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

> Université A/Mira de Béjaïa Faculté de Technologie Département d'Electrotechnique

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme Master en Electrotechnique

Option

Technique de Haute Tension (T.H.T)

Thème

Etude physico-chimique de la Silicone vieillie électriquement avec ou sans pollution conductrice humide

Présenté par :

SAICHE Aissa

Soutenu le 03 juillet 2016 devant le jury composé de

Président	\mathbf{M}^r ZABBOJ Youcef	Professeur	U. A/Mira Béjaïa.
Examinateur	M ^r RAHMANI Allaoua	Maître de conf. B	U. A/Mira Béjaïa.
Encadreur	\mathbf{M}^{e} ROUHA Nacira	Maître de conf. B	U. A/Mira Béjaïa.

Promotion 2015/2016

* *Remerciements* *

Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné le courage et la foie pour mener à bien ce travail, malgré tous les obstacles.

Mes plus vifs et profonds remerciements vont au Dr N. ROUHA qui fut pour moi un superviseur attentif et disponible malgré ses responsabilités nombreuses. Sa compétence, sa clair voyance, son humanisme, son dynamisme, sa rigueur et sa patience m'a beaucoup appris, je lui témoigne ma respectueuse gratitude.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également au membres de jury pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Je remercie les membres des laboratoires de M'Sila, Setif et l'entreprise Electro-industriel ENEL de Tizi Ouzou pour leurs services.

Je remercie aussi la secrétaire du département Electrotechnique Biba, et M^e BERADAI ingénieur du Laboratoire Génie des Procédés.

Je remercie Mlle B. BENOBEIDALLAH et ma fiancée K. OUAZINE pour leur aide qu'elles m'ont apportée pendant toute la durée de réalisation de ce mémoire.

Que toute personne qui, d'une manière ou d'une autre, m'a encouragé et aidé à l'aboutissement de ce modeste travail, trouve ici l'expression de mes sincères reconnaissances.

Merci beaucoup.

$* \mathcal{D}édicaces *$

Louange à Dieu, le miséricordieux, sans lui rien de tout cela n'aurait pu être.

Je dédie ce modeste travail :

 \dot{A} mes trop chers parents : Votre amour a laissé en moi une empreinte indélébile.

Je vous prie de trouver en ce travail le fruit de vos efforts,

le sacrifice des plus profitables années de vos

vies, pour me voir réussir.

Que Dieu m'accorde la grâce de vous avoir encore à

mes côtés pour longtemps afin que vous soyez

témoins de ma reconnaissance.

 \dot{A} toute ma famille et mes

amis.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	vii
Table des tableaux	viii
Introduction générale	1
1 Revue bibliographique	3
1.1 Généralités sur la haute tension	3
1.1.1 Introduction	3
1.1.2 Utilité de la haute tension	3
1.1.3 Classification \ldots	5
1.1.4 Réseaux HT dans le monde	5
1.1.5 Conclusion \ldots	5
1.2 Généralités sur les polymères	6
1.2.1 Introduction \ldots	6
1.2.2 Historique des polymères	6
1.2.3 Définition d'un polymère	6
1.2.4 Classification des polymères	7
1.2.5 Propriétés des polymères	10
1.2.6 Domaines d'application des polymères	11
1.2.7 Conclusion \ldots	11
1.3 Généralités sur la silicone	12
1.3.1 Introduction \ldots	12
1.3.2 Historique \ldots	12
1.3.3 Présentation des silicones	12
1.3.4 Principales familles des silicones	14

		1.3.5	Propriétés des silicones	17
		1.3.6	Secteurs d'applications des silicones	18
		1.3.7	Conclusion	19
	1.4	Génér	alités sur les isolateurs haute tension et la pollution	19
		1.4.1	Introduction	19
		1.4.2	Isolateurs	19
		1.4.3	Définitions	20
		1.4.4	Principaux types d'isolateurs	20
		1.4.5	Matériaux isolants utilisés pour la fabrication des isolateurs	23
		1.4.6	Pollution des isolateurs	24
		1.4.7	Techniques de lutte contre la pollution	26
		1.4.8	Influences des facteurs climatiques sur les isolants pollués	27
		1.4.9	Conclusion	27
	1.5	Les ou	itils de caractérisations physico-chimiques et méthodes de mesures	28
		1.5.1	Introduction	28
		1.5.2	Caractérisations physiques	28
		1.5.3	La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) $\ . \ . \ .$	35
		1.5.4	La microscopie électronique à balayage (MEB)	36
		1.5.5	La diffraction des rayons X (DRX) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	37
		1.5.6	Analyses thermiques	38
		1.5.7	Hydrophobicité	38
		1.5.8	Comportement mecanique des polymères	44
		1.5.9	Conclusion	48
2	Par	tie Exp	perimentale	49
	2.1	Introd	luction	49
	2.2	Le Ma	atériau Silicone	49
	2.3	Essais	de vieillissement électriques	50
		2.3.1	Dispositifs expérimentaux	52
	2.4	Les m	esures électriques	57
		2.4.1	Mesure de la résistance	57
		2.4.2	Rigidité diélectrique longitudinale	57
		2.4.3	Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $tg\delta$	58
	2.5	Essais	mécaniques	58
		2.5.1	Préparation des éprouvettes	58
		2.5.2	Dispositif expérimental pour l'essai de traction	61

	2.6	Analy	ses chimiques	62
		2.6.1	Analyses thermiques (AT)	63
		2.6.2	L'analyse FTIR	68
		2.6.3	La diffraction des rayons X (DRX)	70
		2.6.4	La microscopie électronique à balayage (MEB)	73
		2.6.5	Hydrophobicité	74
	2.7	Concl	usion	77
3	Pré	sentat	ion et discussions des résultats	78
	3.1	Introd	luction	78
	3.2	Préser	ntation et discussion des résultats d'essais électriques	78
		3.2.1	Mesure de la résistance	78
		3.2.2	Rigidité diélectrique longitudinale	80
		3.2.3	Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $tg\delta$	82
	3.3	Préser	ntation et discussion des résultats des analyses chimiques	86
		3.3.1	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourrier (IRTF)) 86
		3.3.2	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) \ldots .	88
		3.3.3	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	90
	3.4	Analy	ses thermiques	93
		3.4.1	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	93
		3.4.2	Analyses thermique différentielle (ATD)	96
	3.5	Etude	mécanique - Tests de traction	101
	3.6	Etude	de l'indice d'hydrophobicité	105
	3.7	Discus	ssion des résultats	108
	3.8	Concl	usion	110
C	onclu	usion g	énérale	111

Table des figures

1.1	Transformateur élévateur.	4
1.2	Structure de polymère mixte	8
1.3	Différentes structures de chaines des polymères	9
1.4	Formules générales des silicones	13
1.5	Polydiméthylsiloxane (PDMS).	13
1.6	Nomenclature des silicones.	14
1.7	Etapes de synthèses d'oligosiloxanes linéaires et cycliques à partir de la silice.	15
1.8	Polycondensation d'oligomères linéaire	15
1.10	Exemple d'une silicone réticulée	16
1.9	Ouverture de cycle du $D4$ par un amorceur anionique. $\ldots \ldots \ldots \ldots$	16
1.11	Les différents types de silicones et leurs applications [12]	17
1.12	Vue en coupe d'un isolateur rigide en verre.	21
1.13	Isolateurs à capot et tige	22
1.14	Isolateurs à long fût en céramique.	22
1.15	Isolateur composite	23
1.16	circuit de mesure de la tension de contournement d'une surface isolante	29
1.17	Circuit de mesure de la tension de claquage d'un matériau isolant	30
1.18	Schéma de principe du pont de Schering	31
1.19	Schéma de principe du pont de Schering à transformateur différentiel	33
1.20	Exemple de réglage du pont de Schering à transformateur différentiel	34
1.21	Schéma de mesure de la résistance transversale	34
1.22	Schéma de mesure de la résistance superficielle	35
1.23	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	37
1.24	Gouttelette d'eau déposée une surface solide	39
1.25	Comportement d'une gouttelette d'eau sur une surface isolante [59]	39
1.26	hydrophobicité d'une silicone.	40
1.27	Modèle théorique de calcul de l'angle de contact [56]	41
1.28	L'appareil de mesure	41

1.29	Schéma de principe de l'appareil de mesure de la goutte d'eau	42
1.30	Différents types de régimes de mouillage	43
1.31	Géométrie de l'éprouvette.	45
1.32	Machine de traction.	46
1.33	Courbe de traction conventionnelle	47
2.1	Schéma d'une plaque de la silicone solide	50
2.2	les échantillons de silicone étudiée.	51
2.3	Photo d'appareil de conductimètre	52
2.4	Dispositif expérimental de vieillissement électrique et de mesure de la tension	
	de claquage	53
2.5	Schéma électrique du dispositif.	54
2.6	Photos des éléments du dispositif d'essais et de mesure de la haute tension	
	du laboratoire HT G.E. Univ. de Béjaia.	55
2.7	Objets d'essais.	56
2.8	Photo de la surface polluée de la silicone avant et pendant le passage de la	
	décharge	56
2.9	Schéma d'éprouvette en forme simple	59
2.10	Presse manuelle Zwick 7101 coupe éprouvette	60
2.11	Photo de l'appareil digital, numérique, électronique, micromètre palmer ver-	
	nier réglet pour le dimensionnement de l'éprouvette	61
2.12	Machine de traction Zwick /Roell Z100	62
2.13	Appareil DW5470H-3 STA et ses éléments	63
2.14	Schématisation des éprouvettes utilisées pour les analyses thermiques	
	(ATD/ATG/DSC)	64
2.15	Cellule de mesure DSC	65
2.16	Schéma de principe d'un appareil DSC	66
2.17	Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA 92 B)	67
2.18	Cellule de mesure de l'ATD	68
2.19	Photo de la découpe d'une couche mince de l'échantillon de silicone et de la	
	pastille translucide obtenue.	69
2.20	Photo du spectrophotomètre IR affinity-1 et le mode de pose de la pastille.	69
2.21	Représentation schématique du principe de La spectroscopie IR.	70
2.22	Schéma de principe de loi de Bragg.	71
2.23	Principe d'un diffractomètre de poudre	72

2.24	Détermination de la largeur à mi hauteur (β) à partir d'une courbe de	
	diffraction des rayons X	73
2.25	Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB).	74
2.26	Photo d'appareil qui capte la goutte d'eau	75
2.27	Schéma d'un microscope	76
2.28	Technique de pose de la goutte d'eau sur la silicone solide	77
3.1	Caractéristique $V(I_t)$ de la silicone	79
3.2	Caractéristique $V(I_s)$ de la silicone	80
3.3	Tension disruptive en fonction de la distance inter-électrodes de la plaque	
	propre et polluée de la silicone à $\sigma = 0.2 mS$, $\sigma = 5 mS$	81
3.4	C_x en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieillie à	0.0
05	l'état sec (propre) et humide (pollue)	82
3.5	tgo en fonction de la frequence dans le cas de la silicone vierge, vieilli à l'état	0.0
0.0	sec (propre) et humide (pollue).	83
3.6	Permittivite electrique ε_r en fonction de la frequence dans le cas de la silicone	0 F
0 7	vierge, vieillie a l'état sec (propre) et humide (pollue)	85
3.7	Indice de perte en fonction de la frequence dans le cas de la silicone vierge,	0.0
0.0	vieilli a l'état sec (propre) et humide (pollue).	86
3.8	Spectre IRTF des echantillons (vierge et vieillis) de la silicone	87
3.9	MEB des differents echantillons : (a) la silicone vierge, (b) silicone vieilli	
	a sec, (c) silicone vielli sous pollution humide et (d) la reconstitution des	0.0
0.10	traces de la decharge sur la surface de l'echantillon de silicone vieilli a sec.	89
3.10	Spectre DRX des echantillons (vierge et vieillis) de silicone	90
3.11	Spectre DRX des echantillons vierge et vieillis de silicone a $2\theta = 12^{\circ}$	91
3.12	Spectre DRA des echantilions vierge et vieillis de silicone a $2\theta = 22^{\circ}$	92
3.13	Thermo-grammes ATG de la silicone vierge, vieilli electriquement a sec et	0.4
0.1.4	sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 mS$ et $\sigma = 5 mS$	94
3.14	Thermo-grammes DTG de la silicone vierge, vieillie electriquement a sec et	0.0
0.15	sous pollution humide de conductivite $\sigma = 0.2 mS$ et $\sigma = 5 mS$	96
3.15	Thermo-grammes de l'ATD des echantillons de la silicone vierge, vieillie	07
0.14	électriquement à l'état propre et polluée (à $\sigma = 0.2 mS$ et $\sigma = 5 mS$)	97
3.16	Thermogrammes de l'ATG, DTG et ATD des échantillons de silicone, vierge	
	(a), vieillis electriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 mS$	0.0
	(b)	99

3.17	Thermogrammes de l'ATG, DTG et ATD des échantillons de silicone, vieillis	
	électriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma=5\ mS$ (a) et vieillis	
	électriquement à sec (b)	100
3.18	Résistance à la rupture mécanique $F = f(\Delta L)$ des différents échantillons	
	étudiés de la silicone solide	102
3.19	Evolutions du module d'Young des différents échantillons étudiés de la sili-	
	cone solide	104
3.20	Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vierge.	106
3.21	Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie	
	électriquement sous pollution conductrice de $\sigma = 0.2 mS$	107
3.22	Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie	
	électriquement sous pollution conductrice de $\sigma = 5 mS$	107
3.23	Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie	
	électriquement.	108

Liste des tableaux

1.1	Energie de liaison en kJ	18
1.2	La corrélation de l'IH avec l'angle de contact θ	44
2.1	Les techniques d'analyse thermique	63
3.1	Résistance transversale et résistivité transversale de la silicone vierge	79
3.2	Résistance superficielle et résistivité superficielle de la silicone vierge	80
3.3	La rigidité diélectrique longitudinale E_1 la silicone	81
3.4	Permittivité électrique et indice de perte de la silicone à $U = 100 V$ et	
	$f = 50 Hz. \dots \dots$	84
3.5	Les différentes bandes d'absorption caractéristiques de la silicone	88
3.6	Taux de cristallinité des différents échantillons analysés de Silicone. $\ . \ . \ .$	92
3.7	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 $\sigma = 0.2 mS$ et $\sigma = 5 mS$ et vieillie	
	électriquement à sec.	101
3.8	Tableau récapitulatif des Paramètres de détermination du module d'Young	
	de la silicone.	103

Introduction générale

Les équipements hauts tension des réseaux aériens de transport de l'énergie électrique sont supposés opérer de façon fiable sous des conditions environnementales spécifiques pour lesquelles ils sont prévus. En particulier, les isolateurs qui constituent un élément essentiel dans le bon fonctionnement de ces lignes. Leur rôle est d'assurer l'isolement électrique entre les parties portées à la H. T. ou entre les parties H. T. et les parties mises à la terre. Une quantité importante d'isolateurs est utilisée sur les réseaux aériens de transport de l'énergie électrique et en pratique, ces isolateurs sont employés dans différents environnements tels que tropical, arctique, côtier, atmosphère polluée, etc.

