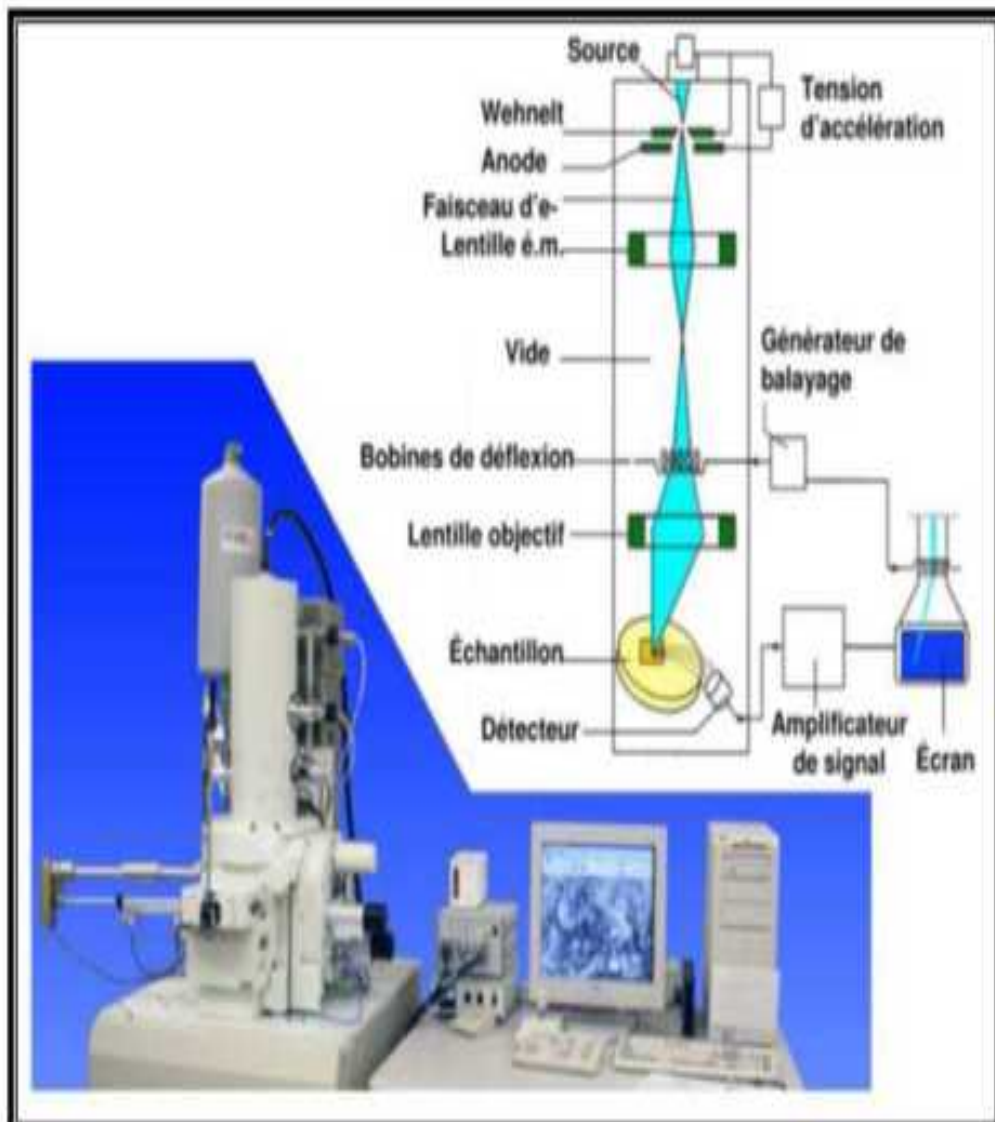


Fig II. 15: Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB)

II.3.4.4. Hydrophobicité

L'étude du caractère hydrophobe de notre matériau silicone avec un microscope optique consiste d'abord à déterminer les angles de contact de gouttelettes d'eau déposées sur les surfaces des différents échantillons de silicone solide (vierge, vieilli sous pollution humide de 5 mS, et 0.2 mS et vieilli à Sec). Ceci est réalisé sur photos numérique prise au moyen d'un appareil photo numérique type (BASLER A312fc) monte sur un microscope optique type (NIKON ECLIPSE e200) offrant un agrandissement de plus de 1000 fois, relié par le biais

d'une interface type (câble USB E119932) à un PC pour une acquisition d'image et de données numériques (voir figure II.16). Cette opération est réalisée au laboratoire de recherche de biologie animale de l'université de Bejaia.

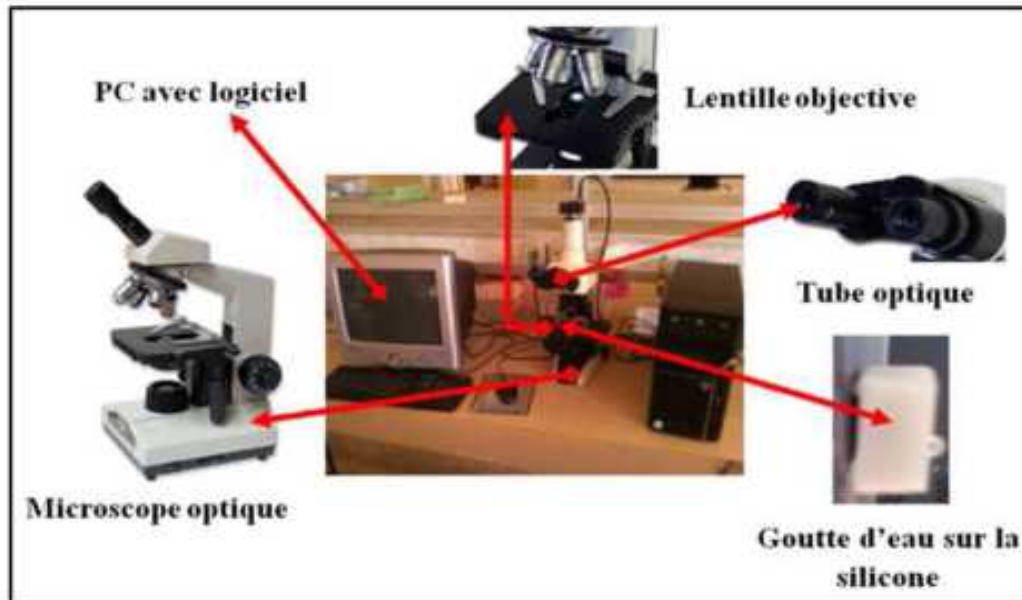


Fig II. 16: Photo d'appareil qui capte la goutte d'eau

La microscopie est un ensemble de techniques permettant d'obtenir une image des structures à l'échelle microscopique. Le principe est dans tous les cas le même : une onde est envoyée sur la préparation ou émise par la préparation. Cette onde est captée par un objectif qui la concentre et passe par un oculaire qui crée une image observable. Cette image est soit observée à l'œil nu, soit photographiée, soit enregistrée par camera CCD et stocké sur ordinateur pour retraitement. La figure II.17 représente le microscope optique.

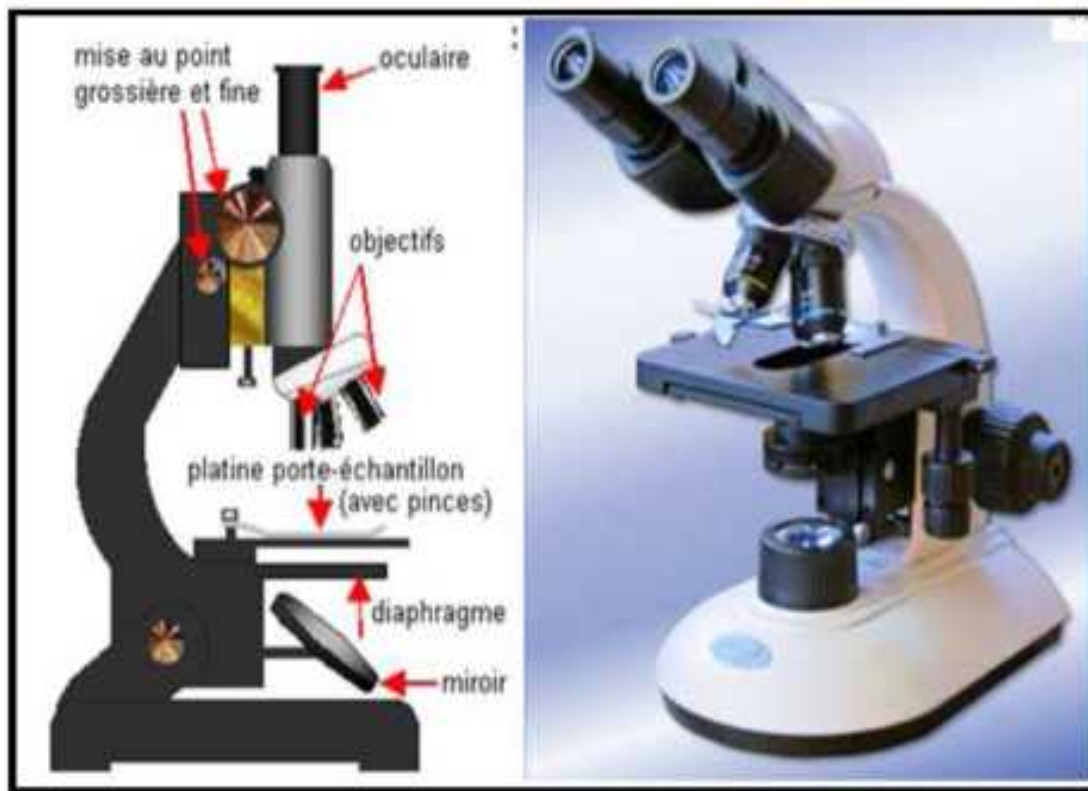


Fig II. 17: photo d'un microscope.

1- **Mode opératoire** : A l'aide d'une seringue médicale nous déposons une infime gouttelette d'eau sur la surface de nos échantillons, que nous plaçons verticalement entre les valets du microscope optique. Une image nette de la gouttelette est observée au microscope avec l'agrandissement souhaité. L'appareil photo numérique monte sur le microscope permet de faire la prise de photo de la gouttelette d'eau. L'image de la gouttelette est visionnée Directement sur un écran PC relié via une interface à l'appareil photo, et l'image est ensuite traitée pour déterminer les angles de contact et l'indice d'hydrophobicité du matériau analysé, pour obtenir une meilleure qualité d'image, nous avons utilisé une goutte d'eau distillée colorée avec un bleu de Bromothymol.

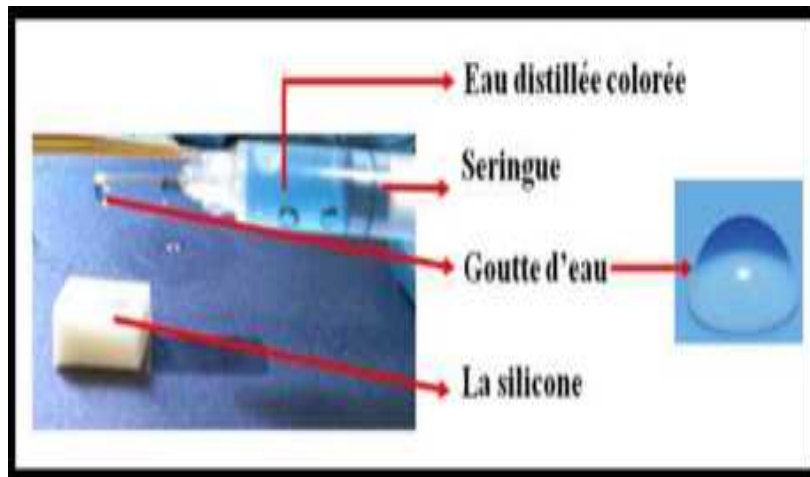


Fig II. 18 : Technique de pose de la goutte d'eau sur la silicone solide

II.3.4.5. Analyses thermiques (AT)

Les analyses thermiques (ATD, ATG et DSC) sont réalisées afin qu'elles puissent nous fournir des informations concernant la stabilité thermique des matériaux et les changements d'enthalpies pendant la décomposition thermique ou pendant les changements de phase. Leurs techniques respectives sont résumées dans le tableau II.1.

Tab II. 1: Les techniques d'analyse thermique

Technique	Paramètre mesuré	Instrument utilisé
Thermogravimétrie (ATG)	Masse	Thermo balance
Analyse Thermique Differentielle (ATD)	Différence de températures	Appareil DTA
Calorimétrie Differentielle A Balayage (DSC)	Différence de flux de chaleur	Calorimètre DSC

Des éprouvettes de la dimension des creusets utilisés, sont découpées de l'échantillon vierge de référence et des zones de l'échantillon vieilli (à sec et sous pollution conductrice de 5 mS et 0.2 mS respectivement) ou la décharge est passée 10 fois

1- **L'appareillage (ATD/ATG/DSC)** : Les analyses thermiques (ATD, ATG et DSC) sont réalisées à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila. L'appareil utilisé est le **DW5470H-3 STA**. Cet appareil comporte trois tiges (ATD/ATG/DSC) qui portent des creusets ou seront logées nos éprouvettes. La figure II.19 montre l'appareil utilisé et ses éléments.



Fig II. 19- Appareil DW5470H-3 STA et ses éléments

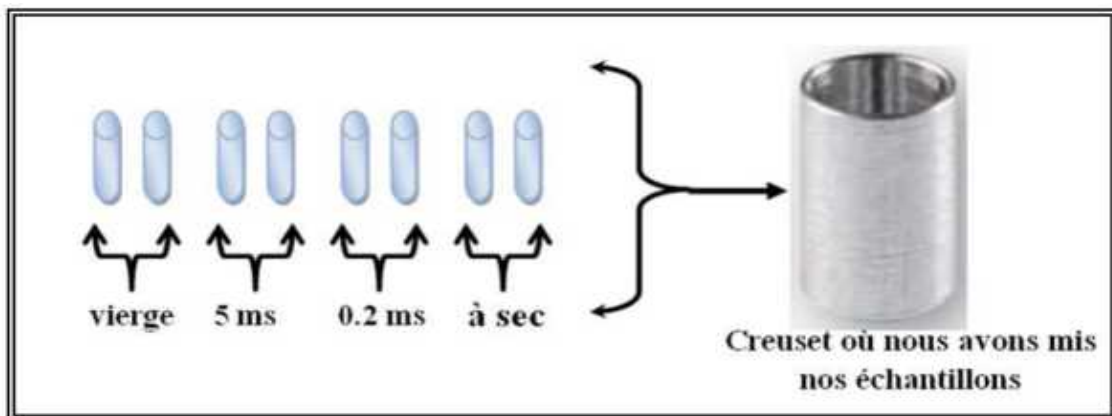


Fig II. 20: Schématisation des éprouvettes utilisées pour les analyses thermiques (ATD/ATG/DSC).

2- Principe de fonctionnement de l'ATG : L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une augmentation de la température, sous atmosphère contrôlée.

Cela consiste à déterminer la perte de masse lors de la fusion, de la déshydratation, du séchage et de la décomposition. Cette variation de masse peut être sous forme d'une perte de masse (émission de vapeurs) ou un gain de masse (fixation de gaz).

La manière d'enregistrement des variations de la masse consiste à maintenir le fléau de la micro balance de l'appareil en position horizontale et mesurer la force nécessaire à cela. L'équilibre entre l'ensemble suspente-échantillon et le contrepois est assuré par un électroaimant. Le courant nécessaire pour le maintien de l'équilibre est traduit en mesure de masse (Fig. II.21). La figure II.21 illustre l'appareil et ses différents organes principaux, utilisés pour l'analyse thermique de nos échantillons.

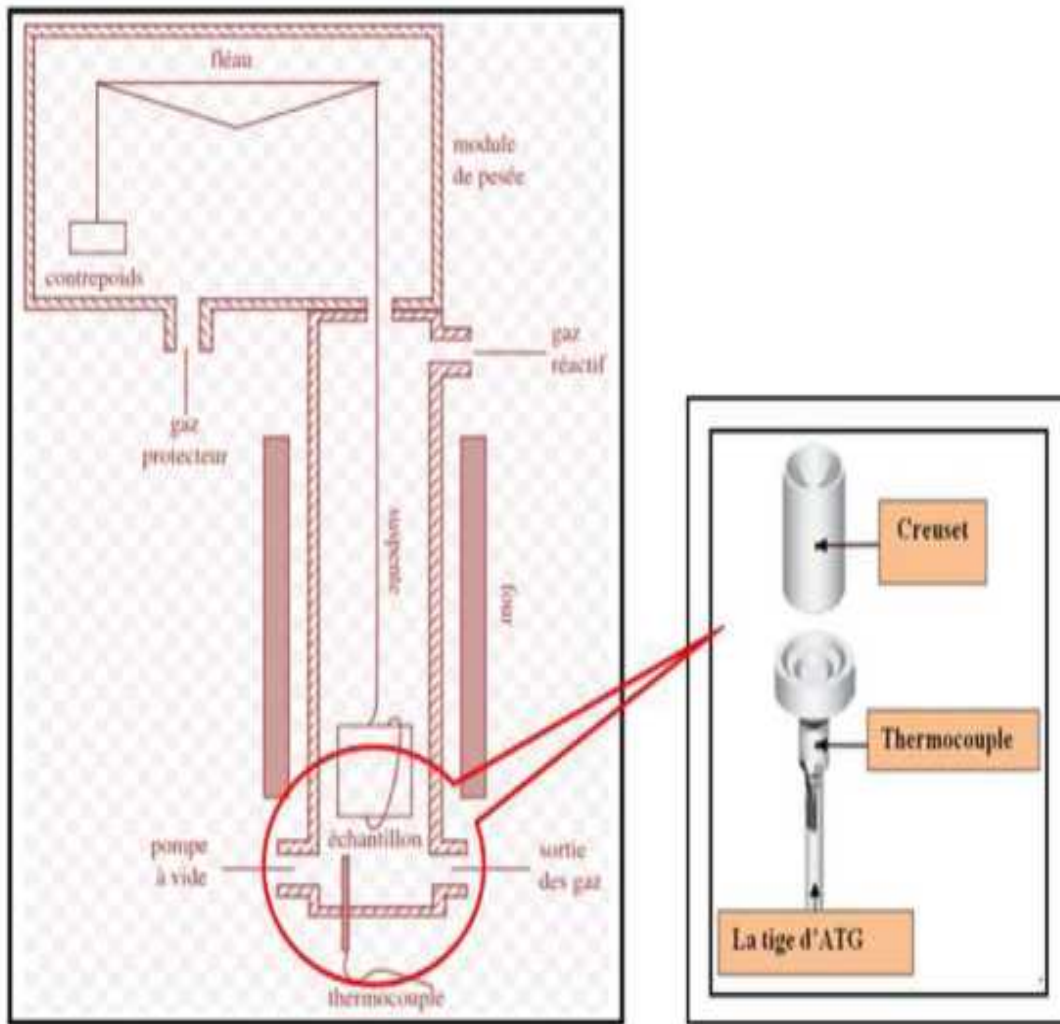


Fig II. 21: Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA 92 B).