Dans la gamme des très hautes tensions, malgré le bon dimensionnement de l'isolation externe, qui est déterminé principalement par les surtensions de manœuvre, de nombreux défauts sont enregistrés sur les lignes aériennes, en raison de la pollution des isolateurs qui affecte leur fonction d'isolement, particulièrement par temps humide (rosée, brouillard, pluie fine).En effet, ces pollutions peuvent affecter considérablement les performances diélectriques des isolateurs. Une fois leur rigidité diélectrique affaiblie par ces accumulations, ces isolateurs subissent des contournements électriques pouvant entraîner des interruptions partielles, de la distribution électrique. Un contournement électrique se traduit par un court-circuit, entre la partie portée à la H. T. et la mise à la terre, créé par un arc électrique s'établissant généralement à la surface de la couche de pollution recouvrant l'isolateur. Ces défauts ont alors pour conséquence directe d'altérer la qualité de la transmission et de la distribution électrique, à cause des multiples et longues interruptions de l'alimentation en énergie électrique des consommateurs, que ces défauts aient pu engendrer.

C'est pour cette raison que ce problème représente depuis plusieurs années déjà, l'une des principales cibles dans les travaux de recherche et de développement dans le champ de la transmission et de la distribution électrique. Une solution apportée à ce fléau est le recours aux isolateurs à revêtement en silicone. L'attractivité des multiples propriétés électrique, mécanique, thermique et chimique de la silicone, par le domaine de l'électrotechnique, est liée conjointement à la bonne tenue aux contraintes climatiques couplées aux bonnes propriétés hydrophobes de ce matériau.

Cependant, le vieillissement des isolants est un problème réel qui oblige le remplacement des installations après une durée de vie n'excédant pas 30 ans. Nous intéressons dans ce travail au matériau silicone utilisé pour le revêtement des systèmes d'isolateurs, confrontée à l'agression extérieure de la pollution. Cette dernière conduit à la dégradation à plus ou moins long terme de la silicone, d'où la nécessité d'entreprendre une étude de comportement de ce matériaux vis à vis des conditions extérieurs; en particulier du vieillissement de la silicone sous pollution.

Dans le premier chapitre sera présentée une étude bibliographique retraçant l'importance et l'utilité de la haute tension à travers le monde et la place qu'occupent les polymères et la silicone, en particulier, dans ce domaine. Nous évoquerons le problème de la pollution qui affecte les performances des systèmes électriques HT et nous exposerons les outils de caractérisations physico-chimiques et les méthodes de mesures.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation du matériau silicone et du protocole expérimental des différentes techniques de diagnostic utilisées.

Les résultats de nos travaux seront exposés interprétés et discutés dans le troisième chapitre.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre 1 Revue bibliographique

1.1 Généralités sur la haute tension

1.1.1 Introduction

La ligne à haute tension est le composant principal des grands réseaux de transport d'électricité. Elle transporte l'énergie électrique de la centrale électrique au consommateur. Ces lignes sont aériennes, souterraines ou sous-marines, quoique les professionnels réservent plutôt ce terme aux liaisons aériennes.

Aujourd'hui, certaines lignes sont régulièrement exploitées à des tensions supérieures à 765 kV. De nouvelles lignes (dites "HVDC" pour "High Voltage Direct Current") à "haute tension continu" permettent de transporter le courant avec conversion d'energie moins de pertes sur de plus grandes distances, éventuellement sous l'eau [1].

Il y a trois types de tensions conventionnelles :

- Tension alternative
- Tension continue
- Tension de choc

1.1.2 Utilité de la haute tension

Question : Pourquoi utilise-t-on la haute tension pour le transport de l'énergie électrique?

Tout transfert d'énergie impose d'utiliser un système de liaisons associant une grandeur de flux et une grandeur d'effort. Pour le transfert d'énergie par l'électricité, la grandeur d'effort est la tension et la grandeur de flux est l'intensité du courant. La plus grande partie de l'énergie perdue lors de ce transfert dépend de la grandeur de flux, responsable des pertes liées au déplacement. Le choix d'utiliser des lignes à haute tension s'impose dès qu'il s'agit de transporter de l'énergie électrique sur des distances supérieures à quelques kilomètres. Le but est de réduire les chutes de tension en ligne, les pertes en ligne et, également, d'améliorer la stabilité des réseaux [1].

L'énergie électrique sort des centrales avec une tension de quelques kV (5 à 10 kV). Le transport se fait avec une haute tension (220 kV et plus) pour minimiser les pertes Joule dans la ligne et de pouvoir transiter de grandes puissances.

L'équation de fonctionnement d'un transformateur idéale est la suivante :

$$P_{entree} = P_{sortie} \Rightarrow U_1 I_1 = U_2 I_2 \Rightarrow I_2 = I_1 \frac{U_1}{U_2}$$
(1.1)



FIG. 1.1 – Transformateur élévateur.

D'après l'expression ci-dessus, l'élévation de la tension $(U_2 > U_1)$ permet de limiter les pertes en diminuant le courant et permet également de faire transiter de plus grandes puissances. Par exemple, pour évacuer l'énergie d'un groupe de 100 MVA, le courant sera de 260 A sous 220 kV mais de 4000 A sous 15 kV. Le transport de 4000 A sous 15 kVentraînerait des coûts d'équipement et surtout de pertes par effet Joule inadmissibles. Les courants de court-circuit et leurs effets seraient aussi considérablement augmentés. Or, il existe maintenant des groupes de 1300 MVA Donc on est conduit à augmenter la tension des réseaux de transport. Evidemment, il y a une limite supérieure principalement constituée par le coût des isolements.

Les réseaux de transport sont triphasés, sans conducteur de neutre. Le domaine de ce qu'on appelle Très Haute Tension va de 60 à 800 kV (entre Phases). Il existe des projets jusqu'à 1200 kV. Toutefois, L'utilisation de la haute tension a fait apparaître plusieurs problème tel que : claquage, isolation, effet couronne ; contournement des isolateurs ; pertes diélectriques [1].

1.1.3 Classification

Tensions de fonctionnement

Nous pouvons classer les lignes électriques en fonction de leur tension de fonctionnement (prise entre deux de leurs trois conducteurs) :

- Basse tension : moins de 1000 volts, utilisée pour la connexion vers un immeuble d'habitation ou de petits clients commerciaux et de l'utilitaire.
- Moyenne tension : entre 1000 volts $(1 \ kV)$ et 33 kV, utilisée pour la distribution dans les zones urbaines et rurales.
- Haute tension : entre 33 kV et 230 kV utilisée pour le transport de grandes quantités d'énergie électrique.
- Très haute tension : plus de 230 kV à 800 kV utilisée pour de longues distances, de très grandes quantités d'énergie électrique.
- Ultra haute tension : supérieure à $800 \ kV$.

1.1.4 Réseaux HT dans le monde

- USA : tension maximale de transport est 765 kV ;
- CANADA : elle est de 735 kV ;
- EUROPE DE L'OUEST : elle est de $400 \ kV$;
- JAPON : une ligne de 1000 kV a été construite ;
- Dans la plupart des pays la tension varie entre 220 et 500 kV.

1.1.5 Conclusion

La haute tension ne se réserve pas à la fonction de transport d'énergie. Nous lui trouvons de nombreuses applications, aussi bien dans le réseau (disjoncteurs, condensateurs,...), électrostatique (filtres électrostatique, xérocopie,...), domestique (four à micro-onde), physique (microscope électronique, accélérateurs de particules,...), médecine (diagnostique par rayon X, ozonothérapie,...), électronique (tube cathodique, lampe à décharge,...), etc. Les inconvénients de la haute tension, en particulier ceux liés aux pertes diélectriques semblent trouver leurs solutions dans les systèmes "HVDC" qui permettent d'une part de transporter le courant avec moins de pertes sur de plus grandes distances et part la de réduire, voir ralentir les phénomènes lié au claquage, isolation, effet couronne et contournement des isolateurs.

1.2 Généralités sur les polymères

1.2.1 Introduction

Les polymères communément appelé matières plastiques sont des composés constitué d'un assemblage de macromolécules, obtenus eux-mêmes par des liaisons covalentes d'un grand nombre d'entités, appelé monomères. Dans cette partie, nous présenterons une définition, la classification, les propriétés ainsi que les secteurs d'application des polymères.

1.2.2 Historique des polymères

Historiquement, polymère est un mot qui vient du grec "pollus" plusieurs, et "meros" partie, constitué de longues molécules appelées macro molécules. Le concept de macromolécule a été formulé au début du XX^e (20) siècle par le chimiste Allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920 la structure et les propriétés de ces molécules géantes. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent de recevoir le prix Nobel de chimie en 1953.

Cependant, le concept de macromolécule fut vérifié par les études de la structure des polymères naturels, par la diffraction aux rayons X, ainsi que par la préparation de polyamides et de polyesters par Carothers, dans les années 1930. La synthèse totale de macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'une fécondité importante, car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules. Le quart de la fin du dernier siècle a été marqué par l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des nouvelles méthodes de caractérisation telles que la diffusion des rayons X, la microscopie électronique, ce qui permit d'attribuer à Gennes un prix Nobel en 1991. Actuellement, la production annuelle mondiale des polymères a dépassé celle des métaux. Elle était d'environ 130 millions de tonnes à la fin du XX^e siècle [20].

1.2.3 Définition d'un polymère

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules, issus de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives appelées unités monomères. Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère [57].

1.2.4 Classification des polymères

Il existe autant de modes de classification des polymères. En effet, ces derniers peuvent être classifiés selon l'origine, la nature chimique, la structure des chaînes, le comportement thermique, la structure physique, le mécanisme de dégradation ainsi que le domaine d'application. Nous indiquons ci-dessous les classifications les plus courantes.

- 1- Selon leur origine : Nous pouvons les classer en trois catégories :
 - a) Les polymères naturels : sont issus des règnes végétal ou animal. On peut citer, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon,...), des protéines (laine, soie,...), le caoutchouc naturel, etc.
 - b) Les polymères artificiels : Sont obtenus par modification chimique des polymères naturels; (nitrocellulose, acétate de cellulose,...).
 - c) Les polymères synthétiques : Sont obtenus par polymérisation de molécules monomères tels que les polyesters, les polyamides, le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides [28].
- 2- Selon leur nature chimique : Nous distinguons
 - a) Les polymères minéraux : Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple (soufre, phosphore,...) soit de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes (silicates, acide polyphosphorique,...).
 - b) Les polymères organiques : C'est la classe la plus riche, ils constituent presque la totalité des polymères d'utilisation courante.
 - c) Les polymères mixtes : Ils sont doués d'une bonne résistance thermique; entre $(300 500^{\circ}C)$. Les grands représentants de cette classe sont surtout les silicones (ou polysiloxanes), de formule générale suivante [38].



FIG. 1.2 – Structure de polymère mixte.

- 3- Selon la structure des chaînes : Nous pouvons les répartir en trois types de polymères
 - a) Les polymères linéaires ou monodimensionnels : L'enchaînement des atomes constituant la macromolécule s'effectue dans une seule direction de l'espace [14]. Leurs propriétés remarquables sont la souplesse et l'élasticité, ils représentent environ 70% des polymères actuellement fabriqués dans le monde [38]. Les polymères linéaires peuvent être soit homopolymères constituant d'un seul type de monomère, soit copolymères constituant de deux ou plusieurs monomères de natures différentes [14].
 - b) Les polymères bidimensionnels ou lamellaires : Les enchaînements intraatomiques s'étendant dans deux directions de l'espace donnent naissance à des macromolécules plates [14].
 - c) Les polymères tridimensionnels : Les enchaînements atomiques se développent dans trois directions de l'espace [14].



FIG. 1.3 – Différentes structures de chaines des polymères.

- 4- Selon le comportement thermique : Nous distinguons trois grandes classes de polymères
 - a) Les thermoplastiques : Les thermoplastiques sont des matériaux qui se ramollissent par élévation de leur température, sans modification des liaisons chimiques5. Les thermoplastiques peuvent être moulés et en refroidissant conservent la forme donnée. Ils gardent d'une façon réversible leur thermoplasticité initiale. Nous citons, les polyvinyliques, polystyrène, Polyesters, polyamides [43].
 - b) Les thermodurcissables : Un polymère thermodurcissable est un polymère qui a été moulé à chaud et a été réticulé à cette température. Il ne pourra plus jamais changer d'état. Il devient résistant à la température. Les composés thermodurcissables sont infusibles et insoluble. Leur propriétés physiques et mécaniques sont fortement dépendantes des paramètres de préparation : température, pression de moulage, nature et taux de l'agent de réticulation et du catalyseur. Dans cette catégorie, nous trouvons les silicones, les polyépoxydes [15, 43].
 - c) Les élastomères : Ils sont des solides souples et gonflables formés de chaînes peu compactées et très mobiles.
- 5- Selon la structure physique : La structure physique des plastiques est surtout dépendante des liaisons intermoléculaires.
 - a) Les polymères amorphes : Dans la structure amorphe, les macromolécules sont

flexibles et disposées d'une façon aléatoire. En général, les polymères amorphes sont transparents. Des bouteilles d'eau en polytéréphtalate d'éthylène (PET). Elle est présente dans les polymères thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères.

- b) Les polymères cristallins : Dans les zones cristallines, les chaînes resteront parallèles les unes aux autres. Les facteurs favorisant l'apparition des zones cristallines sont, autre la possibilité d'interaction relativement intense entre les chaînes : la rigidité de celles-ci et la régularité de la répartition des substituant éventuels le long de la chaîne. Elle est largement présente dans les polymères thermoplastiques.
- c) Les polymères semi-cristallins : Ce type des polymères se présente lorsque la répartition des chaînes n'est pas parfaitement alignée et parallèles, ils sont constitués de cristallites enrobées de matière amorphe. Autrement dit, les polymères semi cristallins se caractérisent par la présence des deux phases cristalline et amorphe [14].

1.2.5 Propriétés des polymères

Les polymères représentent une branche importante de la chimie, car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques à double liaison C = C, par exemple), nous obtenons des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes. Les uns sont des thermoplastiques solubles ou non dans l'eau, les autres des thermodurcissables insolubles et infusibles [57].

Les polymères possèdent des caractéristiques très importantes, ils sont durs, mous ou élastiques, plus ou moins hydrophobe, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété de leurs modes d'assemblage, qui est à l'origine de cette diversité [29].

De plus, les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, l'humidité, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques. Ces facteurs extérieurs conduisent à la dégradation de matériaux qui se traduit par jaunissement et perte de leurs performances.

Cependant, selon les paramètres spécifiques aux matériaux tels que la masse molaire, le taux de ramification, la mobilité des chaînes, taux de réticulation, température de fusion, ...), les caractéristiques de résistance aux conditions d'utilisations peuvent différer d'un polymère à un autre [24].

1.2.6 Domaines d'application des polymères

Les polymères, appelés communément matières plastiques, sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, depuis des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées. En effet, les applications des polymères sont très vastes et comportent l'aérospatial, la marine, la construction, le médical ainsi que les sports [29]. Nous citons, ci-dessous, plus en détails les différents domaines d'utilisation des polymères [24].

- Vêtements et textiles : fibres textiles naturelles et synthétiques, non tissés, skaï, simili cuir;
- Maroquinerie-chaussure : skaï, simili cuir, mousses isolantes;
- Ameublement : skaï, simili cuir, colles, vernis, mousses;
- Articles ménagers : Tupperware poubelles, seaux, vaisselle;
- Sports-loisirs : cannes à pêche, coques de bateaux, piscines, bandes magnétiques, DVD;
- Emballage alimentaire (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergents, sachets et sacs, casiers, sacs poubelles);
- Transports et en particulier l'automobile (boucliers, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, réservoirs d'essence);
- Industrie électrique et électronique : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs;
- Industrie chimique : tuyauteries, cuves, revêtements;
- Bâtiment-travaux publics : peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, géotextiles;
- Agriculture : irrigation, arrosage, serres, bâches;
- Hygiène : verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier (seringues, poches, tubes pour transfusion).

1.2.7 Conclusion

De par leur diversité et leurs excellentes propriétés, les polymères ont trouvé une place dans différents domaines d'applications. Ils sont omniprésents, au point d'envahir notre vie quotidienne dans nos diverses activités. Les polymères doivent cet essor à leurs bonnes propriétés physico-chimiques ainsi que leurs propriétés mécaniques. Certains sont plus prisés, à l'exemple de la silicone qui a conquis le monde du génie électrique par son caractère hydrophobe.

1.3 Généralités sur la silicone

1.3.1 Introduction

Les polymères de Silicone sont une classe de composés diverses qui couvre, de liquides de silicone traditionnels, des liquides de faible viscosité, à élastomères caoutchouteux, aux résines. Le terme silicone désigne les dérivés du polydiméthylsiloxane et les compositions dont ils sont les constituants principaux. La silicone est un polymère très utilisées dans le domaine de l'électrotechnique et plus particulièrement dans l'isolation électrique. Dans ce chapitre, nous présenterons une généralité sur les silicones, leur structure, ainsi que leurs propriétés et les principales applications.

1.3.2 Historique

En 1824, le Suédois Berzelius établit la structure de la silice en isolant pour la première fois le silicium. Après une série de réaction chimique réalisée par de nombreux chercheurs scientifiques, il a été obtenu, le premier composé organique de silicium en 1863, c'est le tétraméthylsilane ($Si(C_2H_5)_4$). Cependant, Kipping a été le premier à préparer divers silanes en utilisant les bases de la chimie organosilicique pour donner des grosses molécules de composés silanes. En 1901, Kipping a donné le nom silicone pour décrire des composés constitués d'un enchaînement de motifs silicium-oxygène et de groupes latéraux organiques liés à l'atome de silicium. En 1940, les silicones sont devenues des produits du commerce important en raison de la stabilité thermique et de la haute résistance électrique de ses résines de silicone [19].

1.3.3 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, la formule générale des silicones est donnée sur la figure 1.4 [5].



FIG. 1.4 – Formules générales des silicones.

Ces polymères sont distingués des polymères organiques par la présence dans leur molécule, en plus de la liaison silicium-carbone, de la liaison silicium-oxygène. Cette dernière est à l'origine de leur nom : silicones [5].

Le nom silicone fut rapidement adopté par l'industrie et réfère généralement à des polymères où les substituants le long de la chaîne sont des groupements méthyles. L'exemple le plus commun est le polydiméthylsiloxane (voir Figure 1.5). Ce polymère fait partie de la famille des silicones linéaires que nous distinguerons ensuite des silicones réticulés [10, 11, 21].



FIG. 1.5 – Polydiméthylsiloxane (PDMS).

Une nomenclature spécifique des silicones permet de faciliter leur description. Chaque atome de silicium est décrit en fonction du nombre d'atome d'oxygène qui l'entoure. Il y a ainsi quatre types de motifs siloxanes : M (monofonctionnel), D (difonctionnel), T (trifonctionnel), et Q (quadrifonctionnel) (voir Figure 1.6).



FIG. 1.6 – Nomenclature des silicones.

1.3.4 Principales familles des silicones

1- Silicones linéaires : Les silicones linéaires sont synthétisées à partir de sable : tout d'abord, le silicium est obtenu par réduction de la silice à haute température. Il est ensuite transformé en dichlorodiméthylsilane par réaction avec du chlorure de méthyle (synthèse de Müller-Rochow). Le dichlorodiméthylsilane est ensuite hydrolysé en diméthylsilanol qui se condense spontanément pour former un mélange composé majoritairement d'oligomères linéaires et d'oligomères cycliques (Figure 1.7) [21, 43]. Les silicones linéaires se présentent sous la forme d'huiles dont la viscosité augmente avec le degré de polymérisation.



FIG. 1.7 – Etapes de synthèses d'oligosiloxanes linéaires et cycliques à partir de la silice.

Les polymères sont ensuite obtenus soit par polycondensation des oligomères linéaires en présence de catalyseur acide ou basique (Figure 1.8), soit par ouverture de cycle de type D4 amorcée par voie anionique ou cationique (voir Figure 1.9) [21].



FIG. 1.8 – Polycondensation d'oligomères linéaire.



FIG. 1.10 – Exemple d'une silicone réticulée.



FIG. 1.9 – Ouverture de cycle du D4 par un amorceur anionique.

2- Silicones réticulés : Les silicones réticulées sont facilement obtenus par réaction entre chaînes linéaires fonctionnalisées. Les trois principales voies de réticulation sont la polyaddition, la polymérisation par voie radicalaire et la polycondensation [10, 21, 41].

En effet, les polymères de silicone peuvent être facilement transformés en un réseau tridimensionnel et un élastomère par une réaction de réticulation, ce qui permet la

formation de liaisons chimiques entre les chaînes adjacentes [19]. En outre, en fonction du degré de réticulation, c'est à dire suivant la distance entre nœuds reliant les chaînes entre elles, les silicones se présentent sous forme d'élastomère ou résine.

- Les élastomères sont des produits faiblement réticulés. Ils se caractérisent par une stabilité de forme et une élasticité permettant un retour à des dimensions voisines de celles de la pièce initiale après déformation sous contrainte.
- Les résines sont des produits présentant un haut degré de réticulation apportant une forte rigidité. Le schéma ci-dessous regroupe les différents types des silicones.



FIG. 1.11 – Les différents types de silicones et leurs applications [12].

1.3.5 Propriétés des silicones

Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l'oxygène Si-O-Si pour former le squelette des macromolécules sont exceptionnellement stables. En effet, l'énergie de liaison Si-O de 460kJ/mol est beaucoup plus forte que les liaisons à base de carbone (Tableau 1.1). Ce qui confère aux silicones des propriétés physiques et chimiques uniques par rapport aux polymères organiques [5]. Ces fortes liaisons covalentes donnent aux polysiloxanes des propriétés de résistance à haute température, de fortes tenues aux rayons UV, IR et à de nombreuses agressions extérieures, combinées à un remarquable pouvoir d'étalement. Leur point faible réside dans leurs propriétés mécaniques moins bonnes que celles des polymères organiques [40].

Si-O	C-C	Si-C	C-O	C-H
460	353	318	357	413

TAB. 1.1 – Energie de liaison en kJ

D'autre part, les chaînes silicones sont très flexibles et mobiles en raison de l'angle de valence Si-O-Si très ouvert (140° contre 111° pour l'angle C-O-C), et d'une distance interatomique Si-O élevée (1.64 Â). Ceci conduit à une énergie de rotation autour de la liaison Si-O pratiquement nulle et un faible encombrement stérique. En conséquence, les silicones possèdent des températures de fusion ($T_f = -50^{\circ}C$) et de transition vitreuse ($T_g = -120^{\circ}C$) très basses qui permettent leur utilisation sur une large gamme de température. Les silicones se distinguent également par d'autres caractéristiques [13], telles que :

- Bonne stabilité thermique (de $80 a + 250^{\circ}C$);
- Bonne stabilité chimique et tenue au vieillissement naturel;
- Isolation électrique;
- Propriétés modulables d'anti-adhérence ou d'adhésion (faible tension de surface);
- Très grande innocuité;
- Bonne tenue au feu sans dégagement de fumées toxiques;
- Allongement à la rupture élevé (200 1000%);
- Faible résistance au déchirement ;
- Perméabilité élevée aux gaz et à la vapeur d'eau et la transparence.

1.3.6 Secteurs d'applications des silicones

La combinaison de propriétés spécifiques et l'existence de silicones sous forme d'huile, d'élastomère ou de résine, permettent leurs utilisations dans des domaines d'application très vastes, tels que l'industrie, outillage, médical, aéronautique, électronique, art/ décoration, bâtiment, mécanique. En effet, les huiles silicones sont par exemple utilisées en tant que lubrifiant, ou fluide de stérilisation. Elles sont également ajoutées dans les produits d'entretien et dans les produits cosmétiques. Les élastomères servent à réaliser des pièces telles que les cathéters, ou des moulages en odontologie. Ils sont également utilisés pour assurer des fonctions d'étanchéité (joint, mastic), d'assemblage mécanique (colle, adhésif) ou encore comme isolant électrique et plus spécifiquement dans le domaine aérospatial [50]. Les silicones sont également utilisés en tant que liant de peintures, vernis, joint, ou encore adhésif.

1.3.7 Conclusion

Les silicones sont devenues depuis un demi-siècle essentielles dans de multiples applications. Leurs performances exceptionnelles et variables, découlent directement des caractéristiques physico-chimiques uniques de leur structure moléculaire semi-organique. En effet, leurs propriétés de transparence, leur bonne résistance aux UV et à l'oxydation, et leur stabilité thermique sur une large gamme de température en font un matériau de choix pour une utilisation en tant que revêtement de contrôle thermique et électrique à l'exemple des isolatrices hautes tensions.

1.4 Généralités sur les isolateurs haute tension et la pollution

1.4.1 Introduction

Les lignes aériennes et les postes des réseaux de transport d'énergie électrique sont exposés à diverses contraintes. Parmi celles-ci, la pollution qui touche en particulier les systèmes d'isolateurs, qui constitue l'un des facteurs de première importance dans la qualité et la fiabilité du transport d'énergie. En effet par temps de pluie ou de brouillard, les dépôts polluants se fixant sur les surfaces isolantes réduisent considérablement la résistivité superficielle et le contournement peut alors survenir. L'humidification des couches polluantes facilite en fait, la circulation d'un courant de fuite sur les surfaces isolantes provoquant des échauffements locaux et par la suite l'assèchement de la couche de pollution [50]. Ainsi, la répartition du potentiel est modifiée d'une façon significative et des arcs partiels peuvent apparaître. Ces derniers peuvent évoluer jusqu'au contournement total de l'isolateur. Les conséquences du contournement vont de la détérioration de la surface de l'isolateur, à la mise hors service de l'équipement haute tension. Ainsi, une des caractéristiques principale d'un isolateur haute tension sera donc sa tenue au contournement en fonction de l'environnement dans lequel il est utilisé [53].