3- Principe de fonctionnement de l'ATD : L'ATD est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence d'un matériau inerte thermiquement en fonction du temps ou de la température lorsqu'ils sont soumis à une augmentation de température, sous atmosphère contrôlée. La figure II.22 illustre la cellule expérimentale utilisée.

Type d'Analyse :

- Détermination des températures de décomposition,
- Evolution des matériaux soumis à une élévation de température,
- Détermination des températures de transformation de phases des matériaux

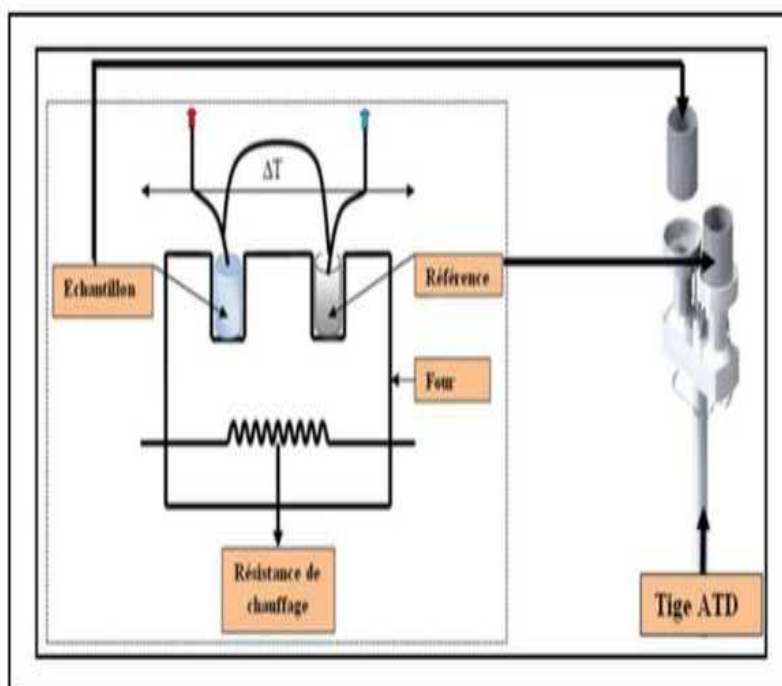


Fig II. 22: Cellule de mesure de l'ATD

II.3.4.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La mesure par Calorimétrie Différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) est une technique largement employée pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'ils sont chauffés. Un dispositif DSC mesure les températures et les flux de chaleur associés aux transitions d'un matériau en fonction du temps et de la température sous une atmosphère contrôlée.

Les mesures donnent des informations qualitatives et quantitatives à propos des changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques ou des changements de la capacité calorifique.

La DSC permet de contrôler et d'analyser pendant la phase de chauffe d'un matériau :

1. la température de transition vitreuse T_g , les températures de cristallisation T_c , de fusion T_m et d'ébullition ;
2. le temps et le pourcentage de cristallisation,
3. les enthalpies de fusion, de cristallisation et de réaction,
4. la stabilité thermique,
5. la sensibilité à l'oxydation,
6. la réaction des traitements thermiques,
7. la pureté, . . .

a. Principe de la mesure

La Fig. II.23 montre le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux récipients. Dans l'un des deux, on place une nacelle en aluminium contenant le matériau à analyser. L'autre contient une nacelle vide qui joue le rôle de témoin. Les deux récipients se trouvent dans un four dont la vitesse de réchauffement linéaire est assurée par une boucle de contrôle de température par récipient.

Le principe consiste à maintenir la même température dans les deux récipients. La puissance qui compense les effets des phénomènes endothermiques, exothermiques ou non thermiques mis en jeu lors de transitions de phase est proportionnelle au flux de chaleur mesuré.

La variation du flux de chaleur est mesurée lorsque le matériau est soumis à une variation de température avec le temps.

Lors de cette analyse, le Thermogrammes enregistré correspond à la variation dH/dT , c'est à dire à la variation de la chaleur

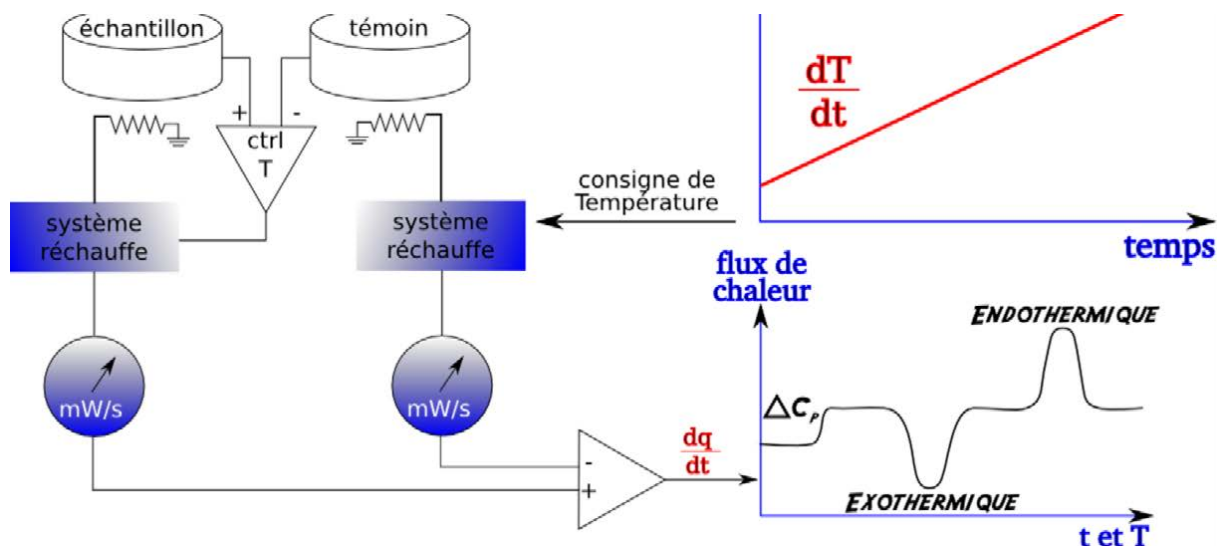


Fig II. 23: Principe de mesure par Calorimétrie Différentielle (DSC)

Spécifique à pression constante avec la température exprimée par :

$$\Delta H = mC_p \Delta T \quad (\text{II.3})$$

Ou bien dans sa forme différentielle :

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (\text{II.4})$$

Avec m la masse de l'échantillon, C_p la capacité calorifique, T la température, H la chaleur, dH/dt le flux de chaleur. $dT/dt = \beta$ est la rampe de température appliquée et $f(T, t)$ représente les événements thermiques cinétiques qui ont lieu lors de l'application d'une rampe de température.

La détection correcte des transitions thermiques est liée aux conditions de mesure établies. Certaines transitions telles que l'évaporation, la cristallisation, la fusion, la décomposition . . . , sont des événements cinétiques dépendant de la température et du temps. Autrement dit, une transition de ce type sera décalée vers :

1. des températures plus basses lors du refroidissement
2. des températures plus élevées lors du réchauffement quand une vitesse de température plus importante est appliquée lors de la caractérisation d'un matériau^[Thom 01]

L'équation II.4 montre que le flux de chaleur est proportionnel à la rampe de température due à la capacité calorifique du matériau d'étude. Dans le cas de phénomènes thermiques tels que la transition vitreuse (T_g) la composante cinétique est nulle ($f(T, t) = 0$). L'application d'une rampe de température élevée sera traduite par un faible déplacement de la T_g vers des températures plus élevées. Ce faible déplacement est la conséquence de la faible conductivité thermique du matériau (dans le cas général des polymères) qui entraîne une différence de température entre la surface et le volume de l'échantillon^[Tho01]

b. Appareillage

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque NETZSCH4 (Fig II.24) sous un flux d'azote dans l'intervalle de température allant de -120 à +40 °C. Les échantillons ont une masse moyenne d'environ 10 mg. La vitesse de chauffage est 10 °C/min. Le protocole expérimental est constitué de deux chauffes de -25 à 40°C et d'un refroidissement de 40°C à -120°C, à la vitesse 10°C/min



Fig II. 24: appareil de marque NETZSCH4

c. Dispositif et conditions de mesure

La caractérisation par DSC a été effectuée avec un système de calorimétrie différentielle NETZSCH4 dont les vitesses maximales de chauffe et de refroidissement sont de $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$, dans une plage de température allant de -120°C jusqu'à 40°C . La sensibilité de mesure du flux de chaleur est de $0,002\text{mW}$.

Les températures de fusion du mercure (Hg) et du gallium (Ga) ont été utilisées pour le calibrage en température de l'appareil dans la plage $[-120^{\circ}\text{C}, 40^{\circ}\text{C}]$. L'enthalpie de fusion du mercure (H_0 Hg) a été utilisée pour le calibrage en enthalpie en suivant les recommandations de Gmelin et Sarge ^[Gme95]

Les mesures ont été effectuées sous un flux de gaz inerte (azote sec N_2) dans la plage de température décrite précédemment. Les échantillons ont été placés dans des nacelles hermétiques en aluminium. Le poids des échantillons mesuré systématiquement avant chaque mesure était comprise entre 7 et 15 mg.

Les échantillons sont soumis aux cycles de chauffage et de refroidissement suivants :

- Chauffage de 25 à 40°C avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour effacer l'historique de matériau ;
- Maintien à 40°C pendant 1 min ;
- Refroidissement de 40 à -120°C avec une vitesse de refroidissement de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

- Maintien à -120°C pendant 2 min ;
- Chauffage de -120 à 40°C avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

Les températures de fusion et de cristallisation sont déterminées à partir des thermogrammes respectivement au maximum des pics endothermique et exothermique. La valeur du taux de cristallinité est déterminée à partir de l'équation (II.5) :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%} \times x} \quad (\text{II.5})$$

- ΔH_f est l'enthalpie de fusion de l'échantillon déterminée par l'aire du pic de fusion sur la courbe DSC
- $\Delta H_{100\%}$ est celle d'un échantillon 100% cristallin. pour e matériau ^{[Tho01], [Dol02]}.
- x : est la fraction massique du matériau

III. Présentation et interprétation des résultats d'essais électriques

III.1. Mesure de la résistance

III.1.1. Mesure de la résistance transversale

La figure III.1 représente la caractéristique $V(I_t)$ du matériau silicone. La résistance transversale R_t , déterminée par la pente de la caractéristique $V(I_t)$ et la résistivité transversale ρ_t calculée par l'équation (I.19) sont dressées dans le tableau III.1 pour un état vierge du matériau.

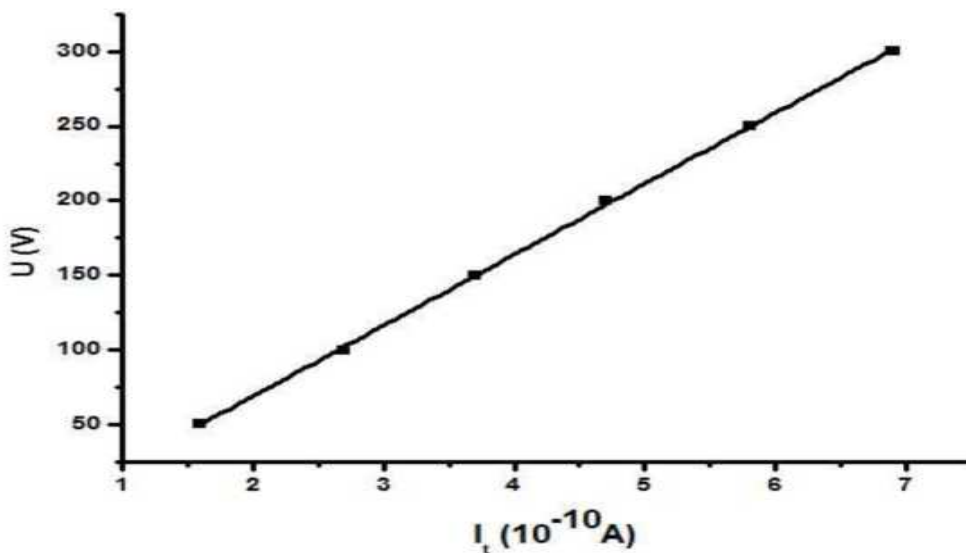


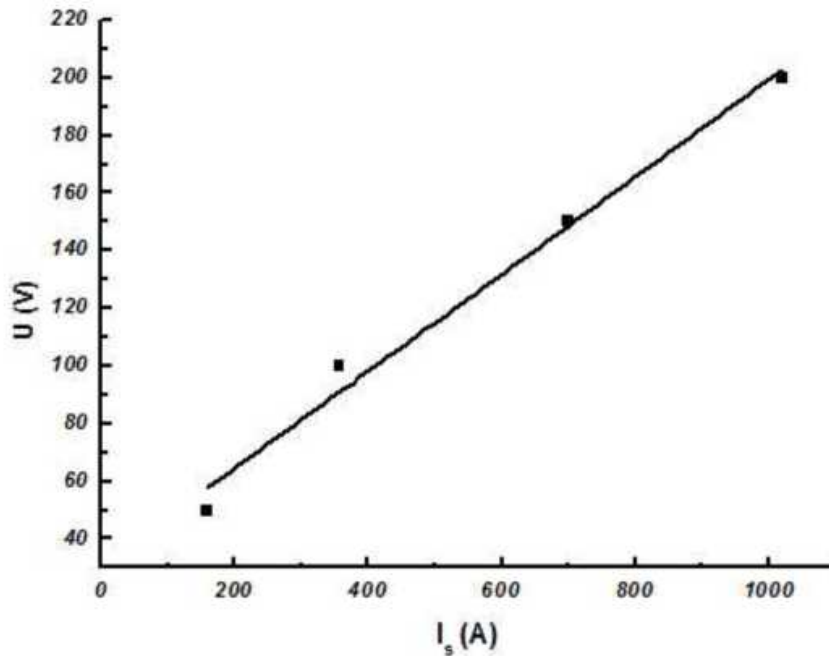
Fig III. 1. Caractéristique $V(I_t)$ de la silicone.

Tab III. 1: Résistance transversale et résistivité transversale de la silicone vierge.

Le matériau	Resistance	Résistivité ρ_t ($10^{10} \Omega m$)
La silicone	50	18.86

III.1.2- Mesure de la résistance superficielle

La figure III.2 représente les caractéristiques $V(I_s)$ de la silicone. La résistance superficielle R_s , déterminée par la pente de la caractéristique $V(I_s)$ et la résistivité superficielle ρ_s calculée par l'équation (I.21) sont dressées dans le tableau III.2 pour un état vierge du matériau.

Fig III. 2 Caractéristique $V(I_s)$ de la silicone.

Tab III. 2: Résistance superficielle et résistivité superficielle de la silicone vierge.

Le matériau	Resistance R_s	Résistivité ρ_s
La silicone	0.197	2.845

III.2. Rigidité diélectrique longitudinale

La figure III.3 illustrent la variation de la tension applique en surface en fonction de la distance inter-électrodes du matériau isolant, dans le cas des différents états de surface du matériau vieilli (propre et pollue à $\sigma a = 5 \text{ mS}$ et $\sigma = 0.2 \text{ mS}$).

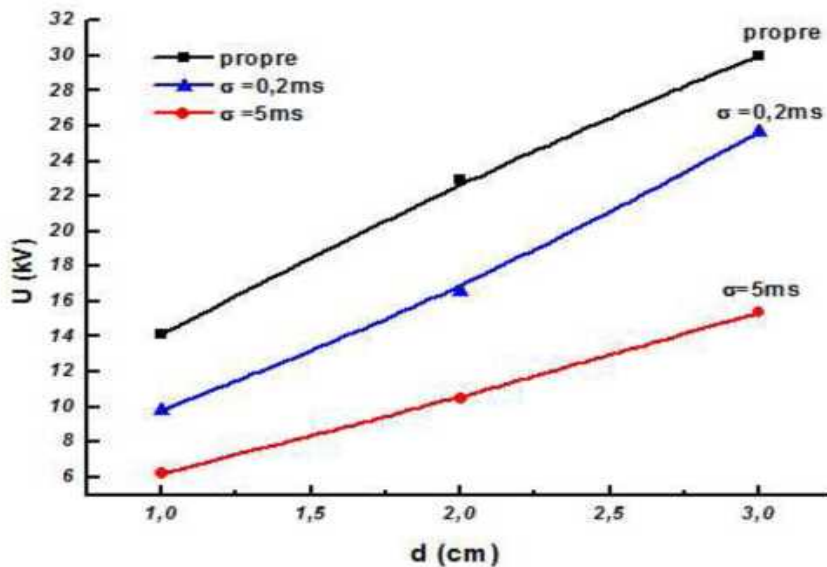


Fig III. 3: Tension disruptive en fonction de la distance inter-électrodes de la plaque propre et polluée de la silicone à $\sigma = 0.2 \text{ mS}$, $\sigma = 5 \text{ mS}$.

Le vieillissement électrique du matériau résulte une diminution de sa rigidité diélectrique qui est plus marquée par l’augmentation de la conductivité de la couche polluante.

Le tableau III.3 représente les résultats de mesure de la rigidité diélectrique longitudinale E_l du matériau qui est représentée par la pente de la caractéristique $U(d)$.

Tab III. 3: La rigidité diélectrique longitudinale E_l la silicone.

La silicone	Vieilli sous un	Vieilli sous un état pollué à σ	Vieilli sous un état pollué à σ
E_l	8.2	7.8	4.2

A l’état propre (sec), la Silicone présente une bonne rigidité diélectrique. Cependant, à l’état pollué, elle perd de ses performances au fur et à mesure que la conductivité de la pollution déposée est élevée.

La décharge glissante résultant de l’application de la contrainte de champ électrique a provoqué la dégradation de la surface de ce matériau, laissant des traces visibles à l’œil nu et plus profondes avec l’augmentation de la conductivité de la couche polluante ; la

Silicone se carbonise et la couche de carbone ainsi déposée augmente sa conductivité superficielle, ce qui affecte directement sa rigidité longitudinale.

III.3. Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $tg\delta$

III.3.1. Mesure de capacité C_x

La figure III.4 montre la variation de la capacité C_x de la silicone, en fonction de la fréquence, sous différentes tensions de mesure. Nous remarquons une diminution importante de la capacité avec l'augmentation de la fréquence de la tension appliquée, alors que l'amplitude de cette dernière n'a pas d'influence sensible sur C_x .

Le vieillissement électrique de la silicone résulte une diminution de sa capacité qui est plus marquée par l'augmentation de la conductivité de la couche polluante.

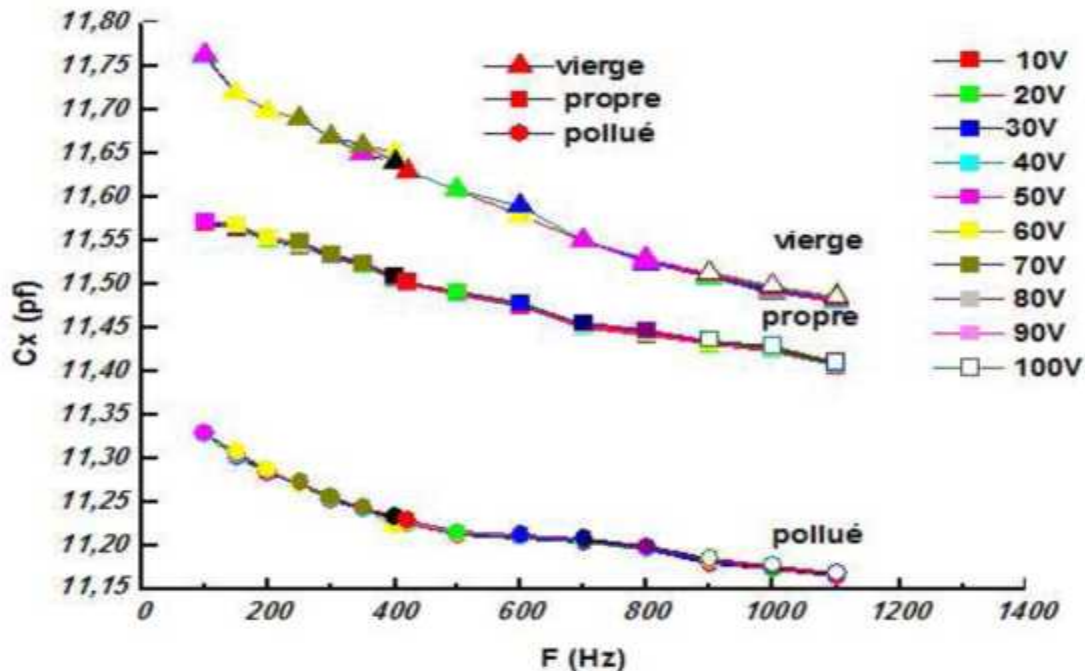


Fig III. 4 : C_x en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieillie à l'état sec (propre) et humide (polluée).

III.3.2. Mesure du facteur de pertes $tg\delta$

La figure III.5 montre la variation du facteur de pertes $tg\delta$ de la silicone, en fonction de la fréquence, sous différentes tensions de mesure. Nous remarquons une augmentation importante de $tg\delta$ avec l'augmentation de la fréquence de la tension applique, alors que l'amplitude de cette dernière n'en a pas d'influence sensible. Par conséquent, notre matériau répond en fréquence tel un circuit équivalent à constantes localisées RC série ; ce qui le prédestine à un fonctionnement à basse fréquence vu son meilleur rendement en terme de qualité d'énergie.

Le vieillissement électrique de la silicone induit une augmentation du facteur de pertes qui est plus marquée dans le cas d'un vieillissement à sec relativement au cas de son vieillissement à l'état humide. La couche polluante humide estomperait l'effet thermique consécutif à la perte d'énergie, traduit par une diminution des pertes diélectrique donc du facteur de perte du matériau

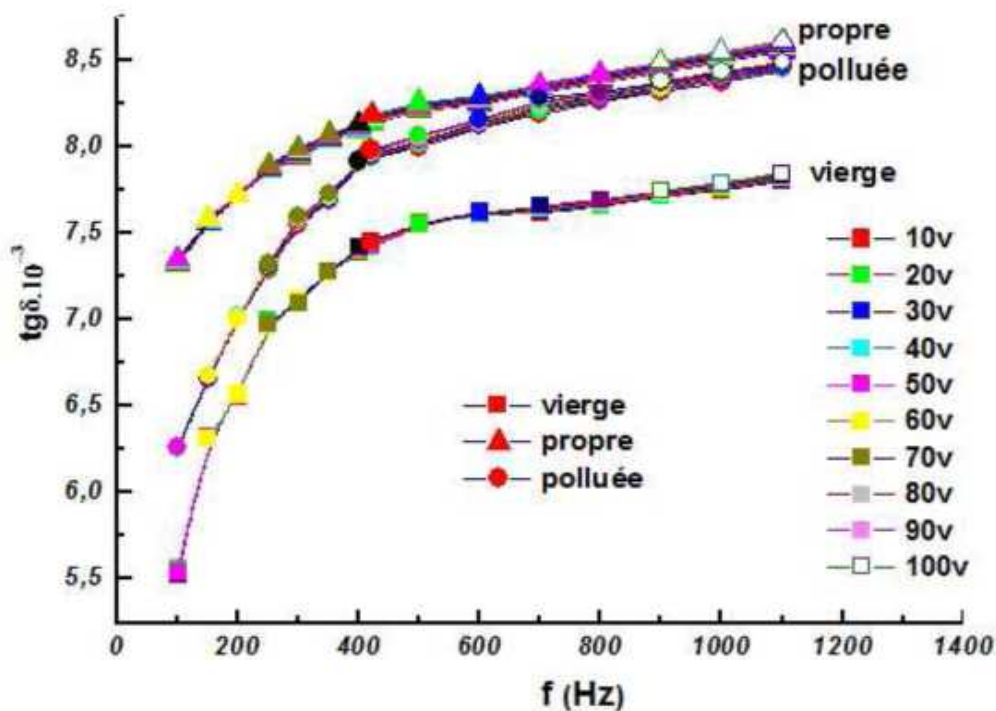


Fig III. 5: $tg\delta$ en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieilli à l'état sec (propre) et humide (pollué).

III.4. Calcul de la permittivité électrique ϵ_r et de l'indice de perte $\epsilon_r.tg\delta$

La permittivité électrique et l'indice de perte, calculés en vertu des équations (I.17 voir § I.5.2.3.3) et (I.21) (voir § I.5.3.2) pour une tension $U = 100 \text{ V}$ et une fréquence $f = 50 \text{ Hz}$ à l'état vierge du matériau silicone, sont dressés dans le tableau III.4.

Tab III. 4: Permittivité électrique et indice de perte de la silicone à $U = 100 \text{ V}$ et $f = 50 \text{ Hz}$.

Le matériau	Permittivité ε_r	l'indice de perte ε
La silicone	3.39	$20.4 * 10^{-3}$

L

a

figure III.6 montre la variation de la permittivité électrique ε_r de la silicone en fonction de la fréquence, sous différentes tensions de mesure. De mêmes, que la capacité C_x , la permittivité électrique diminue avec l'augmentation de la fréquence de la tension appliquée, alors que l'amplitude de cette dernière n'a pas d'influence sensible sur ε_r .

Nous constatons bien que ε_r n'est autre que l'image de C_x ; elle traduit, indépendamment de la géométrie de la capacité, l'état du matériau qui est altéré sous l'effet du vieillissement électrique. Cette altération est d'autant plus marquée que la conductivité e de la couche polluante est élevée

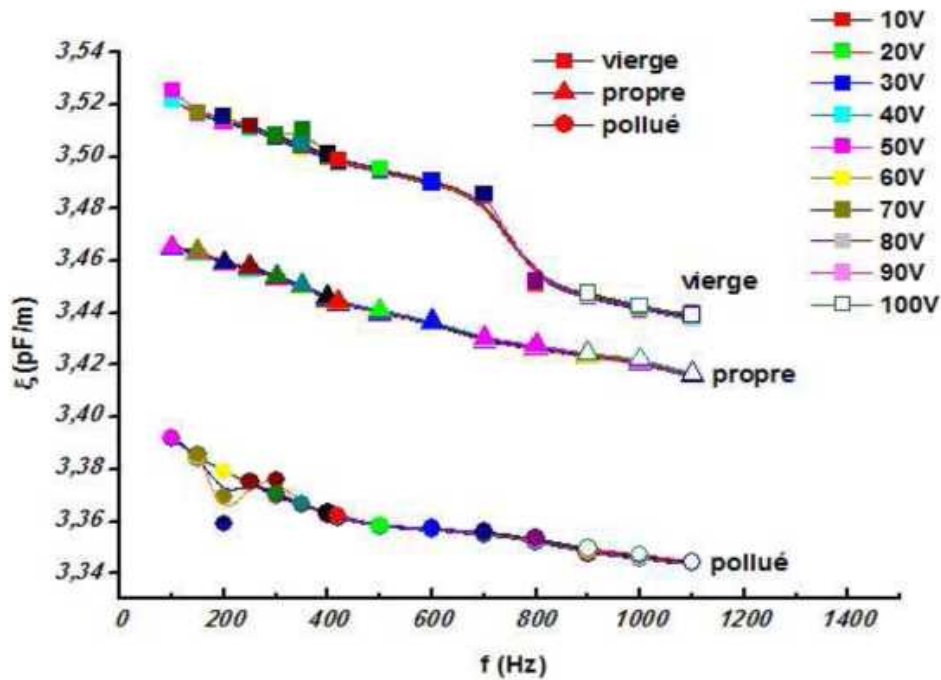


Fig III. 6 : Permittivité électrique ϵ_r en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieillie à l'état sec (propre) et humide (pollué).

La figure III.7 montre la variation de l'indice de pertes $\epsilon_r \cdot tg\delta$ de la silicone, en fonction de la fréquence, sous différentes tensions de mesure. Nous remarquons une augmentation de $\epsilon_r \cdot tg\delta$ avec l'augmentation de la fréquence de la tension appliquée, alors que l'amplitude de cette dernière n'en a pas d'influence sensible

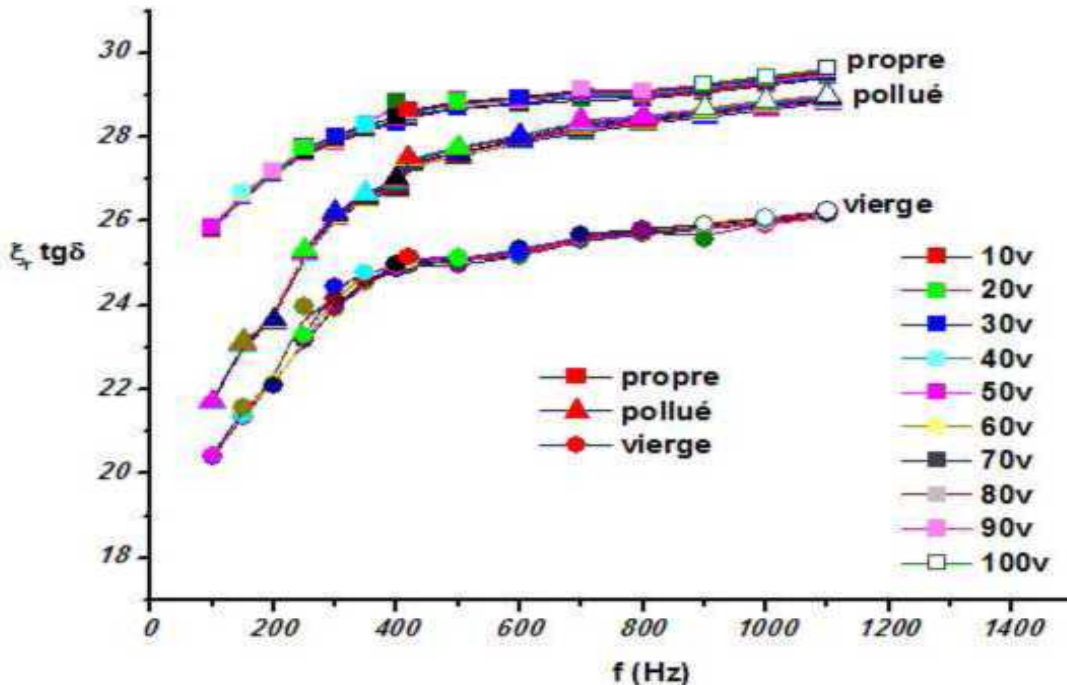


Fig III. 7: Indice de perte en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieilli à l'état sec (propre) et humide (pollué).

Le vieillissement électrique de la silicone se traduit par une diminution de la permittivité électrique ϵ_r du matériau, donc de sa capacité C_x , et en corolaire par une augmentation du facteur de perte $\text{tg}\delta$, donc de l'indice de perte, image des pertes diélectriques engendrées dans le matériau. La pollution humide est un facteur dégradant de l'état du matériau et la conductivité de cette première aggrave son vieillissement

III.5. Présentation et interprétation des résultats des analyses chimiques

III.5.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'influence du vieillissement de la silicone en milieu sec (état propre) et humide (état pollué à $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$) a été étudiée par la spectroscopie IR, de manière à

identifier les changements structuraux éventuels pouvant apparaître à l'échelle moléculaire.

Cette analyse a permis de déterminer les spectres de variation d'absorbance A (unité arbitraire de la quantité de lumière réfléchiée par le matériau) en fonction de la fréquence de bombardement des matériaux par le rayonnement infrarouge, soit du nombre d'onde $\nu(\text{cm}^{-1})$.

L'absorbance A met en évidence les types de liaisons existants dans le matériau, caractérisés par un ou plusieurs pics apparaissant sur une plage de fréquence (nombre d'onde $\nu(\text{cm}^{-1})$) bien définie.

La figure III.8 illustre la variation de l'absorbance A en fonction du nombre d'onde $\nu(\text{cm}^{-1})$ s'étalant sur une plage allant de 500 à 4000 cm^{-1} , pour les différents échantillons analysés de la silicone (vierge, vieillis à sec et sous pollution humide).