1.4.2 Isolateurs

Les isolateurs sont des éléments essentiels dans la conception des ouvrages haute tension. Leur principal rôle est d'assurer l'isolement électrique entre les parties sous tension et celles mise à la terre [54]. De plus il est nécessaire que le choix du type d'isolateur, les contrôles de réception, la surveillance en exploitation doivent être faits avec un maximum de soin.

1.4.3 Définitions

- 1- Isolateur : L'isolateur est constitué principalement d'un matériau isolant solide qui présente une très grande résistance au passage du courant et dont la conductibilité est pratiquement nulle [23]. Il est utilisé pour isoler les conducteurs ou les pièces sous tension afin d'empêcher les courtes circulations, les pertes de courant et les charges d'électrocution.
- 2- Contournement : Le contournement est dû au déplacement des charges libres accélérées par le champ électrique appliqué [52]. Il se manifeste par un arc électrique dans l'air environnant entre deux pièces conductrices. L'endommagement est superficiel à cause de l'énergie thermique dégagée par l'arc.
- 3- Ligne de fuite : La ligne de fuite (L_f) est la distance la plus courte le long de la surface d'un isolateur entre les deux électrodes [18, 52].
- 4- Ligne de contournement : La ligne de contournement (L) est la distance la plus courte dans un gaz entre les électrodes [18].

1.4.4 Principaux types d'isolateurs

Nous pouvons distinguer deux principaux types d'isolateurs : les isolateurs rigides et les éléments de chaîne.

1- Isolateur rigide : Un isolateur rigide (Figure 1.12) est relié au support par une ferrure fixe. Cet isolateur est principalement soumis à des efforts de flexion et de compression, lorsqu'il est placé en position verticale [53, 54]. Il peut, dans certains cas, être placé horizontalement, voire oblique. Ce type d'isolateurs est utilisé pour les lignes aériennes qui ne dépassent pas le niveau de tension de 60 kV.



FIG. 1.12 – Vue en coupe d'un isolateur rigide en verre.

- 2- Isolateurs suspendus ou éléments de chaîne : Ils sont constitués par le matériau isolant et d'une pièce métallique qui sert à réaliser la liaison entre deux isolateurs et à donner une certaine flexibilité à la chaîne d'isolateurs. La chaîne d'isolateurs est montée sur le pylône en suspension soit verticalement (chaîne d'alignement), soit d'une façon horizontale (chaîne d'ancrage) [23, 54]. Il existe deux types principaux d'éléments de chaîne : les isolateurs à capot et tige, et les isolateurs à long fût.
 - a) Isolateurs à capot et tige : Chaque élément est constitué d'un capot, d'une partie isolante en forme de jupe et d'une tige. La coupe d'un tel isolateur est schématisée sur la (Figure 1.13) [53]. La forme de la tête est dessinée de sorte que les efforts de traction appliqués à l'isolateur se transforment, autant que possible, en compression des diélectriques sur lesquels apparaissent, toutefois, inévitablement certaines contraintes de cisaillement [32, 54].



FIG. 1.13 – Isolateurs à capot et tige.

b) Isolateurs à long fût : L'isolateur à long fût (Figure 1.14) est constitué d'un bâton cylindrique en céramique, en porcelaine ou en matériaux synthétiques muni d'ailettes, à chaque extrémité duquel est fixée une pièce métallique de liaison. Ils sont utilisés pour les lignes haute tension [9, 32]. Leur avantage est d'être plus léger que les isolateurs à capot et tige avec un inconvénient de fragilité aux chocs mécaniques.



FIG. 1.14 – Isolateurs à long fût en céramique.

Toutefois, l'isolateur à long fût en matériaux synthétiques présente un intérêt principal qu'est sa meilleure tenue à la pollution, leur faible encombrement, leur résistance au vandalisme et leur légèreté, en particulier lorsque nous les compare aux chaînes d'isolateurs pour les lignes de tension électrique élevée [9]. De part leur constitution, ces isolateurs sont appelés composites. Ils sont constitués de trois parties ayant des rôles différents (voir Figure 1.15) :

- Un noyau en fibre de verre, imprégnées de résine, capable d'assurer l'isolement et de supporter les efforts mécaniques générés par les conducteurs;
- Un revêtement en silicone ou en élastomère en EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère), vulcanisés à chaud qui donne le profil et la ligne de fuite tout en protégeant le noyau contre toute attaque des agents extérieurs en assurant l'étanchéité au raccordement avec les pièces métalliques d'extrémités. Son profil à ailettes alternées permet d'accroître la tenue sous pollution;
- Des pièces métalliques, en fonte malléable ou acier forgé galvanisé à chaud, sont nécessaires au montage de l'isolateur et à la transmission des efforts mécaniques [30, 45].



FIG. 1.15 – Isolateur composite.

1.4.5 Matériaux isolants utilisés pour la fabrication des isolateurs

Nous trouvons plusieurs isolants solides qui peuvent être utilisés pour la fabrication des isolateurs de haute tension comme le verre, la céramique et la porcelaine. Mais durant ces dernières années, la porcelaine est de plus en plus abandonnée à cause de deux inconvénients principaux qui sont : le poids lourd des isolateurs et la difficulté de détection des amorçages. Ces dernières années on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation des isolateurs en matériaux polymères.

- 1- La céramique : Connues pour leurs performances [9] les céramiques sont développées et fabriquées depuis longtemps déjà. En présence de contraintes mécaniques très importantes, des isolateurs en céramiques à grains très fins sont utilisés. Les céramiques sont souvent retrouvées au niveau des postes : isolateurs supports, couverture isolante des sectionneurs, des disjoncteurs, des transformateurs de potentiel, des bornes de traversées des transformateurs de puissance, etc.
- 2- Le verre : En plus d'avoir de bonnes performances électriques, mécaniques et thermique, le verre présente l'avantage d'être transparent, ce qui facilite la détection de défaut. Son bas prix a encouragé l'utilisation des isolateurs en verre en Algérie, aussi bien dans les lignes de transport d'énergie électrique de moyenne tension que de haute tension [30, 54]. Nous trouvons deux types de verre pour la fabrication des isolateurs : le verre trempé et le verre recuit [22].
- 3- les matériaux synthétiques : Les isolateurs en matériaux synthétiques sont composés d'un centre en fibres de verre imprégnées d'une résine et d'un revêtement à ailettes de type élastomère. Leur avantage réside dans leur légèreté et leur grande résistance mécanique [7, 22, 54]. Ils ont de bonnes propriétés hydrophobes et peuvent être utilisés dans des conditions de pollution très sévères. L'inconvénient de ces isolateurs est le vieillissement sous l'effet des différentes contraintes auxquelles ils sont soumis (électriques, mécaniques, atmosphériques, etc).
- 4- Choix des isolateurs : Les isolateurs entrent, pour un pourcentage très modeste de l'ordre de 7%, dans le prix d'une ligne aérienne moyenne tension. Cependant, ils sont un élément essentiel dont dépendent la sécurité d'exploitation, la qualité et la continuité de service [9, 53]. Les isolateurs les mieux adaptés à un environnement donné sont ceux qui retiennent le taux de dépôts polluants le moins élevé, c'est-àdire ceux qui possèdent les meilleures propriétés d'auto-nettoyage. L'apparition d'une nouvelle usine à proximité d'un poste, la construction d'un ouvrage routier voisin, ou un événement météorologique exceptionnel peuvent changer la sévérité de pollution d'un site, ce qui peut provoquer des incidents qui influent directement sur l'isolation, pour cela il faut prévoir une protection pour les installations existantes contre les nouvelles sources de pollution [47].

1.4.6 Pollution des isolateurs

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 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.

- 1- **Sources de pollution :** Nous pouvons classer les différentes sources de pollution en trois catégories [30, 33] :
 - Pollution naturelle (marine, désertique,...);
 - Pollution industrielle;
 - Pollution mixte.
 - a) **Pollution naturelle :** Cette pollution peut être marine, désertique ou autre, provenant des dépôts de poussières véhiculés par les vents.
 - Pollution marine : Dans les installations en bordure de mer, les embruns portés par le vent déposent progressivement sur les isolateurs une couche de sel qui, à plus ou moins longue échéance, recouvre toute la surface de l'isolateur y compris les parties les mieux protégées. Cette couche de sel, humidifiée par les embruns eux même, ou par un brouillard ou simplement par condensation, devient conductrice. Un courant de fuite s'établit alors à travers la couche superficielle et des arcs électriques peuvent prendre naissance dans certaines conditions, et se développer jusqu'à provoquer le contournement total de l'isolateur [8, 54].
 - Pollution désertique : Dans les régions désertiques, les fréquentes tempêtes de sables déposent progressivement sur les surfaces des isolateurs une couche de pollution contenant des sels. Une fois humidifiée, cette couche devient beaucoup plus conductrice. Un courant de fuite apparaît brusquement accompagné d'arcs partiels, dont la propagation à la surface de l'isolateur peut aussi conduire à un contournement total de l'isolateur [8, 49].

La pluie est un phénomène naturel propice à l'humidification des isolateurs par excellence. Lorsqu'elle est intense, elle est susceptible de provoquer la désagrégation des dépôts solides. Cependant, cette auto lavage, favorable à l'amélioration des qualités diélectriques des isolateurs, est contrariée par le phénomène de ruissellement. En présence d'une pluie violente, un film continu d'eau peut s'établir d'une extrémité à l'autre de la chaîne ou de colonne isolante [8, 53, 54]. Comme l'eau n'est jamais parfaitement isolante, ce phénomène peut entraîner le contournement de la chaîne d'isolateur, c'est le contournement sous pluie.

b) **Pollution industrielle :** Ce type de pollution est fréquent dans les zones industrielles surtout à proximité des usines, entreprises de production éjectant des
fumées (raffinerie, cimenterie, ...).

Par ailleurs les gaz d'échappements (centrale thermiques) et les engrais utilisés en agriculture contribuent aussi aux dépôts observés à la surface des isolateurs [33, 49]. En présence d'une humidité intense, le sel contenu dans ces polluants abaisse considérablement la résistivité superficielle des isolateurs et le contournement peut parfois avoir lieu [2].

- c) Pollution mixte : Ce type de pollution résulte de la combinaison entre deux ou plusieurs pollutions précitées, comme exemple les pollutions marine et industrielle lorsque les installations électriques sont situées en bord de mer [8, 33].
- 2- Degré de pollution : C'est la valeur qui caractérise la pollution telle que la salinité, la conductivité de la couche et la densité de dépôt de sel [4, 9].

1.4.7 Techniques de lutte contre la pollution

L'augmentation du degré de pollution représente un risque immense pour les installations électriques [53]. Pour cela plusieurs techniques de lutte contre la pollution sont utilisées.

- 1- Allongement de la ligne de fuite : Cette méthode permet d'adapter le dimensionnement aux nouvelles conditions de pollution. Deux techniques sont utilisées :
 - Le changement de type d'isolateur (pour rallonger la ligne de fuite) : c'est une technique très coûteuse et souvent impossible à réaliser en poste de haute tension.
 - L'utilisation de prolongateur de ligne de fuite en matériaux polymères, qui sont collés sur la surface des isolateurs existants [25].
- 2- Isolateurs plats : Les isolateurs sans nervures ont la propriété d'accumuler moins de pollution que les isolateurs traditionnels et s'autonettoient sous l'effet du vent [7, 17].
- 3- Graissage périodique : Par mesure économique, seule les isolateurs de postes sont concernés [53]. Nous utilisons des graisses silicones. Grâce à ses propriétés hydrophobes, la graisse protège temporairement les isolateurs.
- 4- **Revêtement silicone :** Cette méthode consiste à appliquer, par pulvérisation ou au pinceau [17], un caoutchouc silicone qui se vulcanise à température ambiante à la surface des isolateurs. Ce revêtement protège les isolateurs et améliore leurs tenues sous pollution.
- 5- Les isolateurs composites : Ils ont de bonnes propriétés hydrophobes et peuvent être utilisés dans des conditions de pollution très sévères [33]. Cependant, ces isolateurs, revêtus d'un polymère voient leurs caractéristiques changer au cours du temps;

ils peuvent vieillir sous l'effet des différentes contraintes (électriques et climatiques) auxquelles ils sont soumis en service.

6- Nettoyage des isolateurs : Le nettoyage manuel et le lavage périodique hors tension sont fréquemment utilisés à travers le monde [39]. Néanmoins, l'application de ces méthodes pose des problèmes majeurs à cause des interruptions de service, parfois assez longues. Pour éviter ces coupures, un lavage sous tension des isolateurs est réalisé à l'aide d'installations fixes ou mobiles. Dans les deux cas, il est effectué selon des règles strictes concernant la qualité de l'eau du lavage, le processus du lavage et les distances de sécurité, et ce afin d'éliminer tout risque de contournement pendant le lavage [7, 49].

1.4.8 Influences des facteurs climatiques sur les isolants pollués

Parmi les facteurs climatiques et météorologiques essentiels nous distinguons [17] :

- 1- Le vent : Il constitue l'agent qui assure le transport des poussières et des sels marins, ainsi que la distribution des dépôts polluants formés sur les surfaces des isolateurs. D'autre part, il peut être considérer comme un agent d'auto nettoyage dans le cas ou sa vitesse est grande.
- 2- La température : Pour les surfaces polluées, les hautes températures ont une influence positive, car elles sèchent les dépôts et augmentent leur résistivité. Cependant, la différence de température entre le jour et la nuit peut provoquer le phénomène de condensation et l'humidification de la couche de pollution.
- 3- L'humidité : Elle agit négativement sur la surface contaminée des isolateurs car elle engendre l'augmentation de la conductivité de la couche de pollution, surtout pendant les premières heures du matin, notamment pendant les périodes sèches.
- 4- La pluie : Les fines pluies humidifient les surfaces polluées, donc favorisent l'adhérence de pollution, ce qui augmente le risque de contournement. Cependant, les fortes pluies permettent le nettoyage des surfaces polluées.

1.4.9 Conclusion

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) ainsi que de la répartition de la couche de pollution sur la surface isolante. La connaissance de ce degré de pollution est par conséquent, une condition préalable et indispensable pour apprécier le niveau de l'isolement des ouvrages installés sur site, en vue de dimensionner convenablement l'isolation.

1.5 Les outils de caractérisations physico-chimiques et méthodes de mesures

1.5.1 Introduction

Il existe une très grande variété d'outils physico-chimiques permettant de suivre l'évolution du vieillissement des matériaux polymères isolants électriques. Ces outils peuvent être utilisés simultanément au vieillissement des matériaux. Contrairement aux outils électriques, leur mise en œuvre pour un suivi simultané au vieillissement n'est pas assez simple, car ce sont pour la plupart des équipements de laboratoire et sont de taille importante.

1.5.2 Caractérisations physiques

1- **Rigidité électrique :** Nous appelons rigidité électrique d'un isolant la tension qui provoque la perforation d'un centimètre d'épaisseur de l'isolant.

La rigidité électrique 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 électrique 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, nous distinguons :

a) Mesure de la rigidité électrique [3, 16] : L'essai de rigidité électrique est destiné à éprouver les éléments isolants des composants et des différents sousensembles constituant un équipement électrique, et à vérifier que les lignes de fuite entre points et entre points et la masse sont convenablement dimensionnées suivant la technologie employée.

L'essai de rigidité électrique 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.

• Rigidité longitudinale : La rigidité électrique longitudinale d'un matériau isolant est obtenue entre deux conducteurs plans (électrodes planes) situés sur une même surface de cet isolant. La rigidité électrique 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 (1.2).

$$E_1 = \frac{U_{contournemnt}}{d} \tag{1.2}$$

La Figure 1.16 illustre le schéma de principe de la mesure de la tension de contournement d'une surface isolante.



FIG. 1.16 – circuit de mesure de la tension de contournement d'une surface isolante.

• Rigidité transversale : 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 (1.3)

$$E_t = \frac{U_{perforation}}{d} \tag{1.3}$$

La (Figure 1.17) illustre le schéma de principe de la mesure de la tension de perforation de l'isolant.



FIG. 1.17 – Circuit de mesure de la tension de claquage d'un matériau isolant.

2- Facteur de perte, Capacité et Permittivité :

Mesure du facteur de pertes tgδ par la méthode du pont de Schering
 [26, 36, 44, 46] : Le pont de SCHERING (Figure 1.18) 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. 1.18 – Schéma de principe du pont de Schering.

▷ Impédance de branche : L'impédance de l'objet d'essais

$$Z_x = R_x + \frac{1}{JWC_x} \tag{1.4}$$

$$Z_x = \frac{1}{JWC_x}(1+jtg_x) \tag{1.5}$$

Avec :

$$tg\delta_x = W.R_x.C_x \tag{1.6}$$

$$Z_N = \frac{1}{JC_N W} \tag{1.7}$$

 \mathbb{Z}_N : Impédance de la capacité étalon de facteur de perte faible.

$$Z_3 = R_3 \tag{1.8}$$

$$Z_4 = \frac{R_4.(\frac{1}{JWCU})}{R_4 + \frac{1}{JWC_4}}$$
(1.9)

A l'équilibre : $I_G = 0$ D'où

$$Z_x Z_4 = Z_N Z_3 \tag{1.10}$$

En remplaçant les expressions des impédances et en égalant les parties réelles et imaginaires, nous trouvons :

$$C_x = \frac{R_4}{R_3} \cdot C_N \tag{1.11}$$

$$tg\delta_x = W.R_x.C_x = \frac{W.R_3.C_x.C_4}{C_N}$$
 (1.12)

$$tg\delta = W.R_4.C_4 \tag{1.13}$$

 \triangleright Mesure de la constante diélectrique ε_r

$$C_x = \varepsilon_r.C_0 \Rightarrow \varepsilon_r = \frac{C_x}{C_0}$$
 (1.14)

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{S}{a} \tag{1.15}$$

D'où

$$\varepsilon_r = \frac{R_4}{R_3} \cdot C_N \cdot \frac{a}{\varepsilon_0 \cdot S} \tag{1.16}$$

• Le pont à transformateur différentiel [37] : La capacité C_x et C_N sont placés dans la branche H.T. La branche basse tension est remplacée par les bobinages W_1 et W_2 du transformateur, le troisième bobinage du transformateur est connecté à l'indicateur zéro.

Le pont est en équilibre si

$$C_x = \frac{W_1}{W_2} \cdot C_N \tag{1.17}$$

Le nombre de spire du et fixé à 4 positions de sorte que le rapport à choisir soit de 0.1; 1; 10 ou 100. Le bobinage W_2 donne des positions de réglage variables.



FIG. 1.19 – 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 : $tg\delta = W.C.R$. Le réglage de C et Rdonne 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. 1.20 – Exemple de réglage du pont de Schering à transformateur différentiel.

3- Résistance et Résistivité :

a) 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. 1.21 – Schéma de mesure de la résistance transversale.

b) Mesure de la résistivité transversale [3] : 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 :

$$\rho_t = S_t \cdot \frac{R_t}{d} \tag{1.18}$$

Où

$$S_t = \frac{\pi D_0^2}{4} \tag{1.19}$$

$$D_0 = \frac{D_1 + D_2}{2} \tag{1.20}$$

c) 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. 1.22 – Schéma de mesure de la résistance superficielle.

d) Mesure de la résistivité superficielle [3] : 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 :

$$\rho_s = \frac{P.R_s}{q} \tag{1.21}$$

$$P = \pi.D_0 \tag{1.22}$$

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

$$D_0 = \frac{D_1 + D_2}{2} \ et \ g = \frac{D_1 - D_2}{2} \tag{1.23}$$

1.5.3 La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique expérimentale permettant l'identification de matériaux par la nature des fonctions chimiques qui les constituent. Son principe repose sur l'interaction entre une source polychromatique, émettant des photons dont la longueur d'onde se situe dans le domaine de l'infrarouge (*i.e.* entre 2.5 et 25 μm), et le matériau permettant la détection des différents modes (ou fréquence) de vibration des liaisons ou groupements chimiques présentes dans le matériau [35, 47, 51, 55].

1.5.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy en anglais (SEM) est une technique de microscopie électronique permettant de caractériser la morphologie d'un échantillons, en produisant des images en haute résolution de la surface de celle-ci en utilisant le principe des interactions électrons-matière. De plus, le MEB se trouve généralement associée à d'autres équipements, entre autres, la microanalyse X (EDX), analyse élémentaire locale [27].

Le principe de MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

En effet, l'appareil MEB présente un fil de tungstène qui va chauffer et émettre ainsi des électrons. Ces électrons vont être accélérés de par l'application d'une différence de potentiel. Ensuite, une bobine constituée de fils de cuivre va condenser le faisceau. Enfin, une seconde bobine de balayage va permettre de défléchir le faisceau et de voir une image plus grande que la surface éclairée par le seul faisceau car celui-ci balaye la surface de l'échantillon. La figure 1.23 illustre le schéma de principe de fonctionnement de MEB.

L'interaction électrons-matière va entraîner l'émission de photons X et d'électrons. Ces électrons sont de trois types : les rétrodiffusés, les secondaires et d'Auger. Les électrons secondaires sont issus d'une interaction entre les électrons émis avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon. Ils sont caractérisés par une énergie faible (interaction inélastique) ; c'est pourquoi, les électrons secondaires émis par les couches profondes ne pourront sortir de l'échantillon. Ces électrons vont donc permettre d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon.

Tandis que les électrons rétrodiffusés sont des électrons qui sont entrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Il y a interaction élastique, la perte d'énergie est faible. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique (Z) des atomes de l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaitront plus brillantes que d'autres (contraste de phase). En ce qui concerne les électrons d'Auger, le MEB ne les exploite pas. Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.



FIG. 1.23 – Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

1.5.5 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour la caractérisation des réseaux cristallins et de façon générale, l'analyse quantitative de la cristallinité. En effet, cette méthode s'applique aux matières présentant les caractéristiques de l'état cristallin : un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs (roches, cristaux, minéraux, argiles...). La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres, polymères...) des produits cristallisés [20].

1.5.6 Analyses thermiques

1- Analyses thermogravimétriques et thermique différentielle (ATG/ATD) : Cette analyse est basée sur l'étude de la perte de masse sous l'effet d'une sollicitation thermique. Cet appareil qui se compose d'une balance et d'un système de chauffe sous gaz inerte permet de mesurer l'évaporation des divers produits et la dégradation du matériau à haute température. Facile d'utilisation, il faut tout de même prendre en compte les gammes de températures utilisées (vitesse de chauffe, durée...), et bien différencier les évaporations de solvants d'une dégradation structurelle [42].

Les analyses ATG/ATD permettent de déterminer les températures de dégradation thermique (la température initiale de décomposition (T_i) , la température de dégradation maximale (T_m) et la température finale de décomposition (T_f)) des échantillons de polymères, ce qui permettra de voir l'impact de la température sur la stabilité thermique du matériau étudié. Ces analyses thermiques sont réalisées sous atmosphère contrôlée inerte et dans une gamme de température allant de 20 à 1600°C programmée à 90°C/mn [48].

2- Analyse calorimétrique différentielle (DSC) : La DSC repose sur une mesure directe des effets thermiques (flux de chaleur) associés aux changements d'état d'un matériau et/ou de sa dégradation. Elle permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) , les températures et les enthalpies de fusion et de cristallisation des matériaux polymères. L'analyse des échantillons se fait sous une atmosphère d'azote entre $25^{\circ}C$ et $200^{\circ}C$ avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}C/min$. La masse des échantillons est d'environ 14 mg. Les températures de transition vitreuse et de fusion sont déterminées à partir des thermogrammes au maximum des pics endothermiques.

1.5.7 Hydrophobicité

1- Définition : 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 (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface. L'angle de contact d'une goutte est indépendant de la taille de cette goutte. T. Young a montré en 1805 [3]. Que cet angle est fixé par l'équilibre de trois tensions de surface (comme indiqué sur la figure 1.24).



FIG. 1.24 – Gouttelette d'eau déposée une surface solide.

 θ est l'angle de contact caractérisant le caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface solide. La figure 1.25 illustre le comportement d'une gouttelette d'eau sur une surface hydrophile et hydrophobe.

- si $\theta \leq 90^{\circ}$ la surface est hydrophile,
- si $\theta > 90^{\circ}$ le surface est hydrophobe.

Des travaux ont montré que l'angle de contact d'une gouttelette d'eau sur une surface d'élastomère silicone peut varier entre 95° et 105° suivant la taille de la gouttelette.



FIG. 1.25 – Comportement d'une gouttelette d'eau sur une surface isolante [59].

Les silicones se distinguent par un très haut pouvoir imperméabilisant par rapport aux autres matériaux, et ce à long terme, appelé hydrophobicité; l'eau ne pénètre pas dans les pièces d'isolation en élastomères silicones, mais perle à la surface, même au bout de nombreuses années. Cette propriété minimise les courants de cheminement et évite les décharges dues au contournement électrique, même si la surface est fortement polluée, car les propriétés hydrophobes sont transmises à la couche de dépôts polluants.



FIG. 1.26 – hydrophobicité d'une silicone.

Quand une décharge survient, elle occasionne un comportement hydrophile, mais du fait de leurs faible poids et de leur flexibilité, les élastomères silicones retrouvent parfaitement leurs caractères hydrophobes.

L'angle de contact peut-être obtenu de plusieurs manières :

• Par l'équation d'Young lorsque les valeurs de tensions inter-faciales sont connues [3].

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}} \tag{1.24}$$

• En utilisant des paramètres géométriques, nous pouvons également déterminer l'angle de contact (Figure 1.27). Le modèle est donné par la relation (1.25) [56].

$$\theta = 90^{\circ} - tan^{-1} \left(\frac{r-b}{\sqrt{2rb-b^2}}\right)$$
(1.25)



b : est la hauteur de la gouttelette
et
r : le rayon de la gouttelette.

FIG. 1.27 – Modèle théorique de calcul de l'angle de contact [56].

2- Appareillage : L'appareil de mesure est montré sur la figure 1.28



FIG. 1.28 – L'appareil de mesure.

En pratique, une goutte de liquide, en général de l'eau ultra-pure, est déposée à l'aide



d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser.

FIG. 1.29 – Schéma de principe de l'appareil de mesure de la goutte d'eau.