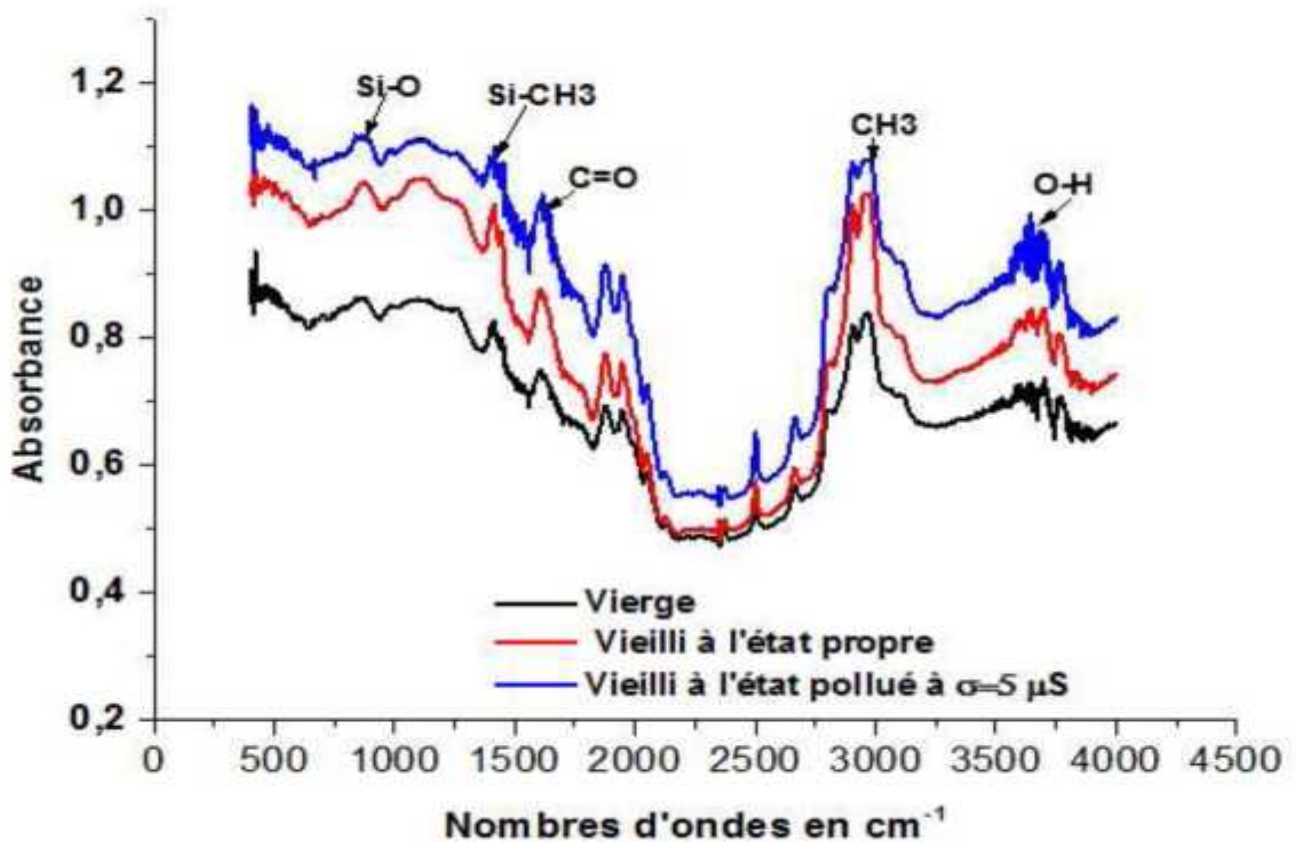


Fig III. 8 : Spectre IRTF des échantillons (vierge et vieillis) de la silicone.

Le spectre IRTF présente la même allure pour l'ensemble des échantillons analysés (vierge, pollué et propre) indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des spectres chimiques en présence. Les bandes d'absorption caractéristiques de la silicone sont regroupées dans le tableau III.5.

Cependant, nous observons des bandes d'intensités plus élevées dans le cas de la silicone vieillie (à sec et sous pollution humide) par rapport à la silicone vierge. Cette intensification est plus marquée dans le cas d'un vieillissement sous pollution humide relativement au cas d'un vieillissement à sec ; Ceci témoigne de la production d'un même mécanisme d'oxydation pour l'ensemble des échantillons. Le vieillissement électrique du matériau favorise ce mécanisme à un degré plus élevé sous pollution humide. Il est à noter que la position des bandes d'absorption n'a pas changé, sans pour autant avoir disparition ou apparitions de pic, ce qui signifie que le matériau dans ce cas n'a pas subi de modification dans sa structure moléculaire mais une légère altération liée à l'oxydation.

Tab III. 5: Les différentes bandes d'absorption caractéristiques de la silicone.

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attribution
871	Vibration d'élongation des liaisons Si-O
1413	Vibrations des liaisons Si-CH ₃
3647	Vibrations de déformation de groupes O-H
1622	Vibrations d'élongations des liaisons C=O
2954	Vibrations d'élongation de la liaison C-H des groupements CH ₃

III.5.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'avoir des informations sur le relief des échantillons de la silicone analysés, soient vierge, vieilli à sec et vieilli sous pollution humide. Les observations et les prises photographiques effectuées par le MEB ont révélé d'importantes modifications dans la structure morphologique de surface de ces échantillons.

L'observation au microscope a révélé des traces provoquées par la décharge électrique sur les échantillons de matériau vieilli sous contrainte de champ électrique à l'état propre et pollué.

La décharge électrique a provoqué de légères saignées réparties sur toute la surface de l'échantillon en silicone vieilli à sec, résultant un dépoli de la surface qui devient plus mate (voir figure III.9(b)). Les traces de la décharge reconstituent sur la figure III.9(d), suivent dans les zones préférentielles faibles du matériau, une trajectoire sinueuse sous forme d'arborescence dans la direction du champ électrique.

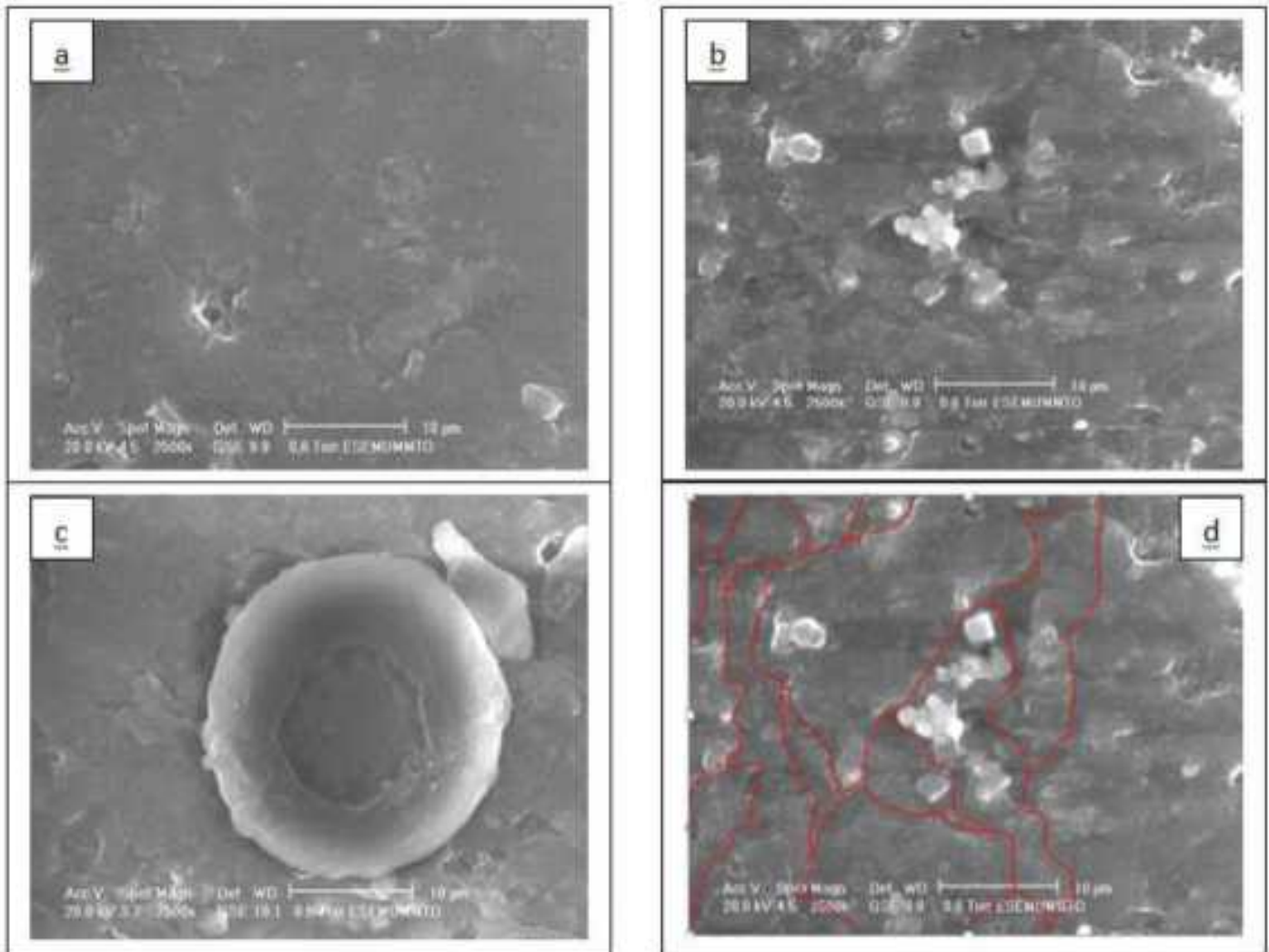


Fig III. 9: MEB des différents échantillons : (a) la silicone vierge, (b) silicone vieilli à sec, (c) silicone vieilli sous pollution humide et (d) la reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieilli à sec.

L'échantillon de la silicone vieilli sous pollution humide laisse apparaître des traces profondes de forme circulaire, de la décharge, qui est l'empreinte d'une goutte d'eau conductrice ou s'est concentré la décharge lors du contournement de l'échantillon III.9(c). La salinité de la couche de pollution favorise la naissance des arcs électriques suite à l'établissement d'un courant de fuite à travers la couche superficielle et le caractère hydrophobe de la silicone laisse les gouttes d'eau perler en surface du matériau, ce qui constitue un point de concentration de la décharge provoquant une sévère altération de l'état de surface de celui-ci. Toutefois, la surface avoisinant la goutte d'eau est restée saine

III.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue une des techniques les plus utilisées et les plus répondues pour l'identification des matériaux cristallins. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg.

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux faibles angles 2θ allant de 2 à 40°, de la silicone vierge, vieillie à l'état humide et à l'état sec ont été déterminés. De plus, pour une étude comparative, les spectres obtenus sont tracés sur un même système d'axes illustrés sur la figure III.10. Ces spectres montrent une structure combinée entre une partie cristalline correspondant à un arrangement ordonné des atomes et une partie amorphe où les atomes qui constituent le matériau sont désordonnés car ils ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance. La coexistence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline prouve l'aspect semi-cristallin de la silicone.

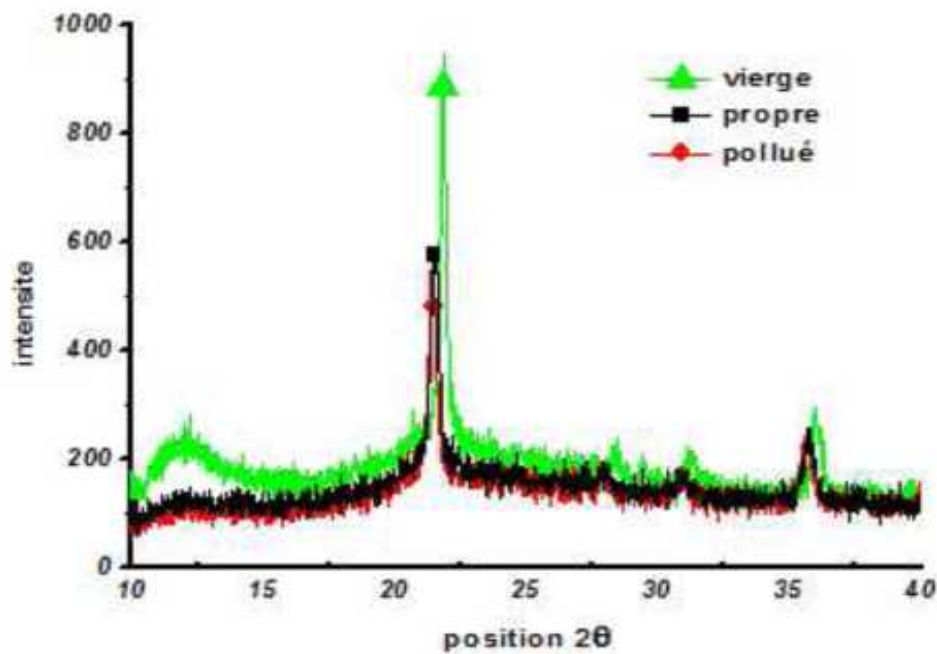


Fig III. 10: Spectre DRX des échantillons (vierge et vieillis) de silicone.

Le spectre DRX de la silicone vierge présente un large et faible pic de diffraction à $2\theta = 12^\circ$, correspondant à une distance basale de 7.37\AA . Ce pic indique la présence d'une phase cristalline dans ce plan. Cependant, ce pic est quasi absent dans le cas de la silicone vieillie à l'état propre ou pollué, ceci s'explique par un changement de phase du matériau vers un état amorphe. Cette mutation de l'état du matériau est plus marquée dans le cas de la silicone vieillie sous pollution (figure III.11).

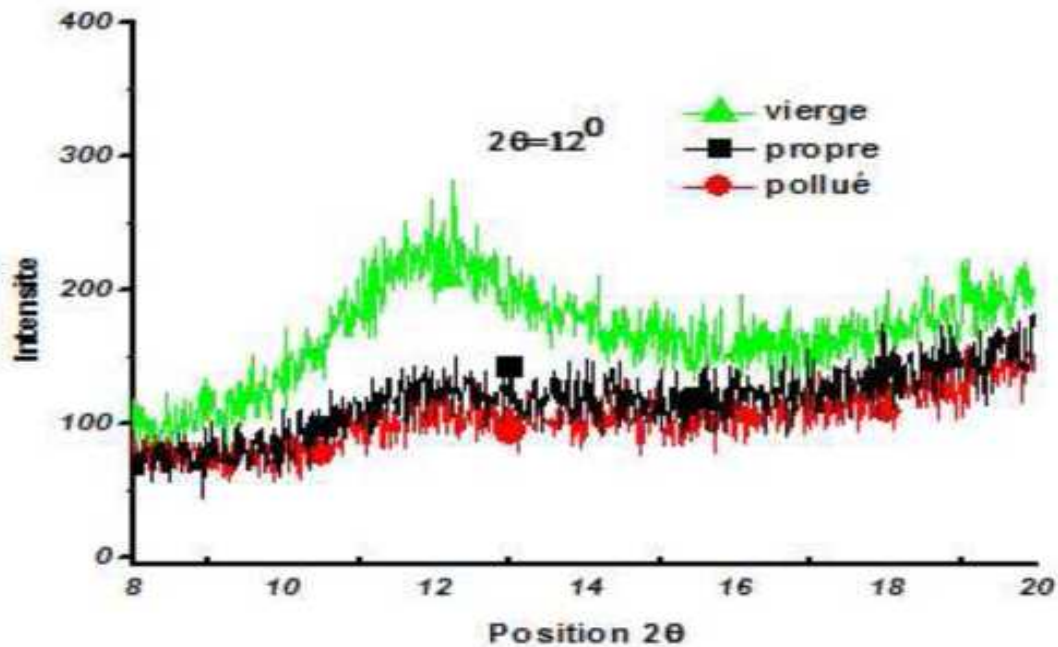


Fig III. 11: Spectre DRX des échantillons vierge et vieillis de silicone à $2\theta = 12^\circ$.

A l'angle $2\theta = 22^\circ$ correspondant à un plan basal de distance 4.03\AA , un pic de diffraction d'intensité plus importante est détecté, démontrant un grand taux de cristallinité dans ce plan. Ce pic diminue d'intensité suite à l'exposition de la silicone aux différentes conditions de vieillissement humide et à sec. Ceci explique que la structure cristalline de la silicone a été affectée par le vieillissement électrique, renforçant ainsi sa phase amorphe. Ce constat est accentué dans le cas d'un vieillissement sous pollution de la silicone (figure III.12).

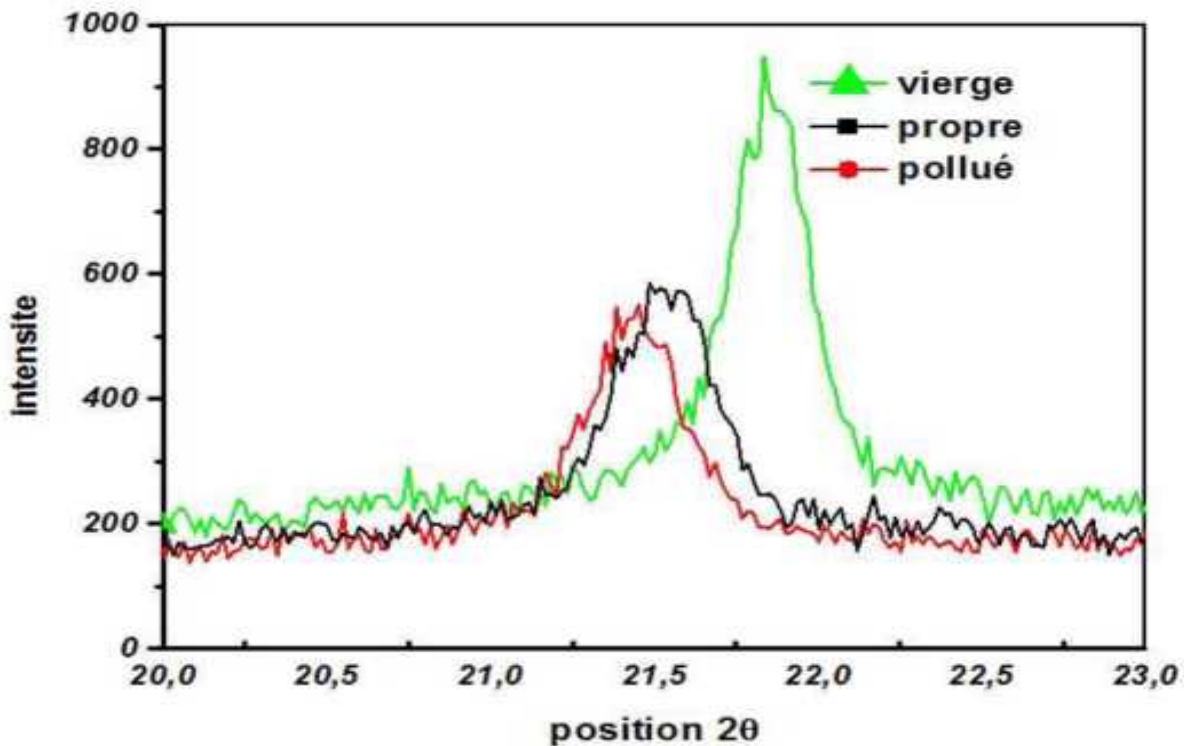


Fig III. 12 Spectre DRX des échantillons vierge et vieillis de silicone à $2\theta = 22^\circ$.