La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Le logiciel WINGOUTTE permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. Le logiciel WINGOUTTE utilise les méthodes d'interpolation par polynôme ou par arcs de cercles pour déterminer l'angle de contact. A l'issue des mesures, le logiciel WINCALC calcule les différentes composantes associées aux modèles de GOOD VAN OSS et OWENS WENDT [58] pour les mesures utilisant deux à trois liquides différents. Un système motorisé permet de faire des mesures d'angles à l'avancée et au retrait de la goutte, l'aiguille de la seringue étant alors maintenue dans la goutte. Une enceinte en plexiglas permet d'isoler le système goutte-échantillon de l'air et des contaminations extérieures.

Afin d'effectuer des mesures d'angle de contact entre une goutte d'air et un solide, nous disposons d'un porte-échantillon inversé, adapté au positionnement de l'échantillon dans un liquide, la surface à déterminer étant tournée vers le bas. Dans ce cas, nous utilisons une seringue à aiguille recourbée adaptée à la dépose d'une goutte d'eau. 3- Hydrophobe et Hydrophile : Nous proposons ici la figure 1.30 qui représente récapitulatif des différents types de régimes de mouillage déjà étudiés en fonction de leur angle de contact et en y incluant deux nouvelles catégories que sont l'hydrophile et l'hydrophobe.



FIG. 1.30 – Différents types de régimes de mouillage.

4- 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 l'IH avec l'angle de contact θ est représentée dans le tableau 1.2.

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.à.d $\theta = 0^{\circ}$). Zones complètement mouillées < 2 cm^2 . Elles
	couvrent < 90% de la surface testée.
5	Quelques zones complètement mouillées> $2 \ cm^2$, 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.

TAB. 1.2 – La corrélation de l'IH avec l'angle de contact θ .

L'eau est caractérisée par sa forte tension superficielle, ce qui lui confère une multitude de propriétés physiques. Ainsi, lorsque placée sur une surface super-hydrophobe, une goutte d'eau se comporte exactement comme si elle se trouvait dans l'air, et adopte une forme sphérique.

1.5.8 Comportement mecanique des polymères

1- Introduction : Les essais mécaniques sont l'étape indispensable pour accéder aux grandeurs caractéristiques des matériaux, du module d'Young à la limite d'élasticité, en passant par la ténacité ou la résistance à la fatigue, et ce dans des conditions variables, par exemple de température ou de vitesse de sollicitation.

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques.

Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement : visco élastique, visco plastique, hyper élastique, durcissant, endommageable. Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'utilisation. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc [34].

2- Eprouvettes :



FIG. 1.31 – Géométrie de l'éprouvette.

- L_0 : longueur utile initiale de l'éprouvette
- S_0 : section initiale de l'éprouvette
- F: force appliquée à l'extrémité de l'éprouvette Nous déduisons alors l'allongement relatif e(%):

$$e(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} * 100 \tag{1.26}$$

3- La machine de traction : Une machine de traction moderne dispose d'un entraînement électrique réglable pour effectuer des essais simples ou cycliques à vitesse contrôlée. Elle doit être équipée de capteurs de force et d'allongement, ainsi que d'un système d'amarrage. Grâce au micro-ordinateurs, le contrôle de l'essai et l'acquisition des données sont devenus très simples. Des capteurs combinés avec des cartes d'acquisition de données, gérés par des logiciels hautement polyvalents, permettent de contrôler des machines pouvant développer des forces de 100 kN, à l'aide de quelques touches.



FIG. 1.32 – Machine de traction.

4- Déformation :

Définition : La déformation mécanique est la compagne de la déformation physique, elle définit le changement de forme d'un corps quand les forces appliquées sur celui-ci ou générées a l'intérieur lui font atteindre un nouvel état d'équilibre. La déformation est quantifiée par l'allongement relatif ε , encore appelé déformation [6, 31].

5- Courbes contraintes/déformations : Pour un grand nombre de matériaux, la courbe obtenue présente l'allure de la figure 1.33.



FIG. 1.33 – Courbe de traction conventionnelle.

- **OA** : régime élastique (réversible), généralement linéaire ;
- **AB** : déformation plastique uniforme (écrouissage) ;
- BC : réduction localisée de la section (striction);
- C : rupture;
- CD : retrait élastique;
- E : module d'Young;
- **Re** : limite élastique;
- Rm : résistance à la traction (contrainte maximale).
- a) Allongement relatif, ou déformation ε :
 - L_0 : longueur avant déformation (mm);
 - L : longueur après déformation (mm);
 - ΔL : allongement de l'éprouvette (mm) ;
 - ε : allongement relatif ou déformation.

$$\Delta L = L - L_0 \tag{1.27}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \tag{1.28}$$

b) Contrainte : La contrainte est repartie de façon uniforme dans toute la section

S.

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{1.29}$$

- F : Force (N)
- S : section sollicitée (mm^2)
- σ : contrainte normale (*MPa* ou *N/mm*²)

Loi de Hooke dans le cas d'une contrainte normale :

$$\sigma = E\varepsilon \tag{1.30}$$

Donc :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{1.31}$$

 $\triangleright E$: module d'Young (N/mm^2)

Un essai de traction est une expérience de physique qui permet de déterminer le comportement élastique d'un matériau et mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau. L'essai de traction donne plusieurs valeurs importantes :

- le module d'Young, *E*, ou module d'élasticité longitudinale, exprimé en mégapascals (*MPa*) ou en gigapascals (*GPa*);
- la limite d'élasticité (lorsqu'elle existe), R_e , σ_e , qui sert à caractériser un domaine conventionnel de réversibilité;
- la résistance à la traction R_m , σ_m , qui définit la limite à la rupture;
- l'allongement à la rupture A, qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture, propriété intéressante dans certaines applications;

1.5.9 Conclusion

La pollution atmosphérique est l'un des agents qui nuit le plus au bon fonctionnement des systèmes d'isolation et à la continuité du service d'un système isolé. La connaissance du matériau utilisé est, dans ce cas, nécessaire pour lui assurer, du mieux possible, un fonctionnement correct même dans les mauvaises conditions d'exploitation. Ceci passe d'abord par la compréhension de son comportement physico- chimique qui est possible grâce à la mesure et la quantification de ses grandeurs caractéristiques. A chaque grandeur sa méthode de détermination qui nécessite le moyen et la technique pour une meilleure précision de la mesure.

Chapitre 2 Partie Experimentale

2.1 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 état 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 d'analyses chimiques, physiques et thermiques sont réalisés. 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.

2.2 Le Matériau Silicone

Aujourd'hui, la silicone trouve divers domaines d'application industrielle; elle est utilisée comme isolant électrique dans les machines, isolateur dans les lignes de hautes et moyennes tensions, dans certains appareils électriques (appareils électroménagers et une variété d'autres appareils électriques), comme on la retrouve dans les domaines de la médecine, de l'automobile, de l'aéronautique, et bien d'autres.

Car elle a des caractéristiques remarquables et un comportement diélectrique exceptionnel, la place importante qu'occupe la silicone dans l'industrie en générale et dans les systèmes d'isolation électriques, en particulier, est bien justifiée. Dans le cadre de ce travail, nous portons un intérêt particulier à la silicone utilisée pour le revêtement des chaines d'isolateurs en haute tension. Le matériau silicone étudié est une plaque de silicone solide, de nature souple (caoutchouteux), de dimension $120 * 100 * 5 mm^3$.



FIG. 2.1 – Schéma d'une plaque de la silicone solide.

Les caractéristiques de la silicone sont :

- Allongement à la rupture élevée (200 1000%);
- Faible résistance au déchirement ;
- Bonne stabilité thermique (de $-80 \text{ à } +250^{\circ}C$);
- Des températures de fusion $(T_f = -50^{\circ}C)$ et de transition vitreuse $(T_g = -20^{\circ}C)$;
- Bonne stabilité chimique et tenue au vieillissement naturel;
- Isolation électrique;
- Propriétés modulables d'anti-adhérence ou d'adhésion;
- Très grande innocuité;
- Bonne tenue au feu sans dégagement de fumées toxiques;
- Perméabilité aux gaz élevée.

2.3 Essais de vieillissement électriques

Des échantillons de silicone de dimension de $120 * 60 * 5 mm^3$ sont découpés et préparés pour les essais de vieillissement électrique accéléré, comme illustré dans la figure 2.2 :



FIG. 2.2 – les échantillons de silicone étudiée.

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 $\sigma = 5 mS$ et pollué avec une solution de conductivité électrique $\sigma = 0.2 mS$.

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, comme illustré dans la figure 2.3.



FIG. 2.3 – Photo d'appareil de 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 $T = 20^{\circ}C$, une pression $P = 1007 \ hpa$ et une humidité H = 63%.

2.3.1 Dispositifs expérimentaux

Les figures (2.4 et 2.6) illustrent 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 transformateurs 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 ($C_0 = 0.1 \ \mu F$ et $C_u = 41.4 \ \mu F$) pour les mesures en

tension alternative;

- Un voltmètre de crête AC/DC de type MU11, à affichage digital permettant la mesure, selon le montage électrique, des hautes tensions alternatives ou continues;
- Une résistance de protection $R = 106 \ k\Omega$ 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.



FIG. 2.4 – Dispositif expérimental de vieillissement électrique et de mesure de la tension de claquage.

Pour la figure 2.4, chaque numéro désigne un élement du dispositif et ils sont comme suit : 1 : Electrode en cuivre. 2 : Matériaux solide (silicone). 3 : Table. 4 :Fil conducteur. 5 : Transformateur haute tension. 6 : Support d'éléments. 7 : Noeuds de liaison. 8 : Grille de protection. 9 et 10 : Câble coaxial. 11 : Boite de connexion. 12 : (MU11) Voltmètre de crête. 13 : (SG1BT) Système de commande manuel et automatique.



FIG. 2.5 – Schéma électrique du dispositif.



FIG. 2.6 – Photos des éléments du dispositif d'essais et de mesure de la haute tension du laboratoire HT G.E. Univ. de Béjaia.

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 2.7).



FIG. 2.7 – Objets d'essais.

La figure 2.8 montre des photos de différents scénario de l'endommagement de la surface polluée de la silicone avant et pendant le passage de la décharge.



FIG. 2.8 – Photo de la surface polluée de la silicone avant et pendant le passage de la décharge.

2.4 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_1
- 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 ε_r . $tg\delta$ du matériau sont alors déterminés.

2.4.1 Mesure de la résistance

- 1- 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 en (§ 1.5.2.3.*a*) et illustré par la Figure 1.22. La résistivité transversale est alors calculée par l'équation (1.18). Ces mesures sont réalisées avant et après vieillissements des échantillons.
- 2- Mesure de la résistance superficielle : La résistance superficielle Rs du matériau est déterminée par la pente de la caractéristique $V(I_s)$ établie selon la méthode de mesure exposée en (§ 1.5.2.3.c) et illustrée par la Figure 1.23. La résistivité superficielle est alors calculée par l'équation (1.21) Ces mesures sont réalisées avant et après vieillissements des échantillons.

2.4.2 Rigidité diélectrique longitudinale

La rigidité diélectrique longitudinale E_l de la silicone est déterminée par la pente de la caractéristique V(I) établie selon la loi donnée par l'équation (1.2) exposée au (§ 1.5.2.1).

Nous avons, pour cela, mesuré la tension disruptive Vd pour différentes distances interélectrodes 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 $\sigma = 5 mS$ et pollué avec une solution de conductivité électrique $\sigma = 0.2 mS$.

2.4.3 Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $tg\delta$

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

Pour ce faire, nous avons adopté la méthode du pont de Schering à transformateur différentiel (Figure 1.19) et C_x et $tg\delta$ sont alors mesurés sous différentes tensions électriques appliquées (V = 10 V à 110 V) à différentes fréquences (f = 100 Hz à 1100 Hz).

La permittivité électrique ε_r est calculée moyennant les équations (1.14) et (1.16) et par là, l'indice de pertes défini par ε_r . $tg\delta$ 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 ($\varepsilon_0 = 8.85 * 10^{-12} F/m$).

2.5 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 sur quatre éprouvettes réalisée à l'université Ferhat Abbas de Sétif, en collaboration avec l'entreprise Electro-industriel ENEL, d'Azazga à Tizi Ouzou.

2.5.1 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 en figure 2.9. 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 $120 * 100 * 5 mm^3$.



FIG. 2.9 – Schéma d'éprouvette en forme simple.

Les éprouvettes sont découpées 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 en figure 2.10.



FIG. 2.10 – 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 2.11.



FIG. 2.11 – Photo de l'appareil digital, numérique, électronique, micromètre palmer vernier réglet pour le dimensionnement de l'éprouvette.

2.5.2 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.

Nos essais mécaniques ont été réalisés à l'aide d'une machine **Zwick** /**Roell Z100** aux nivaux 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 apparait sur 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 2.12 représente la machine de traction **Zwick** /**Roell Z100**.


FIG. 2.12 – Machine de traction Zwick /Roell Z100.

2.6 Analyses chimiques

Pour voir si le vieillissement électrique du matériau, avec ou sans l'effet de la couche polluante conductrice, a eu un impact sur la morphologie et la structure moléculaire du matériau, nous avons réalisé une série d'analyses chimiques qui nous permettrons 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 infra rouge 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 utilisés, sont découpées des zones de l'échantillon vieilli où la décharge est passée 10 fois.

2.6.1 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 2.1.

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

TAB. 2.1 – Les techniques d'analyse thermique

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) où 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 où seront logées nos éprouvettes. La figure 2.13 montre l'appareil utilisé et ses éléments.



FIG. 2.13 – Appareil DW5470H-3 STA et ses éléments.



FIG. 2.14 – Schématisation des éprouvettes utilisées pour les analyses thermiques (ATD/ATG/DSC).