La fraction massique d'unités structurales présentes dans la zone cristalline des polymères Semi-cristallin définit le taux de cristallinité X_c donné par l'équation (III.1), telle que :

$$X_c(\%) = \frac{x_1}{x_1 - x_2} * 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- x_1 : Surface de pic (mm^2)
- x_2 : Surface totale (mm^2)

Le tableau III.6 résume les taux de cristallinité des trois différents échantillons analysés, calculés selon l'équation (III.1), moyennant le logiciel "X'Pert Highscore".

Tab III. 6: Taux de cristallinité des différents échantillons analysent de Silicone.

Echantillon de silicone	Xc(%)
Vierge	65
Vieilli sous pollution humide	57
Vieilli à sec	61

Les résultats obtenus dans le tableau III.6 montrent que le vieillissement électrique de la Silicone, aussi bien sous pollution humide qu'à l'état propre, induit une perte en taux de cristallinité, relativement à l'état vierge de ce matériau. Cette perte se produit au profit de la phase amorphe qui est ainsi renforcée et qui constitue une zone du matériau électriquement faible.

Nous remarquons également que la perte en taux de cristallinité est plus accentuée dans le cas d'un vieillissement électrique sous pollution que le cas d'un vieillissement à sec. La pollution humide favorise la destruction des cristallites, ce qui accélère la dégradation du matériau.

III.6. Etude mécanique - Tests de traction

Les essais mécaniques de traction ont été menés pour estimer le degré de résistance à la rupture de la silicone. Cet essai permet de déterminer le module d'Young à la limite d'élasticité. Ce type d'essai est nécessaire pour prévoir le comportement mécanique du matériau dans des conditions réelles d'utilisation. Les tests de traction ont été réalisés sur une éprouvette de 50 mm en longueur et 1 mm d'épaisseur (voir figure II.6, § II.3.3.1), avec une vitesse d'essai de 20 mm/min. Les échantillons étudiés sont la silicone vierge, polluée à $\sigma = 5 \text{ mS}$, polluée à $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et vieillie à sec.

Le trace des courbes de la résistance à la rupture mécanique du matériau silicone solide, donnant la force de traction (F) appliquée au matériau silicone en fonction de l'allongement (ΔL) des différents échantillons de la silicone étudiée (vierge, vieillie électriquement à sec et sous pollution de $\sigma = 5 \text{ mS}$ et $\sigma = 0.2 \text{ mS}$), soit la représentation de la caractéristique $F = f(\Delta L)$, est illustré sur la figure III.13.

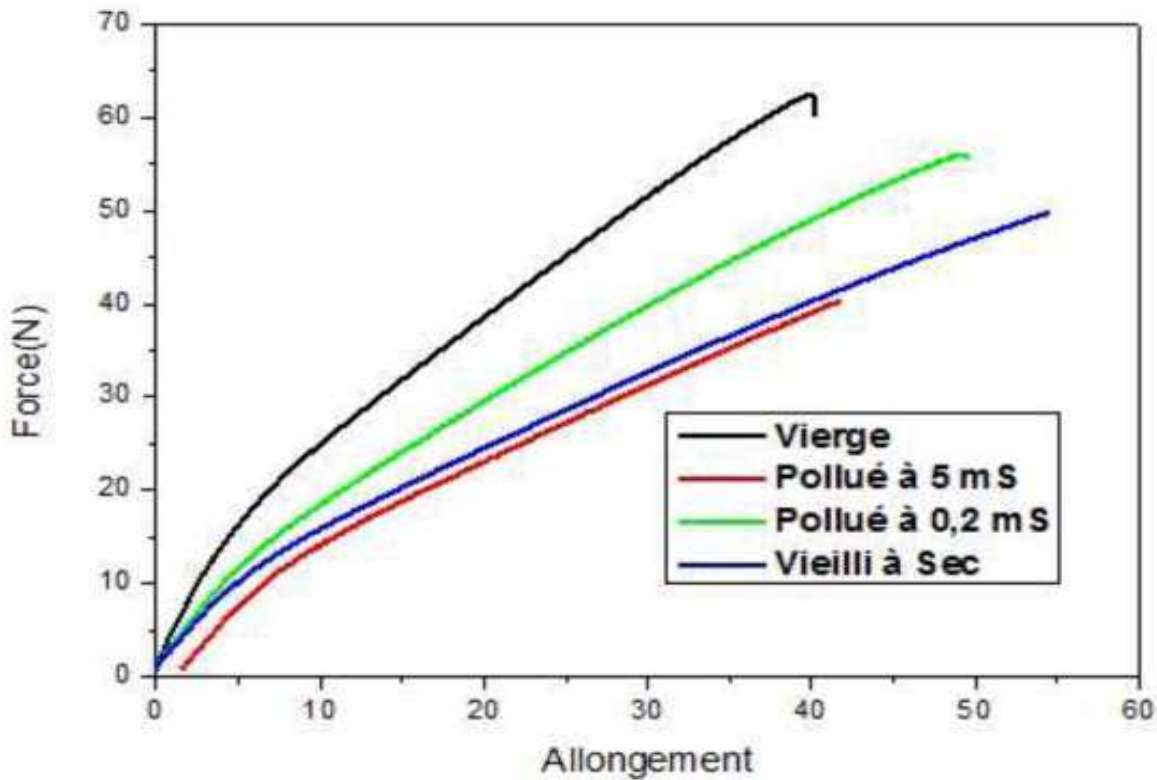


Fig III. 13 : Résistance à la rupture mécanique $F = f(AL)$ des différents échantillons étudiés de la **silicone solide**.

La figure III.13 représente la résistance à la rupture mécanique du matériau silicone solide, donnant la force de traction (F) appliquée au matériau silicone en fonction de l'allongement.

Afin d'interpréter nos résultats et caractériser le matériau, nous avons déterminé le module d'Young (E) ou module d'élasticité, qui est défini comme étant la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100% de la longueur initiale d'un matériau. Il est donné par la loi de HOOKE dans le cas d'un matériau homogène isotrope, tel que

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{III.2})$$

Où ε et σ sont les variables relatives au matériau définis par :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{III.3})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (\text{III.4})$$

Avec

$$\Delta L = L - L_0 \quad (\text{III.5})$$

S = épaisseur ; x = largeur

Avec : $F_{max}(N)$: la force maximale de traction.

- $L_{max}(mm)$: la distance maximale de traction.
- $L_0(mm)$: la distance initiale avant la traction.
- E : module d'Young ;
- σ : contrainte de traction ;
- ε : déformation ;
- S : surface de la section de l'éprouvette ou $S = \text{épaisseur} \times \text{largeur}$.

Le module d'Young E , calculé par l'équation (III.2) est dressé dans le tableau III.7 pour les quatre états étudiés du matériau silicone (vierge, vieilli électriquement à l'état propre (sec), et vieilli électriquement sous pollution humide à $\sigma = 5 \text{ mS}$ et $\sigma = 0.2 \text{ mS}$).

Tab III. 7: Tableau récapitulatif des Paramètres de détermination du module d'Young de la silicone

Echantillons de silicone	Vitesse de traction	F_{max} (N)	Section mm^2	$\sigma = F/S$ (N/mm^2)	L_{max} (mm)	$L_0(mm)$	ΔL (mm)	$\varepsilon = \Delta L/L$	$E = \sigma/\varepsilon$ (MPa)
Vierge	20	62.38	4	15.6	39.86	25	14.86	0.372	42
Vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité 0.2 mS	20	56.00	4	14	49.26	25	24.26	0.492	28.45
Vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité 5	20	40.30	4	10.07	41.72	25	16.72	0.492	25.17
Vieilli électriquement à	20	49.88	4	12.47	54.58	25	29.58	0.542	23

Au cours de la déformation, l'éprouvette prend une autre forme et la force appliquée provoque la destruction de la structure sphéroïdique de la silicone jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Les limites d'allongement des différents échantillons sont visibles sur la figure III.13. Ces graphes montrent que la variation de la contrainte en fonction de l'allongement des échantillons étudiés est différente. Nous remarquons une réduction de la résistance à la traction des échantillons dans l'ordre suivant; Vierge, Pollué à 0.2 mS, Pollué à 5 mS et Vieilli à sec. Nous constatons ainsi que le vieillissement électrique sous les différentes conditions imposées influe sur les propriétés mécaniques de la silicone. Sur la courbe contrainte-déformation, nous remarquons que lorsqu'une déformation plastique est provoquée, la résistance à la déformation augmente car, les dislocations interagissent entre elles et de nouvelles dislocations prennent naissance, venant augmenter les interactions.

Pour mieux expliquer l'influence du vieillissement électrique pour les différentes conditions envisagées, sur la rigidité mécanique de la silicone, nous considérons l'évolution du module d'Young représenté sur la figure III.14 pour les différents échantillons étudiés.

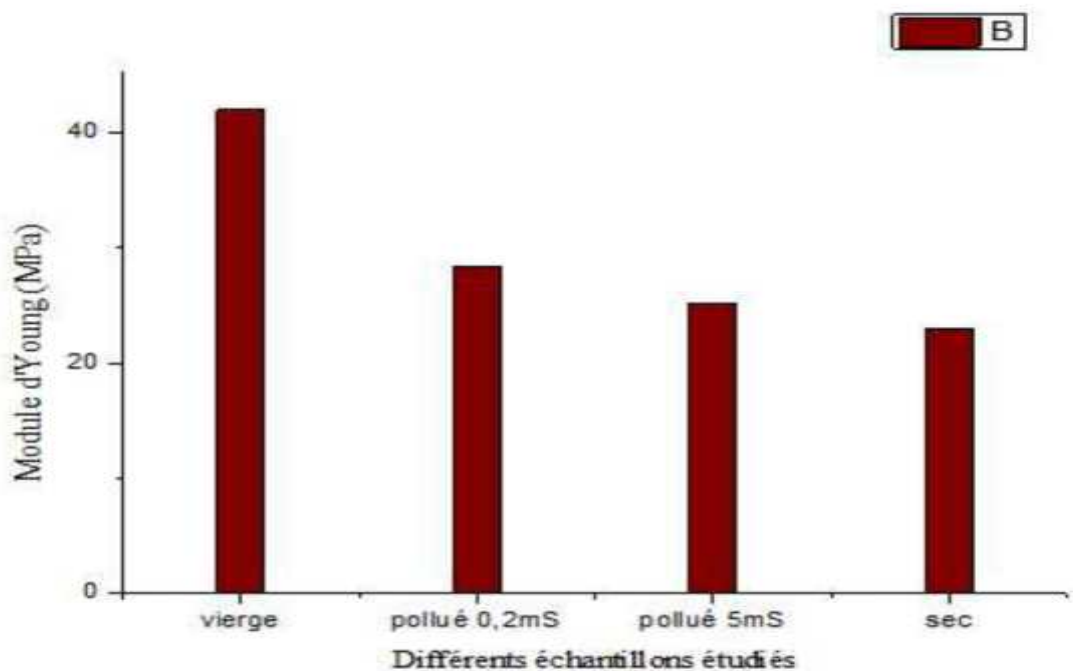


Fig III. 14: Evolutions du module d'Young des différents échantillons étudiés de la silicone solide.

Les résultats rapportés sur la figure III.14 présentent une baisse importante du module d'Young de la silicone ayant subi plusieurs décharges électriques à sec ($E = 23 \text{ Mpa}$) par rapport à l'échantillon vierge ($E = 42 \text{ Mpa}$). L'exposition combinée à la contrainte de champ électrique et à une pollution humide conductrice affecte davantage la rigidité mécanique de la silicone. Cette état dégradé de la silicone est perceptible sur la valeur diminuée du module d'Young des l'échantillon vieillis électriquement sous pollution humide de $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ ($E = 28.45 \text{ Mpa}$), et plus encore à $\sigma = 5 \text{ mS}$ ($E = 25.17 \text{ Mpa}$), relativement à la valeur enregistrée dans le cas de l'échantillon de silicone vieilli électriquement à sec (propre) ($E = 23 \text{ Mpa}$). Ceci indique que le vieillissement électrique et la pollution conductrice humide réduisent la rigidité mécanique de la silicone. Une diminution significative du module de Young est raisonnablement attribuée à la réduction du réseau cristallin de la silicone et son changement vers la phase amorphe après sa dégradation sous l'effet du champ

électrique dans les différentes conditions imposées, comme révèle par l'analyse DRX, ce qui confère à la silicone vieillie électriquement une faible rigidité mécanique.

III.7. Etude de l'indice d'hydrophobicité

L'hydrophobicité d'une surface est caractérisée par l'angle de contact. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ). La mesure de cet angle permet de déduire le caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface exprime par son indice d'hydrophobicité (IH).

Les résultats de l'observation et de mesure de l'angle de contact des différents échantillons de silicone (vierge, vieilli électriquement à sec et vieilli électriquement sous pollution humide conductrice de $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$), au moyen d'un microscope optique, muni d'un appareil photo numérique de précision, sont illustres sur les figures III.15, III.26, III.17 et III.18. Les images obtenues par le microscope optique, représentées sur ces figures, montrent le comportement de la goutte d'eau sur une surface de la silicone. Ces images ont permis de déterminer les angles de contact (θ), avec le logiciel ARCHICAD 16. Sur ces images, nous avons remarque que les angles de contact sont différents d'une image à une autre.

La surface de la silicone vierge présente des gouttelettes discrètes dont l'angle de contact forme est obtus et égal à $\theta = 104.3^\circ$. Cette valeur témoigne d'un mouillage faible de cette surface, donc d'un bon état d'hydrophobicité de la silicone vierge auquel correspond un indice d'hydrophobicité IH= 1 (figure III.15).

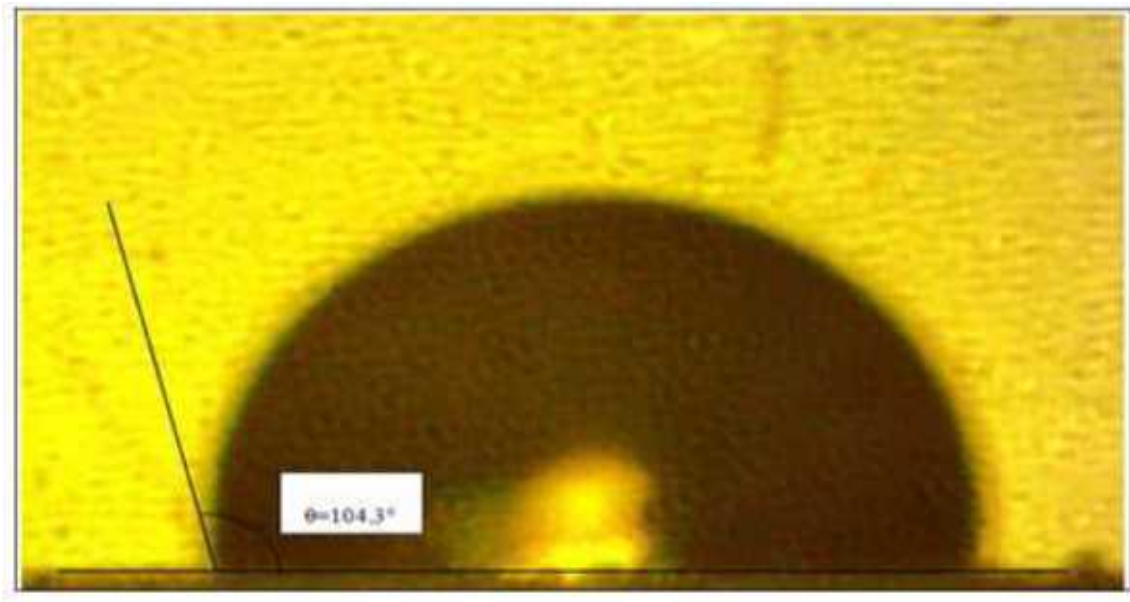


Fig III. 15: Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vierge.

Le vieillissement électrique sous pollution humide conductrice, affecte l'hydrophobicité de la silicone. Bien que la surface de celle-ci présente toujours des gouttelettes d'eau discrètes, l'angle de contact forme est, cependant, aigu; soit, diminue par rapport à l'état vierge. La diminution de l'hydrophobicité de la silicone est d'autant plus importante que la conductivité de la solution polluante est élevée, ceci est témoigné par les angles de contact $\theta = 81^\circ$ pour $\sigma = 0,2 \text{ mS}$ et $\theta = 76^\circ$ pour $\sigma = 5 \text{ mS}$. Toutefois, la surface de la silicone dans le cas de la silicone vieillie électriquement sous faible pollution conductrice à $\sigma = 0,2 \text{ mS}$ conserve son caractère hydrophobe avec un très léger mouillage, sans perdre de son indice d'hydrophobicité qui est toujours égal à $IH=1$ (figure III.16), alors que dans le cas de la silicone vieillie électriquement sous forte pollution conductrice à $\sigma = 5 \text{ mS}$, le matériau conserve également son caractère hydrophobe avec un léger mouillage, en perdant de son indice d'hydrophobicité qui est alors égal à $IH=2$ (figure III.17).

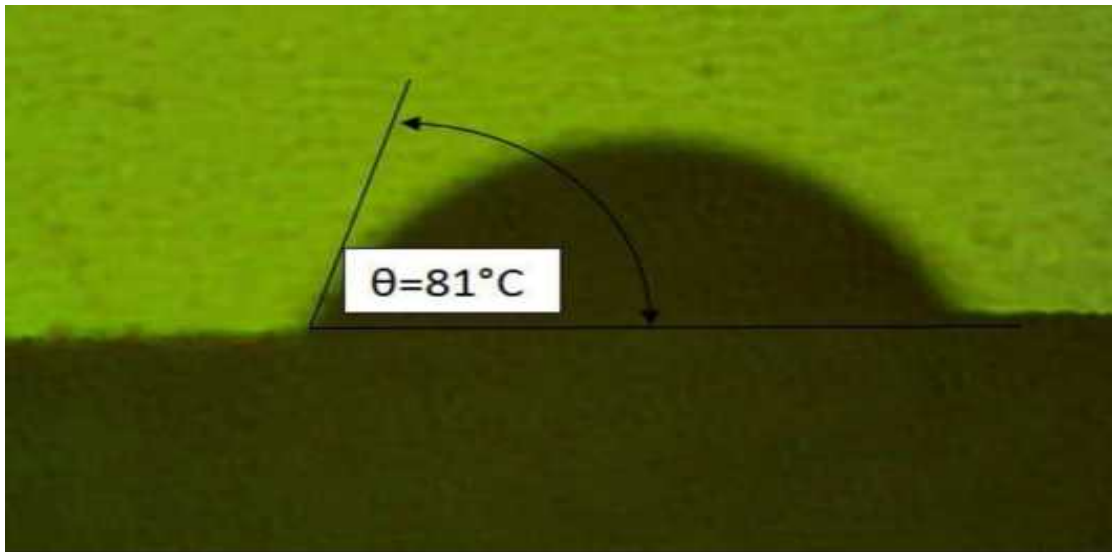


Fig III. 16: Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement sous pollution conductrice de $\sigma = 0.2 \text{ mS}$.

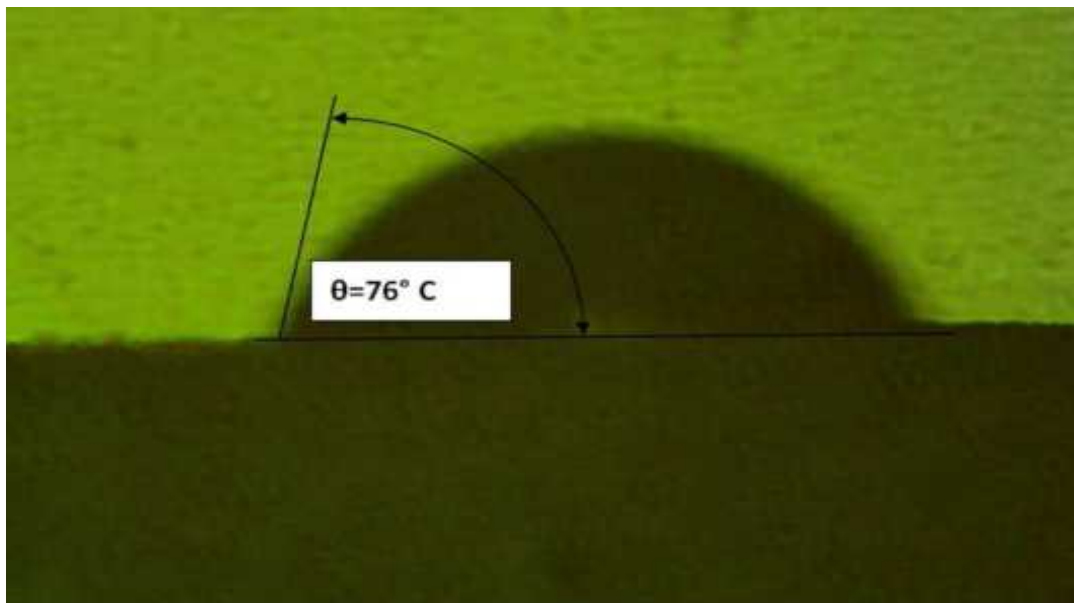


Fig III. 17: Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement sous pollution conductrice de $\sigma = 5 \text{ mS}$.

Le vieillissement électrique sous une contrainte de champ électrique longitudinale (AC/50 Hz), dans le cas d'un état propre de la surface de la silicone, affecte énormément l'hydrophobicité de cette dernière. La surface de celle-ci présente toujours des gouttelettes discrètes circulaires, mais l'angle de contact forme est aigu et plus diminue par rapport à l'état vieilli électriquement

sous pollution conductrice humide, et est égal à $\theta = 59.3^\circ$. La surface de la silicone vieillie électriquement perd davantage de son caractère hydrophobe avec un mouillage caractérisé par un indice d'hydrophobicité e égal à $IH=2$ (figure III.18).

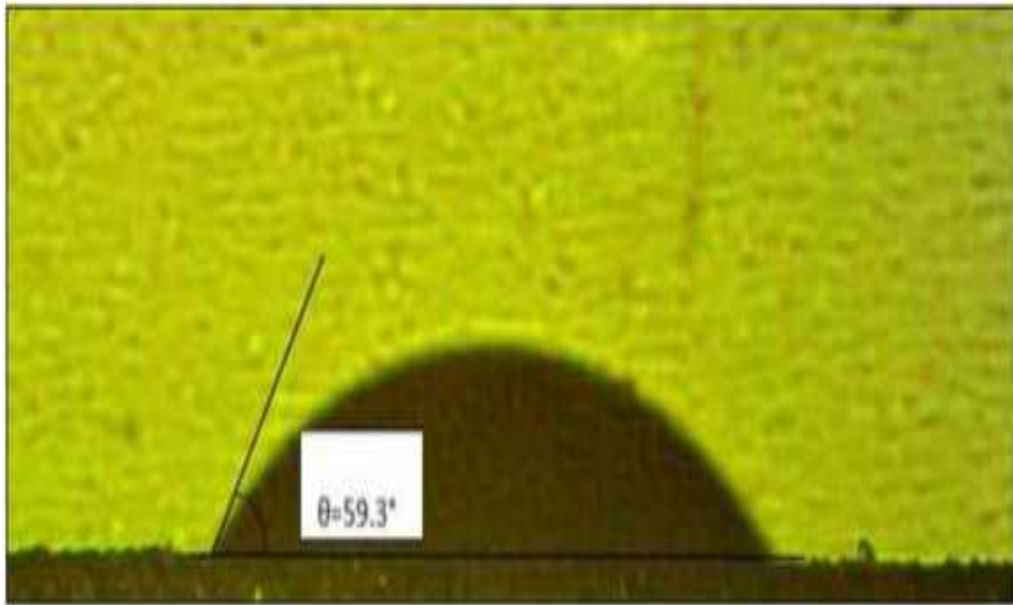


Fig III. 18: Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement

III.8. Analyses thermiques

Le comportement thermique de la silicone avant et après vieillissement sous une contrainte de champ électrique avec ou sans facteur de pollution, est évalué par une analyse thermique différentielle (ATD) et une analyse thermogravimétrie (ATG/DTG).

Les Thermogrammes de l'ATG, la DTG (dérivée de l'ATG) et de l'ATD, relatifs aux échantillons de silicone vierge, vieillie électriquement à l'état propre (sec) et vieillie électriquement sous pollution humide conductrice (à $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$), donnent l'évolution du pourcentage de la perte de masse, la vitesse de la perte de masse, et le gradient du flux de chaleur par rapport à un état de référence, respectivement, en fonction de la variation de la température.

Les Thermogrammes des analyses ATG/DTG/ATD nous ont permis de déterminer les températures de dégradation thermique (la température initiale de décomposition (T_i), la température du maximum de dégradation (T_m), la température de fin de dégradation (T_{fd}) et la température finale de décomposition ou de fusion (T_f)), ainsi que la perte de masse (%) et le taux de

résidu (%), des échantillons de la silicone. Ces résultats sont illustrés sur les figures (III.19, III.20, III.21 et III.22) et consignés dans le tableau (III.9).

III.8.1. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

La stabilité thermique des différents échantillons de la silicone avant et après vieillissement a été étudiée par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette analyse nous a permis, en effet, de mettre en évidence l'influence du vieillissement électrique et de la pollution sur la dégradation de la silicone solide. Les thermogrammes de l'ATG, ainsi obtenus, nous ont permis de déterminer les températures de tenue thermique (température de dégradation initiale T_i et température de fin de dégradation T_{fd}), ainsi que le taux de perte de masse (%). Lors de l'analyse, nous avons suivi l'évolution de la masse des échantillons de la silicone en fonction de la température sous azote à une vitesse de chauffe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ sur un intervalle de température allant de 0 à 1600°C .

La perte en masse due à la formation des produits volatils durant la dégradation est suivi en fonction de la température. Les résultats de l'analyse ATG/DTG sont représentés dans la figure III.19.

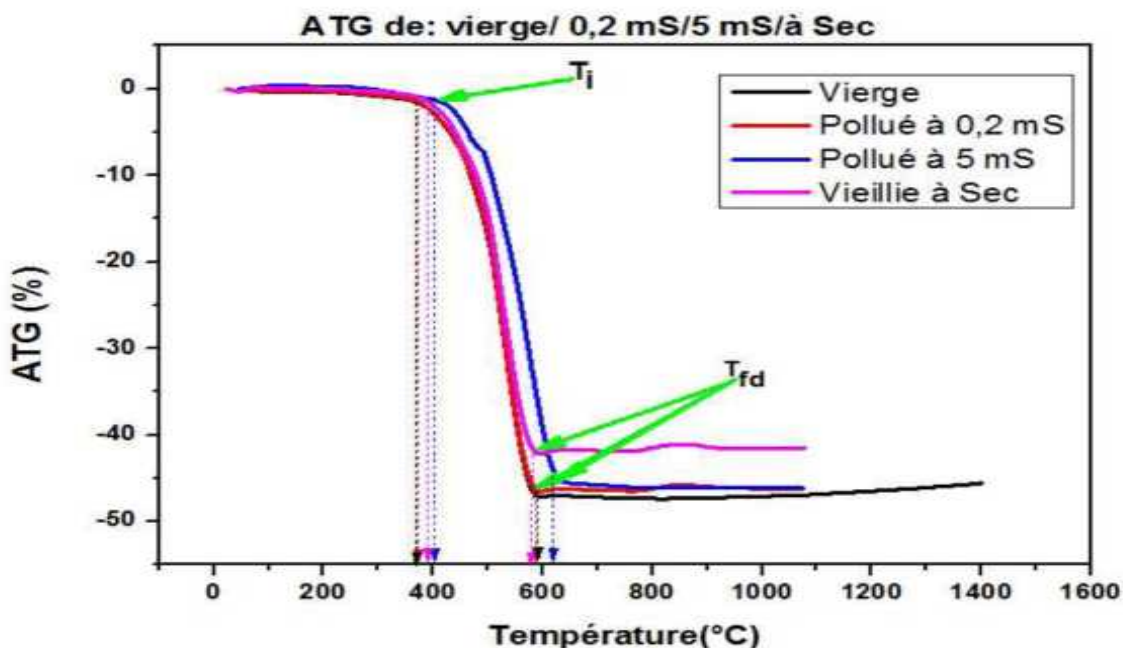


Fig III. 19: Thermogrammes ATG de la silicone vierge, vieillie électriquement à sec et sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$.

Les résultats montrent que les échantillons de silicone vierge et vieillis électriquement (à sec et sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$) affichent une bonne tenue thermique, allant jusqu'à une température initiale de décomposition T_i égale à 372°C , pour le cas vierge et vieilli électriquement à $\sigma = 0.2 \text{ mS}$. Cette température de tenue thermique est augmentée sous l'effet du vieillissement électrique à sec ($T_i = 380^\circ\text{C}$), et sous pollution humide à $\sigma = 5 \text{ mS}$ ($T_i = 408^\circ\text{C}$) (voir Tableau III.9). Remarquons, également, que la dégradation thermique de toutes les formulations se produit en une seule étape et sur une plage de températures comprises entre 372°C (température initiale de dégradation T_i) et 455°C , (température de fin de dégradation T_{fd}) environ. S'en suit la rupture totale de la tenue thermique de tous les échantillons du matériau, se traduisant par une perte de masse importante, synonyme d'une mauvaise tenue thermique de la silicone, aux fortes températures (voir figure III.19 et tableau III.9).

Une différence de perte de masse d'environ 7% et 2%, qui avantage le matériau vieilli électriquement à sec, est notée entre ce dernier et les cas vierge, et vieillis sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$, respectivement (figure III.19).

La figure III.20 illustre les spectres de l'analyse DTG, qui représente la dérivée du Thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique (ATG), des différents échantillons étudiés. Ces courbes nous permettent de déterminer les températures du maximum de décomposition (T_m) des échantillons de la silicone, déterminés aux points de leur asymptote horizontale. Les échantillons vierge, vieilli à sec et sous pollution à $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ atteignent une dégradation maximale à la même température $T_m = 528^\circ\text{C}$, alors que le point de maximum de dégradation, dans le cas du vieillissement électrique sous pollution humide de $\sigma = 5 \text{ mS}$ est atteinte à une température plus élevée $T_m = 560^\circ\text{C}$.

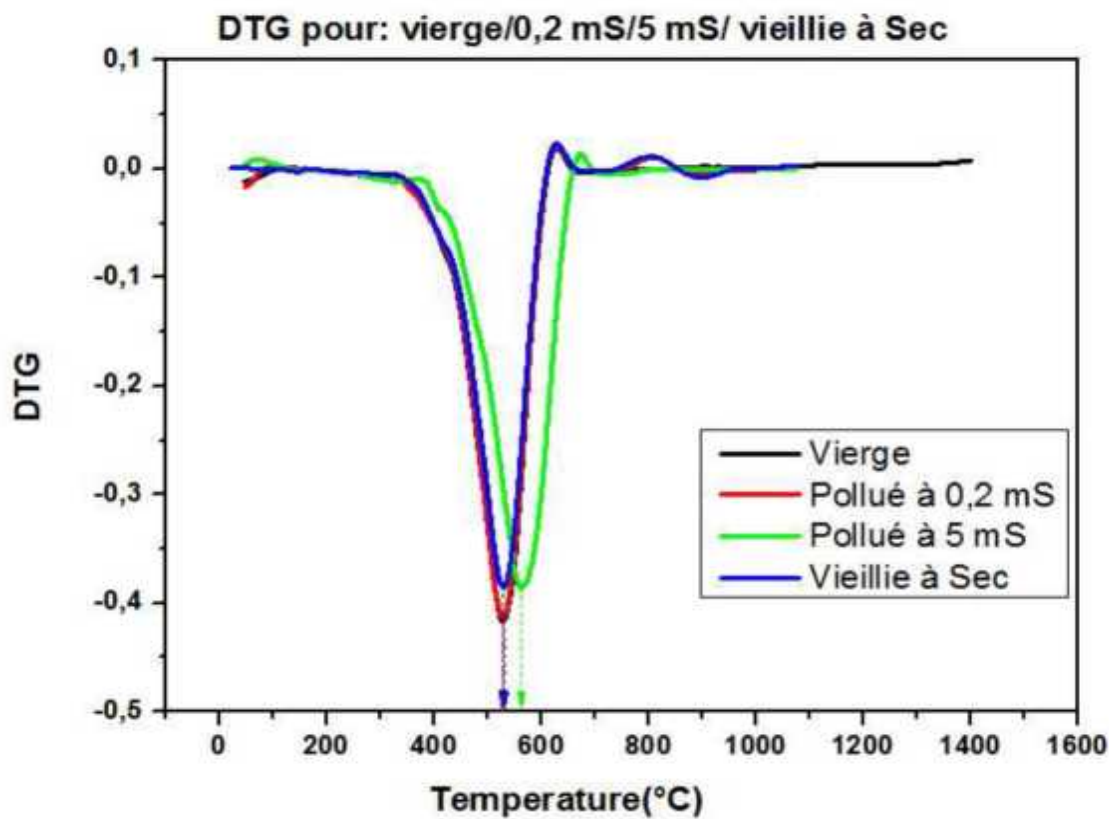


Fig III. 20: Thermogrammes DTG de la silicone vierge, vieillie électriquement à sec et sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$.

III.8.2. Analyses thermique différentielle (ATD)

Les résultats obtenus par l'analyse thermique différentielle pour les quatre échantillons de la silicone étudiée sont illustrés dans la figure III.21.

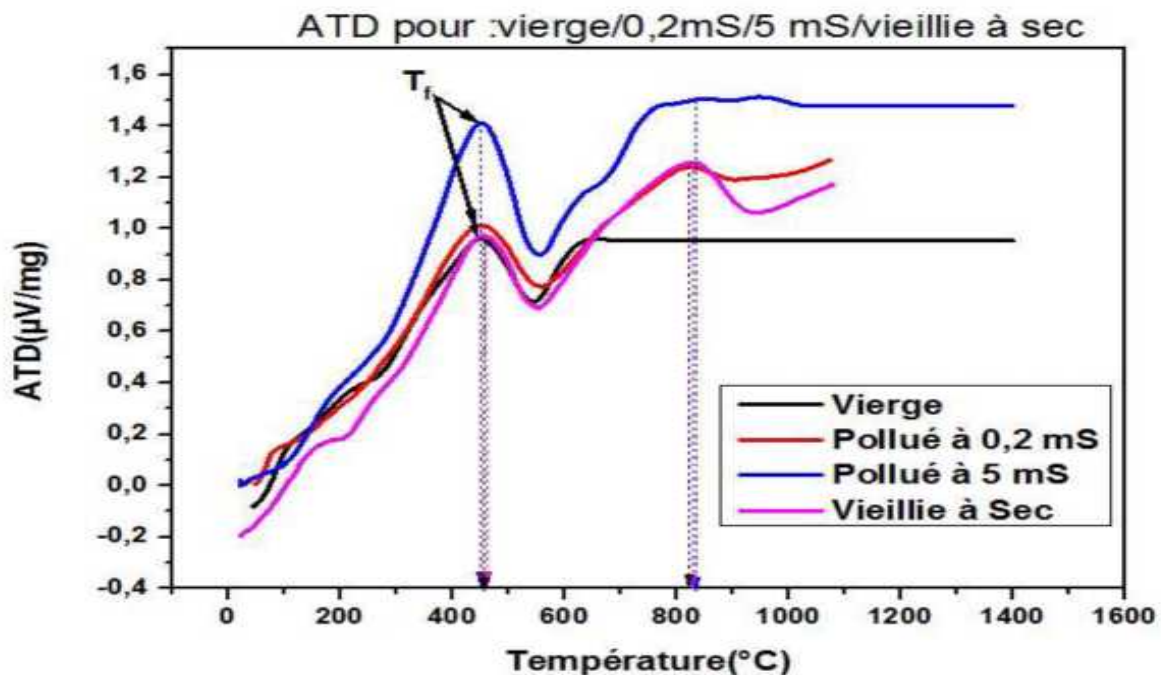


Fig III. 21: Thermogrammes de l'ATD des échantillons de la silicone vierge, vieillie électriquement à l'état propre et polluée (à $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$).