2- Principe de fonctionnement d'un DSC à flux de chaleur : Une cellule de mesure DSC se compose d'un four et d'un capteur intégré avec des positions définies pour les creusets d'échantillon et de référence. Les surfaces du capteur sont connectées à des thermocouples où peuvent faire partie du thermocouple. Cela permet d'enregistrer aussi bien la différence de température entre l'échantillon et la référence (signal DSC) ainsi que la température absolue de l'échantillon ou de la référence.

Les instruments analytiques servent à déterminer les effets thermiques caractéristiques du matériau : par exemple la température de fusion/cristallisation des thermoplastiques, les transitions vitreuses, la stabilité thermique, la composition des mélanges de caoutchouc et la réticulation des matériaux thermodurcissables. La figure (II.13) illustre la cellule expérimentale utilisée.



FIG. 2.15 – Cellule de mesure DSC.

$$\Delta T = T_p - T_r \tag{2.1}$$

- ΔT : Différentiel de température
- T_p : Température échantillon
- T_r : Température référence

En raison de la chaleur spécifique (c_p) de l'échantillon, la référence (habituellement un creuset vide) chauffe généralement plus vite que l'échantillon durant le chauffage de la cellule de mesure DSC; c'est-à-dire, la température de référence (T_r) augmente un peu plus vite que la température de l'échantillon (T_p) . Les deux courbes présentent une allure parallèle lors de chauffage à une vitesse de chauffe constante, jusqu'à ce qu'une réaction dans l'échantillon apparaisse sur l'écran de PC (ordinateur) qui est traité avec logiciel spéciale. Bien sûr, chaque échantillon peut avoir son propre programme de température et sa macro analyse individuelle.

Le principe de mesure donné par la figure 2.16 consiste à déterminer la quantité d'énergie (dW = dq/dt) fournie pour maintenir une différence de température aussi proche de zéro que possible entre les deux compartiments (r et s) de l'appareil de mesure.

L'équation de base est :

$$K.S_r = \Delta W_r + I \tag{2.2}$$

$$K.S_r = \Delta W_r + m_s C_{ps} + I \tag{2.3}$$

Pas différence,

$$C_{ps} = \frac{K.(S_r - S_s)}{m_s}$$
(2.4)

Où, S est le signal mesuré, I est la quantité d'énergie perdue par conduction et rayonnement à l'environnement, K est une constante de l'appareillage, m_s est la masse de l'échantillon).

Pour obtenir la valeur absolue de C_{ps} , il faut déterminer la valeur de $K.(S_r - S_s)$ par calibration avec une substance de C_p connue.



FIG. 2.16 – Schéma de principe d'un appareil DSC.

3- **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 contrepoids est assuré par un électroaimant. Le courant nécessaire pour le maintien de l'équilibre est traduit en mesure de masse (Figure 2.17). La figure 2.17 illustre l'appareil et ses différents organes principaux, utilisé pour l'analyse thermique de nos échantillons.



FIG. 2.17 – 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 '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 2.18 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. 2.18 – Cellule de mesure de l'ATD.

2.6.2 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 2.19.



FIG. 2.19 – 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 [400cm⁻¹ - 4000cm⁻¹]. Le traitement des spectres obtenus est réalisé à l'aide du logiciel IR résolution. La figure 2.20 représente le spectrophotomètre IR affinity-1 et le mode de pose de la pastille.



FIG. 2.20 – 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 $(2.5\mu m < \lambda < 50\mu m)$. 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 2.21 illustre le principe de la mesure.



FIG. 2.21 – Représentation schématique du principe de La spectroscopie IR.

2.6.3 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 2.23 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. 2.22 – Schéma de principe de loi de Bragg.

$$2d_{nkl}\sin\theta = n\lambda\tag{2.5}$$

- 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 réfraction.
- 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 radiocristallographique a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre de poudre de marque Bruker AXS ; *D*8 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 2 θ entre 20 et 80°.

Les films de silicone de dimension $(20x10) mm^2$ sont exposés à un faisceau de rayons X dont l'intensité est mesurée au moyen d'un détecteur rotatif directionnel.



FIG. 2.23 – Principe d'un diffractomètre de poudre.

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

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta cos\theta} \tag{2.6}$$

- D : désigne la taille des cristallites en \mathring{A} .
- λ : La largeur à mi- hauteur exprimé en radiant.
- θ : La position du pic de diffraction considéré.



FIG. 2.24 – Détermination de la largeur à mi hauteur (β) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X.

2.6.4 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 typographie 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'intérieure 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. 2.25 – Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB).

2.6.5 Hydrophobicité

L'étude du caractère hydrophobe de notre matériau silicone avec un microscope optique consiste d'abord à déterminer les angles de contacte 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) monté 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 2.26). Cette opération est réalisée au laboratoire de recherche de biologie animale de l'université de Bejaia.



FIG. 2.26 – 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'oeil nu, soit photographiée, soit enregistrée par caméra CCD et stocké sur ordinateur pour retraitement. La figure 2.27 représente le microscope optique.



FIG. 2.27 – Schéma d'un microscope.

1- Mode opératoire : A l'aide d'une seringue médicinale 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 monté 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 et ensuite traité pour déterminer les angles de contacte et l'indice d'hydrophobicité du matériau analysé, pour obtenir une meilleure qualité d'image, nous avons utilisé une eau distillée colorée avec un bleu de Bromothymol.



FIG. 2.28 – Technique de pose de la goutte d'eau sur la silicone solide.

2.7 Conclusion

Les techniques de mesures et d'analyses présentées dans ce chapitre, nous ont permis de réaliser nos essais électriques, chimiques et mécanique dont les résultats sont présentés dans le chapitre 3, en vue d'avoir la meilleure approche possible pour une étude physico-chimique de la silicone.

Chapitre 3 **Présentation et discussions des** résultats

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus des différents essais électriques (Rigidité diélectrique, pertes diélectrique,...), des analyses chimiques (IR, MEB, ATG, DTG, ATD et DRX), mécaniques (résistance à la rupture, module d'Young) et physique (indice d'hydrophobicité), menés dans les divers laboratoires des universités algériennes, soient : les laboratoires de Génie Electrique et Génie des Procédés de l'université A. Mira de Bejaia, le laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université M. Boudiaf de M'sila, le laboratoire de mécanique de l'usine électro-industriel de FRIHA (Tizi Ouzou), le laboratoire de mécanique de l'université de Sétif, et le laboratoire de recherche de biologie animale de l'université de Bejaia. Les résultats de ces analyses ont formés une banque de données importante qui nous permet de caractériser et évaluer le comportement électrique, physique, chimique, mécanique et thermique de la silicone avant et après vieillissement sous la contrainte électrique et/ou de pollution conductrice humide. Des conclusions intéressantes sont tirées des résultats de cette études que nous présentons ci-dessous.

3.2 Présentation et discussion des résultats d'essais électriques

3.2.1 Mesure de la résistance

1- Mesure de la résistance transversale : La figure 3.1 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 (1.18)



(Voir \S 1.5.2.3.*b*) sont dressées dans le tableau 3.1 pour un état vierge du matériau.

FIG. 3.1 – Caractéristique $V(I_t)$ de la silicone.

Le matériau	Résistance $R_t(10^{10}\Omega)$	Résistivité $\rho_t(10^{10}\Omega m)$
La silicone	50	18.86

TAB. 3.1 – Résistance transversale et résistivité transversale de la silicone vierge.

2- Mesure de la résistance superficielle : La figure 3.2 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 (1.21) (voir § 1.5.2.3.d) sont dressées dans le tableau 3.2 pour un état vierge du matériau.



FIG. 3.2 – Caractéristique $V(I_s)$ de la silicone.

Le matériau	Résistance $R_s(10^{10}\Omega)$	Résistivité $\rho_s(10^{10}\Omega m)$
La silicone	0.197	2.845

TAB. 3.2 – Résistance superficielle et résistivité superficielle de la silicone vierge.

3.2.2 Rigidité diélectrique longitudinale

La figure 3.3 illustrent la variation de la tension appliquée 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 pollué à $\sigma = 5 mS$ et $\sigma = 0.2 mS$).



FIG. 3.3 – Tension disruptive en fonction de la distance inter-électrodes de la plaque propre et polluée de la silicone à $\sigma = 0.2 mS$, $\sigma = 5 mS$.

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 3.3 représente les résultats de mesure de la rigidité diélectrique longitudinale E_1 du matériau qui est représentée par la pente de la caractéristique U(d).

La silicone	Vieilli sous un	Vieilli sous un état	Vieilli sous un état
	état propre	pollué à $\sigma = 0.2 \ mS$	pollué à $\sigma = 5 mS$
$E_1 (KV/Cm)$	8.2	7.8	4.2

TAB. 3.3 – La rigidité diélectrique longitudinale E_1 la silicone.

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.

3.2.3 Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $tg\delta$

1- Mesure de capacité C_x : La figure 3.4 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. 3.4 – C_x en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieillie à l'état sec (propre) et humide (pollué).

2- Mesure du facteur de pertes $tg\delta$: La figure 3.5 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 appliquée, 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. 3.5 – $tg\delta$ en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge, vieilli à l'état sec (propre) et humide (pollué).

3- Calcul de la permittivité électrique ε_r et de l'indice de perte $\varepsilon_r.tg\delta$: La permittivité électrique et l'indice de perte, calculés en vertu des équations (1.12) et

(1.16) (voir § I.5.2.2) pour une tension U = 100 V et une fréquence f = 50 Hz à l'état vierge du matériau silicone, sont dressés dans le tableau 3.4.

Le matériau	Permittivité ε_r (F/m)	l'indice de perte $\varepsilon_r.tg\delta$
La silicone	3.39	$20.4 * 10^{-3}$

TAB. 3.4 – Permittivité électrique et indice de perte de la silicone à U = 100 V et f = 50 Hz.

La figure 3.6 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 de la couche polluante est élevée.



FIG. 3.6 – 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 3.7 montre la variation de l'indice de pertes $\varepsilon_r tg\delta$ de la silicone, en fonction de la fréquence, sous différentes tensions de mesure. Nous remarquons une augmentation de $\varepsilon_r tg\delta$ 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. 3.7 – 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 $tg\delta$, 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.

3.3 Présentation et discussion des résultats des analyses chimiques

3.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourrier (IRTF)

L'influence du vieillissement de la silicone en milieu sec (état propre) et humide (état pollué à $\sigma = 0.2 \ mS$ et $\sigma = 5 \ mS$) 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 réfléchie par le matériau) en fonction de la fréquence de bombardement des matériaux par le rayonnement infrarouge, soit du nombre d'onde $v(cm^{-1})$.

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 $v(cm^{-1})$ bien définie.

La figure 3.8 illustre la variation de l'absorbance A en fonction du nombre d'onde $v(cm^{-1})$ 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. 3.8 – 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 3.5.

Cependant, nous observons des bandes d'intensité 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.

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attribution
871	Vibration d'élongation des liaisons Si-O
1413	Vibrations des liaisons Si-CH3
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 CH3

TAB. 3.5 – Les différentes bandes d'absorption caractéristiques de la silicone.

3.3.2 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 materiau vieilli sous contrainte de champ électrique à l'état propre et pollué.

La décharge électrique a provoqué de lègères 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 3.9(b)). Les traces de la décharge reconstituées sur la figure 3.9(d), suivent dans les zones préférentielles faibles du matériau, une trajectoire sinueuse sous forme d'arborescence dans la direction du champ électrique.



FIG. 3.9 – 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 apparaitre des traces profondes de forme circulaire, de la décharge, qui est l'empreinte d'une goutte d'eau conductrice où s'est concentrée la décharge lors du contournement de l'échantillon 3.9(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.

3.3.3 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 3.10. 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. 3.10 – 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 7.37Å. 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 3.11).



FIG. 3.11 – 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 3.12).



FIG. 3.12 – 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 définie le taux de cristallinité χ_c donné par l'équation (3.1), telle que :

$$\chi_c(\%) = \frac{x_1}{x_1 - x_2} * 100 \tag{3.1}$$

Avec :

• x_1 : Surface de pic (mm^2)

• x_2 : Surface totale (mm^2)

Le tableau 3.6 résume les taux de cristallinité des trois différents échantillons analysés, calculés selon l'équation (3.1), moyennant le logiciel "X'Pert Highscore".

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

TAB. 3.6 – Taux de cristallinité des différents échantillons analysés de Silicone.

Les résultats obtenus dans le tableau 3.6 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.

3.4 Analyses thermiques

Le comportement thermiques de la silicone avant et après vieillissement sous une contrainte de champ électrique avec ou sans facteur de pollution, est évalué pas 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, vieilli électriquement à l'état propre (sec) et vieilli électriquement sous pollution humide conductrice (à $\sigma = 0.2 mS$ et $\sigma = 5 mS$), 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 (3.13, 3.14, 3.15 et 3.18) et consignés dans le tableau (3.7).

3.4.1 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 thermo- grammes 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 $20^{\circ}C/min$ sur un intervalle de température allant de 0 à $1600^{\circ}C$.

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 3.13.



FIG. 3.13 – Thermo-grammes ATG de la silicone vierge, vieilli électriquement à sec et sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \ mS$ et $\sigma = 5 \ mS$.

Les résultats montrent que les échantillons de silicone vierge et vieillis électriquement (à sec et sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \ mS$ et $\sigma = 5 \ mS$) affichent une bonne tenue thermique, allant jusqu'à une température initiale de décomposition Ti égale à $372^{\circ}C$, pour le cas vierge et vieilli électriquement à $\sigma = 0.2 \ mS$. Cette température de tenue thermique est augmentée sous l'effet du vieillissement électrique à sec ($T_i = 380^{\circ}C$), et sous pollution humide à $\sigma = 5 \ mS$ ($T_i = 408^{\circ}C$) (voir Tableau 3.7). Remarquons, également, que la dégradation thermique de toutes les formulations se produit en une seule étape et sur une plage de températures comprises entre $372^{\circ}C$ (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 3.13 et tableau 3.7).