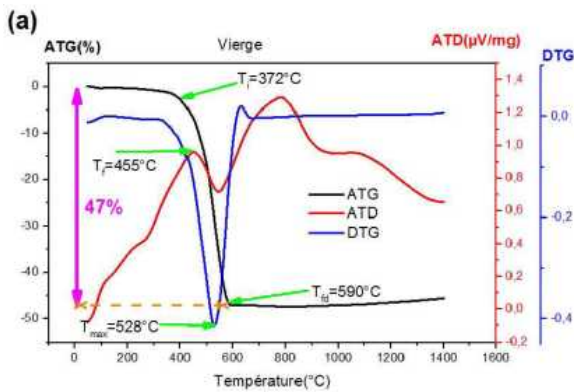
Les thermogrammes de l'ATD, montre que les quatre échantillons, vierge, vieillie électriquement à sec et sous pollution humide à $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$ atteignent leur point de fusion à la même température $T_f = 455.0^\circ\text{C}$, (Tableau III.9).

Remarquons, également, dans le cas des échantillons vieillis électriquement, l'apparition d'un nouveau pic endothermique, qui est absent dans le cas de l'échantillon vierge. Ce pic peut être associé à la température de fusion de produit de dégradation de la silicone sous l'effet électrique.

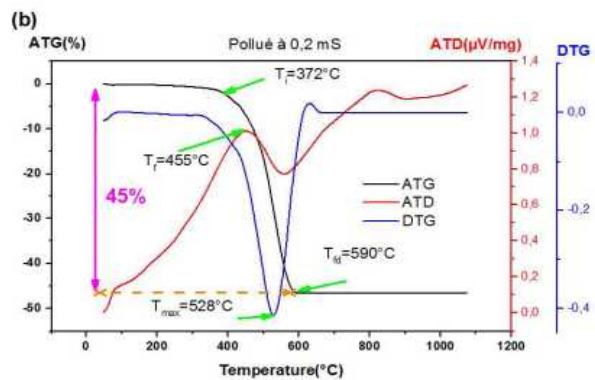
La réduction de la perte de masse, et l'augmentation des limites des température de dégradation, enregistrée dans le cas des échantillons de silicone vieillis électriquement à sec et sous forte pollution à $\sigma = 5 \text{ mS}$ et $\sigma = 0.2 \text{ mS}$, peut être remise à la formation des doubles liaisons C=C lors du vieillissement électrique, révélées par l'analyse infrarouge, conférant aux matériaux dégradés électriquement une plus grande résistance thermique sur ces plages de température, relativement au matériau vierge.

La dégradation thermique du matériau, aux températures élevées, induit une réduction de la longueur des chaînes moléculaires de la silicone, une réduction de la taille des cristaux et une de composition sous l'effet du grand flux thermique.

Les figures (III.22 (a), (b), (c) et (d)), illustrent l'ensemble des thermogrammes de l'ATG, la DTG (dérivée de l'ATG) et de l'ATD, relatifs aux échantillons de silicone vierge (a), vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ (b) et $\sigma = 5 \text{ mS}$ (c) et vieilli électriquement à l'état propre (d), donnant l'évolution du pourcentage de la perte de masse, la vitesse de la perte de masse, et le gradient du flux de chaleur par rapport à un état de référence, respectivement, en fonction de la variation de la température.

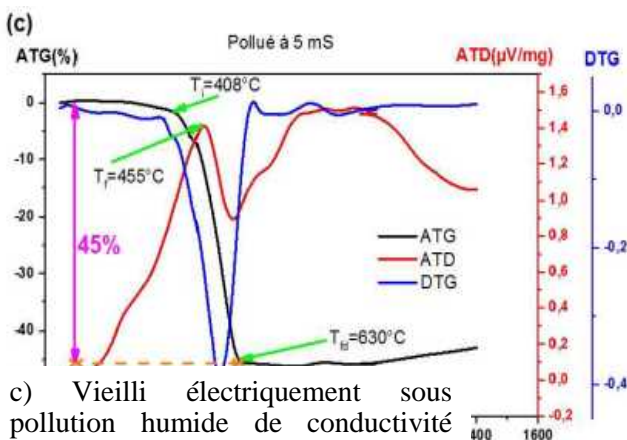


(a) Vierge.

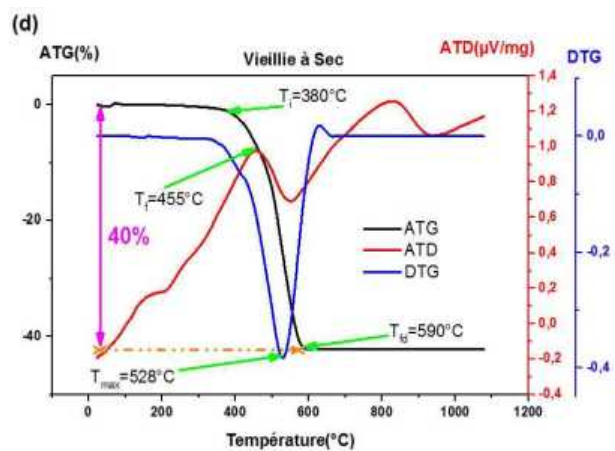


(b) Vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité 0.2 mS.

(c) Vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité 5 mS.



c) Vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité 5mS



(d) Vieilli électriquement à sec.

Fig III. 22: Thermogrammes de l'ATG, DTG et ATD des échantillons de silicone, vierge (a), vieillis électriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ (b) et $\sigma = 5 \text{ mS}$ (c) et vieillis électriquement à sec (d).

Le tableau III.8 nous donne un récapitulatif des résultats de l'ATG, DTG et ATD.

Tab III. 8: Tableau récapitulatif des températures, taux de perte de masse et taux de résidus des échantillons de silicone, vierge, vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \text{ mS}$ et $\sigma = 5 \text{ mS}$ et vieilli électriquement à sec.

Echantillons de silicone	$T_i(^{\circ}C)$	$T_{fd}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	$T_f(^{\circ}C)$	Taux de perte de masse (%)	Taux de Résidu(%)
Vierge	372	590	528	455	47	53
Vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité 0.2 mS	372	590	528	455	45	55
Vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité 5 mS	408	630	560	455	45	55
Vieilli électriquement à sec	380	590	528	455	40	60

III.8.3 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Dans ce paragraphe nous présentons l'analyse par calorimétrie différentielle(DSC) de silicone sur trois états (vierge, vieilli à sec et vieilli et pollué à 5mS) et nous présentons une étude dans la plage de température où les différentes transitions thermodynamiques de silicone ont lieu la transition vitreuse et la température de fusion. L'intérêt de cette étude repose sur l'investigation de l'évolution de ces transitions et de la cinétique de cristallisation.

Nous allons nous concentrer sur les analyses effectuées par DSC. Ensuite nous présentons les résultats obtenus à partir thermogrammes des investigations effectuées sur les différents échantillons étudiés fera l'objet d'une analyse approfondie :

Les résultats obtenus par l'analyse calorimétrique différentielle pour les échantillons de la silicone étudiée vierge et vieillis électriquement (à sec et sous pollution humide de $\sigma = 5 \text{ mS}$) sont illustres dans les figures III.23, III.24 et III.25.

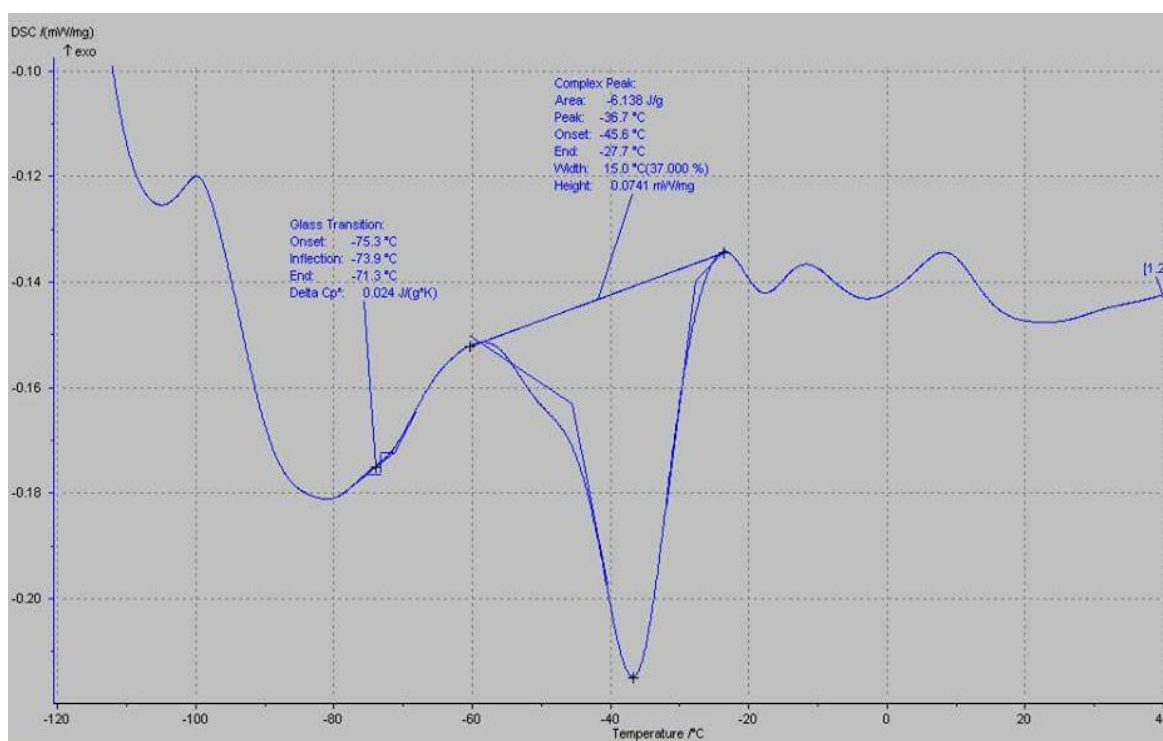


Fig III. 23: thermo-gramme de la DSC (mw/mg) en fonction de la variation de la température T °C d'un échantillon silicone vierge.

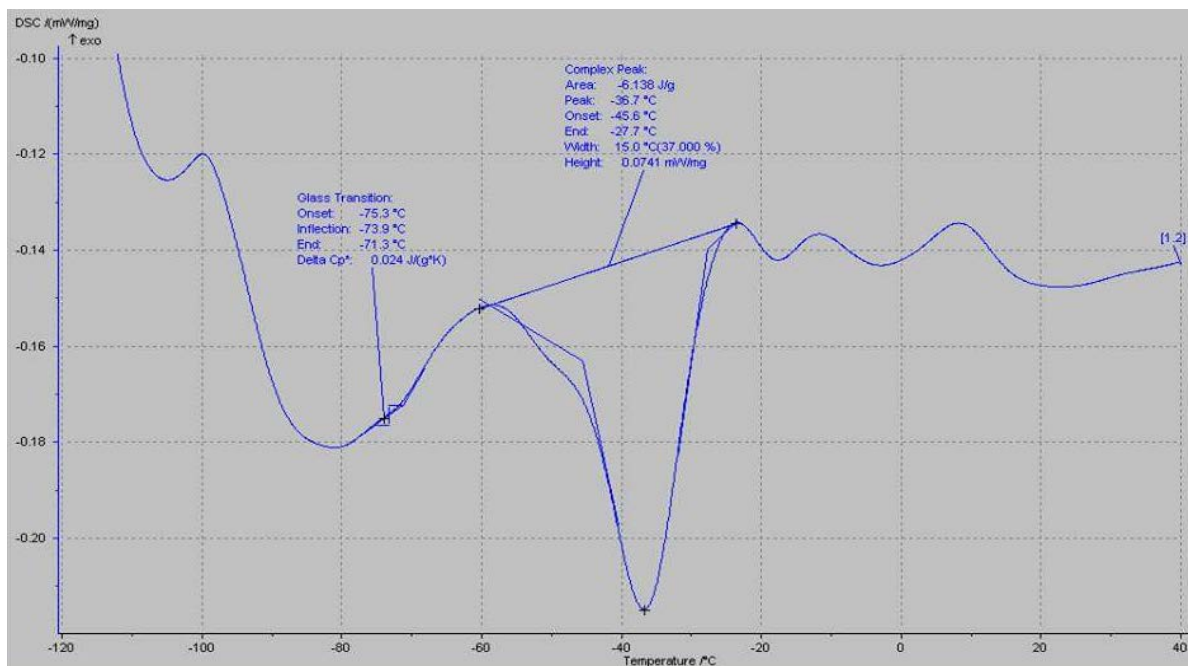


Fig III. 24: thermo-gramme de la DSC (mw/mg) en fonction de la variation de la température T °C d'un échantillon silicone Vieilli électriquement.

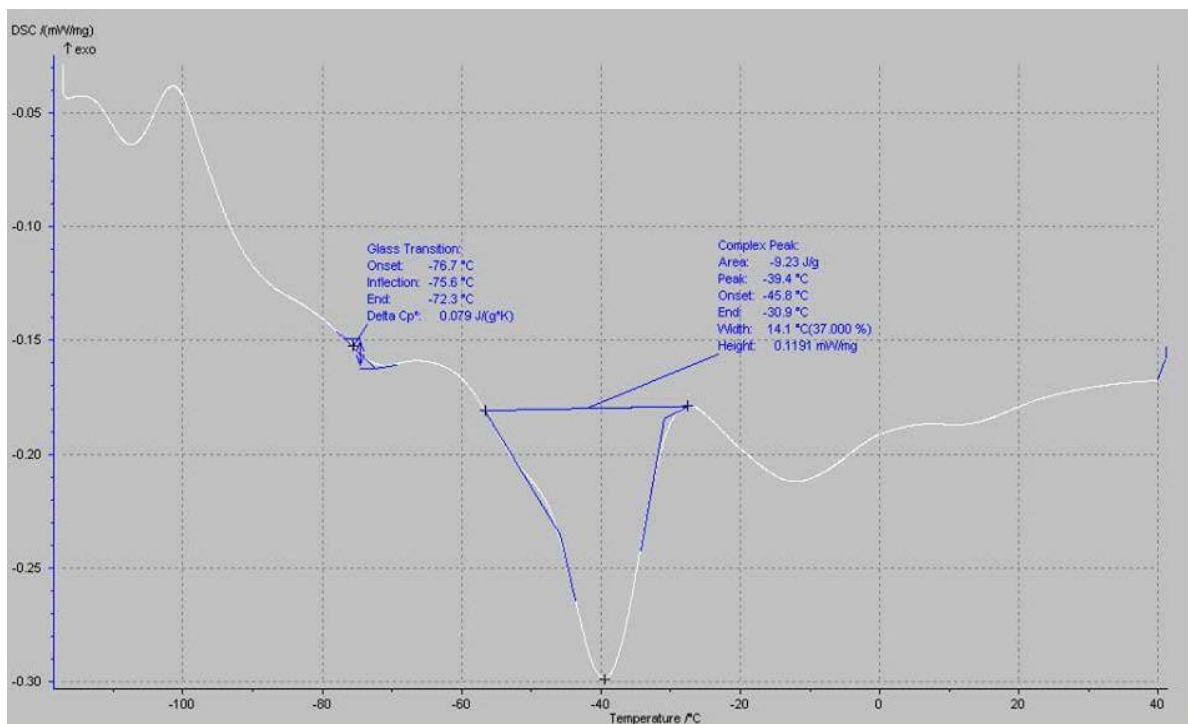


Fig III. 25: thermo-gramme de la DSC (mw/mg) en fonction de la variation de la température T °C d'un échantillon silicone Vieilli électriquement sous pollution de 5 mS.

Les figures III.23, III.24 et III.25 illustrent les Thermogrammes de DSC de la silicone (polysiloxane) vierge, vieilli électriquement à sec et vieilli sous pollué à 5 ms.

Le polysiloxane vierge présente une température de transition vitreuse Tg de $-73.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ caractérisant la transition de l'état amorphe à l'état vitreux du polymère. Cette valeur assez basse est caractéristique des polysiloxanes pour laquelle se produit un mouvement des chaînes polymériques. Au dessous de Tg, le polymère est vitreux et cassant. Au dessus de Tg, le polymère est souple.

Le vieillissement à sec de la silicone affecte considérablement la valeur de la température de transition vitreuse Tg de matériau une diminution de l'ordre de 5°C est observé par rapport à l'état vierge.

Cette diminution de la transition vitreuse est due à une réorganisation des chaînes macromoléculaires qui augmenterait fortement cet ordre, le taux de cristallinité le rend vitreux et cassant

de polymère alors que au vieillissement sous pollution à 5ms affecte faiblement cette température de transition vitreuse Tg qui diminue d'environ $1,5^{\circ}\text{C}$; la pollution humide pourrait être à l'origine de cette diminution comme révéler par la mesure des pertes électriques .

Tab III. 9:. Récapitulatif des échantillons testés en DSC pour différentes natures de la silicone

Etat de matériau	Tg ($^{\circ}\text{C}$) inflexion	Tf ($^{\circ}\text{C}$) peak
Vierge	$-73,9^{\circ}\text{C}$	$-36,7^{\circ}\text{C}$
Vieilli et pollué à 5mS	$-75,6^{\circ}\text{C}$	$-39,4^{\circ}\text{C}$
Vieilli à sec	$-78,8^{\circ}\text{C}$	$-37,5^{\circ}\text{C}$

les enthalpies de fusion de différent états de la silicone ΔH_f vierge, vieilli à sec et vieilli et pollué à 5mS est tiré a partir des thermogrammes de la DSC (Figure III.23, III.24,III.25) (area) ;

L'enthalpie de fusion sont tiré dans les thermogramme ΔH_f (j/g) (III.23.24.25)

Tab III. 10: Récapitulatif de ΔH_f est l'enthalpie de fusion des échantillons

Etat de matériau	Area (j/g) ΔH_f
Vierge	6 ,138(j/g)
Vieilli et pollué à 5mS	9 ,23(j/g)
Vieilli à sec	4, 907(j/g)

IV. Discussion des résultats

Des résultats tirés des différentes analyses effectuées sur la silicone nous pouvons dire que :

- La dégradation de la silicone sous l'effet de la contrainte de champ appliqué peut être liée directement à la fragilisation de ce matériau suite au changement de phase opéré, au mécanisme d'oxydation produit et à l'altération de sa surface sous l'effet de l'intense énergie de décharge, ce qui se traduit par une diminution de ses performances électrique, mécanique, physique et thermique.

- Le champ électrique appliqué au matériau induit, à l'échelle microscopique, une déformation des liaisons physiques et/ou chimiques par étirement, distorsion ou changements de distance entre chaînes voisines, ce qui peut contribuer à la création de défauts dans la microstructure, qui constituent des zones faibles.
 - L'analyse DRX a révélé que la structure moléculaire de la silicone est affectée par l'action du champ électrique appliquée et par la présence de la pollution conductrice humide. La perte de cristallites pourrait être produite par les forces résultant de l'interaction du champ électrique alternatif avec des molécules polaires (des zones amorphe) de la silicone. Le caractère polaire de la solution polluante conductrice (NaCl) contribue à cette dégradation.

- D'autre part, L'effet thermique qui accompagne la décharge glissante en surface de la silicone pourrait conduire à une augmentation locale de la température (sur les trace de la décharge), qui avoisinerait la température de fusion des zones cristallines de la silicone (environ 510 °C révélée par l'analyse ATD), ce qui créerait une contrainte hydrostatique qui pourrait perturber l'état d'équilibre dans la structure de la silicone, et provoquerait une augmentation du facteur de pertes $\tan \delta$.

- Le vieillissement électrique et la pollution conductrice humide réduisent la rigidité mécanique de la silicone. La diminution significative du module de Young pourrait être attribuée à la réduction du réseau cristallin de la silicone et son changement vers la phase amorphe après sa dégradation sous l'effet du champ électrique dans les différentes conditions imposées, comme révélé par l'analyse DRX, ce qui confère à la silicone vieillie électriquement une faible rigidité mécanique.

- Remarquons aussi, qu'en dépit du vieillissement électrique sévère de la silicone et de la présence de la couche polluante conductrice humide, les gouttelettes d'eau en surface de cette dernière n'ont pas perdue leur forme circulaire, ce qui témoigne du

bon caractère hydrophobe de la silicone. Cependant, la perte d'hydrophobicité enregistré notamment dans le cas de la silicone vieillie électriquement, avec ou sans présence de la pollution, pourrait être remise à :

- ✚ Le vieillissement électrique affecte l'état de surface de la silicone qui se carbonise suite au passage de la décharge électrique. Ceci lui confère un aspect mâtt et poreux, révélé par l'analyse morphologique MEB. Cette dégradation est due à l'oxydation de la silicone qui se produit sous l'effet couronne, suite à l'application du champ électrique. Des changements de phases et des ruptures de chaînes moléculaires conduisant à un dégagement gazeux d'hydrogène sont alors révélés par les analyses FTIR et DRX de la silicone, expliquant la détérioration de ses propriétés mécaniques et électriques et par là l'augmentation de son indice d'hydrophobicité (IH) ; Ce dernier est affecté car pour réacquérir une stabilité chimique, à l'échelle moléculaire, la paroi du matériau manifeste une attirance entre le carbone C et l'hydrogène H qui constitue la molécule d'eau, d'où leur attachement et l'effet mouillage qui augmente.
- ✚ Le caractère apolaire de la silicone vierge l'empêche de faire d'interactions électrostatiques avec l'eau, de type dipôle permanent/dipôle permanent (forces de Keesom et la basse énergie de surface du matériau silicone par rapport à l'énergie plus élevée du liquide (eau), s'exprime alors par l'empilement des molécules d'eau les unes sur les autres lui donnant cet aspect hydrophobe. Sous l'effet du vieillissement électrique, la silicone perd de son caractère apolaire, ce qui lui permet de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui est très polaire et qui cherche à interagir avec des molécules polaires, ce qui conduit à une plus importante migration des molécules d'eau vers la surface du matériau, diminuant par là son indice d'hydrophobicité.
 - ✚ La faible hydrophobicité de l'échantillon de silicone vieillie électriquement s'explique par le bilan des forces de tension superficielle γ_{SL} , γ_{LV} , γ_{SV} , (voire la figure I.6, §I.4.2.3), où la tension γ_{SV} est inférieure à la tension γ_{SL} qui tend à augmenter l'aire entre la paroi du matériau et le liquide.
 - ✚ La silicone vierge présente un indice d'hydrophobicité (IH) de plus basse valeur, ce qui traduit le bon état de la surface, dépourvue de signe d'érosion superficielle. Par contre, le IH augmente avec le vieillissement du matériau en raison de l'érosion de sa surface.
- ✚ Le polysiloxane vierge présente une température de transition vitreuse T_g de -73.9 °C caractérisant la transition de l'état amorphe à l'état vitreux du polymère. Cette valeur assez basse est caractéristique des polysiloxanes pour laquelle se produit un mouvement des chaînes polymériques. Au dessous de T_g , le polymère est vitreux et cassant. Au dessus de T_g , le polymère est souple.

- ✚ Le vieillissement à sec de la silicone affecte considérablement la valeur de la température de transition vitreuse T_g du matériau ; une diminution de l'ordre de 5°C est observée par rapport à l'état vierge.
- ✚ Cette diminution de la température de transition vitreuse est due à une réorganisation des chaînes macromoléculaires qui diminuerait fortement le taux de cristallinité du polymère, tout en le rendant vitreux et cassant, à cet ordre de température, (voir tableaux III.10 et III.11), par rapport à la valeur de référence de l'état vierge de la silicone,
- ✚ Toutefois, le vieillissement sous pollution humide de NaCl de conductivité $\sigma=5\text{ms}$ affecte moins cette température de transition vitreuse T_g qui ne diminue que d'environ $1,5^\circ\text{C}$; le caractère humide de la pollution utilisée pourrait être à l'origine de cette réduction d'écart de température, rejoignant ainsi les constatations faites quant aux résultats obtenus par la mesure des pertes électriques.

Conclusion générale

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de différentes analyses effectuées sur la silicone avant et après vieillissement électrique. Ces résultats expliquent la dégradation de la silicone sous l'effet de la contrainte de champ appliqué. Ceci peut être lié directement à la fragilisation de ce matériau suite au changement de phase opéré, au mécanisme d'oxydation produit et à l'altération de sa surface sous l'effet de l'intense énergie de décharge.

En effet, l'analyse FTIR a montré que la contrainte du champ électrique renforce le mécanisme d'oxydation de la silicone (présence des liaisons C=O et O-H) qui est un processus naturel de vieillissement des matériaux et ce processus est accéléré en présence d'une pollution conductrice. Les résultats de la diffraction de rayons X (DRX) ont révélé une modification de la microstructure de la silicone et une diminution du taux de cristallinité après le vieillissement électrique sous différentes conditions imposées, ceci signifie un renforcement de la phase amorphe qui constitue les zones électriquement faibles du matériau. L'exposition à une pollution conductrice favorise ce changement d'état, ce qui est en défaveur du vieillissement électrique sous pollution du matériau.

D'autre part, l'analyse MEB a permis d'observer une dégradation de la surface de la silicone dépolie suite au passage de la décharge. Les traces laissées par cette dernière suivent les zones amorphes électriquement faibles orientées dans la direction du champ électrique.

Les analyses thermiques montrent une réduction de la stabilité thermique de la silicone sous l'effet du vieillissement électrique avec ou sans présence de pollution.

Le vieillissement électrique à sec de la silicone affecte la température de transition vitreuse du matériau silicone qui diminue au même titre que son taux de cristallinité, alors que la pollution humide atténue cette diminution de température et du taux de cristallinité.

Les analyses mécaniques révèlent une réduction de la résistance à la traction et de module de Young des échantillons dans l'ordre suivant ; Vierge, Pollué à 0.2 mS, Pollué à 5 mS et Vieilli à sec. Cet ordre est conservé par rapport à la diminution du caractère hydrophobe de la silicone, sans toutefois qu'il y est perte totale de l'hydrophobicité. La pollution conductrice humide freine le vieillissement électrique de la silicone, car celle-ci estomperait l'énergie de la décharge qui est à l'origine de la dégradation.

Référence bibliographique :

- [Aff00] : Affolter Jean François, “ Haute Tension ”, école d’ingénieur du canton de vaud département E+I, Edition octobre 2000.
- [Agu87] : M. Aguet, M. Ianoz, “Haute Tension” Edition Dunod 1987.
- [And66] J.C. ANDERSON *Diélectriques* Dunod, 1966.
- [Ber02] :N.Bergere. “ Liquides isolant en électrotechnique-présentation général” technique de l’ingénieur, traite D2470, mai 2002,20p
- [Bir07] :M. Biron, “Silicones ou siloxane - Structure et propriétés”, Techniques de l’ingénieur,2007.
- [Bri] : F.Brisset. “Microanalyse ” éditeur : EDP science
- [Bud80] P. BUDENSTEIN *On the mechanism of dielectric breakdown of solids* IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-15(3) pp.225–240, 1980.
- [Bur02]: G. Burgot, J.L. Burgot. “Méthode instrumentales d’analyse chimiques” tecet doc 2002.
- [Car 06] :P. Carlberg, *Development of Nanoimprint Lithography for Applications in Electronics, Photonics and Life-sciences* , Thèse Doctorat de l’Université de Lund, Sweden, 2006.
- [Cha01] J.V. CHAMPION et S.J. DODD, *Simulation of partial discharges in conductiong and non-conduction electrical tree structures*, Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 34 pp.1235–1242, 2001.
- [Cha01] J.V. CHAMPION, S.J. DODD, Y. ZHAO, A.S. VAUGHAN, M. BROWN, A.E. DAVIES, S.J. SUTTON et S.G. SWINGLER *Morphology and the growth of electrical trees in a propylene/ethylene copolymer* IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 8(2) pp.284–292, 2001.
- [Cha86] : A. Chabloz, “technologie des matériaux à l’usage de profession des l’électricité 1986”.
- [Cha95] J.V. CHAMPION et S.J. DODD, *The effect of material age on the electrical tree growth and breakdown characteristics of epoxy resins*, Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 28 pp.398–407, 1995.
- [Cim] :A. Cimador ,M. cojan ,P. hautefeuille ,M. Morceau, “methode de dimensionnement des isolateur de lignes aeriennes en regions polluees”, CIGRE,rpport .
- [Cim90] :A. Cimador, S. Vitet, “La Pollution des Isolateurs”, EDF-Epure, No 27, Juillet 1990.
- [Coe86] :R. Coello, B. Aladenize, “Les dielectriques”, livre, Edition Hermes, Paris, 1986
- [Com05] : P. Combette et I.Ernoult, “structure, fabrication et emplois” Edition HERMANN, 2005.
- [Dar07]:C.Darcel, J.Uziel, “les grands principes, chimie organique” ,2ème édition, DUNOD, 2007
- [Dis02] L.A. DISSADO, *Understanding electrical trees in solids : from experiment to theory*

- [Dis92] L. A. DISSADO et J. C. FOTHERGILL, *Electrical degradation and breakdown in polymers* Peregrinus, 1992.
- [Doc] : documentation technique du pont de Schering à transformateur déférencielTettex
- [Dol 02] :T. Dollase, H. W. Spiess, M. Gottlieb, R. Yerushalmi-Rozen, "Crystallization of PDMS:The effect of physical and chemical crosslinks" *Europhysics Letters*, Vol. 60, No. 3, pp. 390–396,2002.
- [Fae04]:J.Faerber, livre, Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, Rapport de l'IPCMS (Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg) ,2004 .
- [Gel 04] :Gelest, "Silicon compounds: Silanes and Silicones", Morrisville, PA, 2004 édition, Gelest Catalog 3000-A, 2004.
- [Gme95]: E. Gmelin and St. M. Sarge. Calibration of differential scanning calorimeters. *Pure and Applied Chemistry*, 67(11) :1789–1800, 1995.
- [Goc08]:E.Gockenbak, H.borsi. "Natural and Synthetic Ester Liquids as alternative to mineral oil for power transformers" Conf. on Electrical Insulation and dielectric Phenomena CEIDP, Quebec, Canada, 2008, paper 5B-10
- [Hem84]: W. Hemminger and G. Höhne. *Calorimetry – fundamentals and practice*.Verlag Chemis, Weinheim, 1984.
- [Kin78]: Kind. Karner, "Heth-voltage, Exprimental technique" VIEWEG, Edition 1978.
- [Kre92]: F.H.Kreuger, "industrial, high voltage: coordinatingmeasuring and testing" *DeltsUniversitypress*, vol 11, 1992.
- [Kuf00] : E. Kuffel. W. S. Zaengl. J. Kuffel, "high voltage Engineering", second Edition 2000, published by Butterworth-Heinemann.
- [Lam16] : A. Lamotte. *Microanalyse chimique encyclopaedia universalis*. 2016
- [Lau03] C. LAURENT, *Space charge-induced damage in synthetic insulation XIIIth International Symposium on High Voltage Engineering*, pp. 1–6, 2003.
- [Lau80] C. LAURENT et C. MAYOUX, *Analysis of propagation of electrical treeing using optical and electrical methods* *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-15(1), 1980.
- [Leb 06] :L. Lebrun, S. Bruzard, Y. Grohens, D. Langevin, *Elaboration and characterization of pdms–htinbo5 nanocomposite membranes* . *European Polymer Journal*, Vol. 42, pp. 1975– 1985, 2006.
- [Mar01]: A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta, and F. J. Sempere. Dsc kinetic study of the transitions involved in the thermal treatment of polymers. methodological considerations. *Polymer*, 42 :5343–5350, 2001
- [Mec82] : Mechel Aguet et Merea, " Haute tension, volume XXII : traite de l'électricité " 1982 Edition Jeorgi
- [Méth63] : Méthode d'essais recommandés pour la détermination de rigidité diélectrique des matériaux isolants solide aux fréquence industrielle, Publ, CEI, N°273, Genève, 1963.

- [Nak79]** K. NAKANISHI, S. HIRABAYASHI et Y. INUIISHI, *Phenomena and mechanisms of tree inception in epoxy resins* IEEE Transaction on Electrical Insulation, vol. EI-14(6) pp.306–314, 1979.
- [Norme]** : CEI 296, EN 60296 “ Spécification des huiles minérales isolantes neuves pour transformateurs et appareillage de connexion ”, Aout 2004. (Les huiles minérales)
- [O’dw73]** J.J. O’DWYER, *The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics* Clarendon Press, 1973.
- [Pan 06]** :G. Pan, Jingquan, S. Hongwen, C. DI, *The design, fabrication and low cost replication of a new type of micro-nano grating for dwdm* , Microwave and optical technology letters, Vol.48, No.8,pp.1504-1507, 2006.
- [Pap63]** : R.Papoular, phénomène électrique dans les gaz, Dunond, paris 1963
- [phi68]** : J. Philibert. “microanalyse et microscopie électronique” revue de physique appliquée 1968, 3(4), pp343-350
- [Riv 00]** :S. Rivillon, P. Auroy, and B. Deloche, *Chain segment order in polymer thin films on anonadsorbing surface:A nmr study* , Physical review letters, Vol. 84, No. 3,pp. 499-502, 2000.
- [Ros63]** : J.Rossel, physique général, Edition du griffon, Neuchatel, 1963, pp.436-438
- [Rou 92]** :J. D. Le Roux and D. R. Paul, *Preparation of composite membranes by a spin coating process* , Journal of Membrane Science, Vol.74, No.3, pp.233-252, 1992.
- [Rou04]** :F. Rouessac, A. Rouessac. “Analyse chimique dunod 2004.
- [Shi77]** Y. SHIBUYA, S. ZOLEDZIEWSKI et J.H. CALDERWOOD, *Void formation and electrical breakdown in epoxy resin* IEEE Transaction on Power Apparatus and Systems, vol. PAS-96(1) pp.198–207, 1977.
- [Sko97]**:Skoog, Holler, Nieman, Livre, ”Principe d’analyse instrumentale”, Edition boeck, 1997.
- [Tho 01]**: L. C. Thomas, *"Use of multiple heating rate dsc and modulated temperature dsc to detectand analyze temperature–time–dependent transitions in materials"*, American Laboratory, 2001.
- [Voc]** : Vocabulaire électrotechnique international, dispositifs électrique et magnétique, Publ ,CEI, NO ,50(151).