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 $\sigma = 0.2 \ mS$ et $\sigma = 5 \ mS$, respectivement (figure 3.18).

La figure 3.14 illustre les spectres de l'analyse DTG, qui représente la dérivée du thermogramme 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, déterminées aux points de leur asymptote horizontale. Les échantillons vierge, vieilli à sec et sous pollution à $\sigma = 0.2 \ mS$ atteignent une dégradation maximale à la même température $T_m = 528^{\circ}C$, alors que le point de maximum de dégradation, dans le cas du vieillissement électrique sous pollution humide de $\sigma = 5 \ mS$ est atteinte à une température plus élevée $T_m = 560^{\circ}C$.



FIG. 3.14 – Thermo-grammes DTG de la silicone vierge, vieillie électriquement à sec et sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \ mS$ et $\sigma = 5 \ mS$.

3.4.2 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 3.15.



FIG. 3.15 – Thermo-grammes de l'ATD des échantillons de la silicone vierge, vieillie électriquement à l'état propre et polluée (à $\sigma = 0.2 mS$ et $\sigma = 5 mS$).

Les thermo-grammes de l'ATD, montre que les quatre échantillons, vierge, vieilli électriquement à sec et sous pollution humide à $\sigma = 0.2 \ mS$ et $\sigma = 5 \ mS$ atteignent leur point de fusion à la même température $T_f = 455^{\circ}C$, (Tableau 3.7).

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 $\sigma = 5 mS$ et $\sigma = 0.2 mS$, 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 chaines moléculaires de la silicone, une réduction de la taille des cristaux et une décomposition sous l'effet du grand flux thermique.

Les figures (3.16(a), 3.16(b), 3.17(a), 3.17(b)), illustrent l'ensemble des thermo-grammes de l'ATG, la DTG (dérivée de l'ATG) et de l'ATD, relatifs aux échantillons de silicone vierge 3.16(a), vieilli électriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \ mS$ 3.16(b) et $\sigma = 5 \ mS$ 3.17(a) et vieilli électriquement à l'état propre 3.17(b), 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.





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

FIG. 3.16 – Thermogrammes de l'ATG, DTG et ATD des échantillons de silicone, vierge (a), vieillis électriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma = 0.2 \ mS$ (b).



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



(b) Vieilli électriquement à sec.

FIG. 3.17 – Thermogrammes de l'ATG, DTG et ATD des échantillons de silicone, vieillis électriquement sous pollution humide de conductivité $\sigma = 5 mS$ (a) et vieillis électriquement à sec (b).

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

Le tableau 3.7 nous donne un récapitulatif des résultats de l'ATG, DTG et ATD.

TAB. 3.7 – 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 $\sigma = 0.2 \ mS$ et $\sigma = 5 \ mS$ et vieillie électriquement à sec.

3.5 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 2.9, § 2.5.1), avec une vitesse d'essai de 20 mm/min. Les échantillons étudiés sont la silicone vierge, polluée à $\sigma = 5 mS$, polluée à $\sigma = 0.2 mS$ et vieillie à sec.

Le tracé 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 $\sigma = 5 \ mS$ et $\sigma = 0.2 \ mS$), soit la représentation de la caractéristique $F = f(\Delta L)$, est illustré sur la figure 3.18. La figure 3.18 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 (ΔL) , soit la représentation de la caractéristique $F = f(\Delta L)$.



FIG. 3.18 – Résistance à la rupture mécanique $F = f(\Delta L)$ des différents échantillons étudiés de la silicone solide .

Afin d'interpréter nos résultats et caractériser le matériau, nous avons déterminé le module d'Young (E) ou module d'élasticité, qui est définit 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 :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{3.2}$$

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

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{3.3}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \tag{3.4}$$

Avec :

$$\Delta L = L - L_0 \tag{3.5}$$

 $S = epaisseur \times largeur$

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 où $S = epaisseur \times largeur$.

Le module d'Young E, calculé par l'équation (3.2) est dressé dans le tableau 3.8 pour les quatre états étudiés du matériau silicone (vierge, vieilli électriquement à l'état propre (sec), et vieilli électriquement sous pollution humide à $\sigma = 5 mS$ et $\sigma = 0.2 mS$.

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

TAB. 3.8 – Tableau récapitulatif des Paramètres de détermination du module d'Young de la silicone.

Au cours de la déformation, l'éprouvette prend une autre forme et la force appliquée provoque la destruction de la structure sphérolitique de la silicone jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Les limites d'allongement des différents échantillons sont visibles sur la figure 3.18. 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 3.19 pour les différents échantillons étudiés.



FIG. 3.19 – Evolutions du module d'Young des différents échantillons étudiés de la silicone solide.

Les résultats rapportés sur la figure 3.19 présentent une baisse importante du module d'Young de la silicone ayant subi plusieurs décharges électriques à sec (E = 23 Mpa) par rapport à l'échantillon vierge(E = 42 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 $\sigma = 0.2 \ mS$ ($E = 28.45 \ Mpa$), et plus encore à $\sigma = 5 \ mS$ ($E = 25.17 \ Mpa$), relativement à la valeur enregistré dans le cas de l'échantillon de silicone vieilli électriquement à sec (propre) ($E = 23 \ Mpa$). 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 révélé par l'analyse DRX, ce qui confère à la silicone vieillie électriquement une faible rigidité mécanique.

3.6 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 exprimé 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 $\sigma = 0.2 \ mS$ et $\sigma = 5 \ mS$), au moyen d'un microscope optique, muni d'un appareil photo numérique de précision, sont illustrés sur les figures 3.20, 3.21, 3.22 et 3.23. 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 remarqué 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 formé 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 3.20).



FIG. 3.20 – 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 formé est, cependant, aigu; soit, diminué 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 $\sigma = 0, 2 \ mS$ et $\theta = 76^{\circ}$ pour $\sigma = 5 \ mS$. Toutefois, la surface de la silicone dans le cas de la silicone vieillie électriquement sous faible pollution conductrice à $\sigma = 0, 2 \ mS$ conserve son caractère hydrophobe avec un très léger mouillage, sans perdre de son indice d'hydrophobicité qui est toujours égal à IH=1 (figure 3.21), alors que dans le cas de la silicone vieillie électriquement sous forte pollution conductrice à $\sigma = 5 \ mS$, 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 3.22).



FIG. 3.21 – Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement sous pollution conductrice de $\sigma = 0.2 mS$.



FIG. 3.22 – Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement sous pollution conductrice de $\sigma = 5 mS$.

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 formé est aigu et plus diminué 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 égal à IH=2 (figure 3.23).



FIG. 3.23 – Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement.

3.7 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 et physique.
- 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 455°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 $tg\delta$ [Now72, Esh57, Mur87].

- 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 mât 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 chaines 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 vieilli électriquement s'explique par le bilan des forces de tension superficielle γ_{SL} , γ_{LV} , γ_{SV} , (voir la figure 1.24, § 1.5.7.1), où la tension γ_{SV} est inférieur 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, l'IH augmente avec le vieillissement du matériau en raison de l'érosion de sa surface.

3.8 Conclusion

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 IRTF 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 faveur du vieillissement électrique 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 bonne stabilité thermique de la silicone sous l'effet du vieillissement électrique avec ou sans présence de pollution.

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.

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour but d'atteindre une meilleure compréhension des propriétés diélectriques et électriques de la silicone composite dédié à des applications d'isolation dans le domaine de la haute tension. Différentes conditions peuvent être à l'origine d'un contournement électrique d'un isolateur : la pluie, la neige, la pollution ou la glace. Mais dans tous les cas, il faut nécessairement la présence d'une couche conductrice à la surface de l'isolateur pour que le contournement se produise. Et quelle que soit la condition présente, le processus de contournement de l'isolateur est souvent identique et est généré par la propagation d'un arc électrique à la surface de l'isolateur.

La tension de contournement dépend certes de la longueur de fuite, mais surtout aussi de la résistance de la pollution. Pour remédier aux désagréments de cette contrainte environnementale, on a recours à l'emploi des isolateurs à revêtement en silicone. Cette solution permet de réduire les différents problèmes liés au contournement des isolateurs, en évitant les courts circuits et en assurant une bonne continuité de service du réseau électrique. L'engouement que connait le monde industriel en générale, et le génie électrique en particulier, envers la silicone, est dû aux nombreuses propriétés qu'elle offre : une bonne stabilité thermique (entre $-80^{\circ}C$ et $250^{\circ}C$), de très bonnes propriétés hydrophobes, une bonne tenue au feu sans dégagement toxique, des propriétés lubrifiantes et adoucissantes, une très grande innocuité et une très bonne inertie chimique. L'attractivité de ces propriétés couplée à la possibilité de disposer de produits silicones sous différentes formes (huiles, résines, élastomères, gels,...) a fait que ce matériau se rencontre dans pratiquement tous les secteurs de l'industrie (médical, bâtiment, imprimerie, agroalimentaire,...).

Cependant, la durée de vie moyenne de tout matériau est estimée à une trentaine d'années, et les installations dans lequel il est intégré arrivent toujours à leur terme. Parmi les défauts rencontrés dans des dispositifs électriques hauts tension, le claquage des isolants. Le remplacement des installations existantes dans un futur proche (échelle de 10 à 20 ans) s'accompagne aujourd'hui de techniques de diagnostiques électriques et physico-chimique, ainsi que d'études prospectives sur de nouveaux matériaux, tel que le matériau silicone qui pourrait à terme remplacer les thermodurcissables (époxydes) pour certaines applications du fait de leurs propriétés que nous avons évoquées précédemment.

Bibliographie

- A. Abimouloud, "Comportement d'une Surface Isolante Partiellement Polluée sous Tension Alternative 50Hz", Mémoire de magister en Génie Electrique, Ecole Nationale Polytechnique Alger, Décembre 1999.
- [2] L. L. Alston, S. Zoledziowski, "Growth of discharges on polluted insulators", IEEE, Trans. PAS, Vol. 110, N^o. 7, pp. 1260-1266, Juillet 1963.
- [3] F. Amidi, k. Ouerdane, "Les effets de la pollution sur les ouvrages electriques a 30kV en regions littorales", Projet de fin de cycle, Departement d'Electrotechnique, Universite des Sciences et Technologies Houari Boumediene, Bab Ezzouar, juin 1998.
- [4] M. Ben alia, "modélisation d'un isolateur naturellement pollue sous tension impulsionnelle utilisant des circuits électriques Equivalents", Mémoire de magister en génie électrique, laboratoire de haute tension, école nationale polytechnique d'Alger, 2008.
- [5] M. Biron, "Silicones ou siloxanes Structure et propriétés", Techniques de l'ingénieur, 2007.
- [6] M. Blétry, "caractérisation mécanique des matériaux", 2006-2007.
- [7] A. Bouarouri, R. Ladjal, "Comportement et Caractérisation Electriques d'un Modèle d'Isolateur sous Tension Alternative", Mémoire de fin de cycle, laboratoire de haute tension, école nationale polytechnique d'Alger, Juin 2006.
- [8] A. S. Bouhadjar, M. Amokrane, "Caractérisation de l'état de surface d'un isolateur par technique d'ondelettes et modélisation", Mémoire du fin de cycle, laboratoire de haute tension, école nationale polytechnique d'Alger, Juin 2008.
- [9] R. Bouzeroura, "Etude du développement d'arcs électriques parallèles sur une surface isolante non uniformément polluée sous tension continue", Mémoire de magister, Université de Bejaia, 2009.

- [10] M. Butts, J. Cella, C. D. Wood, G. Gillette, R. Kerboua, J. Leman, L. Lewis, S. Rubinsztajn, F. Schattenmann, J. Stein, D. Wicht, S. Rajaraman, J. Wengrovius, "Silicones", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2002.
- [11] L. Carette, J. M. Pouchol, "Silicones", Techniques de l'ingénieur, ref A3475 1 18, 1996.
- [12] Carma, "Différents types de silicone", ENSAM, Aix en Provence, 2004.
- [13] Carma, "Les silicones et leurs propriétés de surface dans le secteur médical", Région Provence-Alpes-Côte d'Azur, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Aix-en-Provence, 2004.
- [14] G. Champetier, "Chimie macromoléculaire", tome 1, HERMANN, Paris, 1970.
- [15] M. Chatain, G.Héry, J. Prévot, "Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites", Ind. Plast. Mod. no 9, nov. 1958.
- [16] A. Cimador ,M. cojan ,P. hautefeuille ,M. Morceau, "methode de dimensionnement des isolateur de lignes aériennes en régions polluées", CIGRE, rpport.
- [17] A. Cimador, S. Vitet, "La Pollution des Isolateurs", EDF-Epure, No 27, Juillet 1990.
- [18] R. Coello, B. Aladenize, "Les diélectriques", livre, Edition Hermès, Paris, 1986
- [19] A.Colas, "Silicones : Preparation, Properties and Performance", Dow Corning Corporation, USA, 2005.
- [20] P. Combette, I. Ernoult, "physique des polymères", Tome 1, "structure, fabrication, emploi". Hermann Editeurs, 2005.
- [21] F. De Buyl, "Silicone sealants and structural adhesives", Int J Adhesions Adhesives 21:411-422, 2001.
- [22] X. Ducouret, "lignes aériennes : matériels", Techniques de l'ingénieur D4423.
- [23] D.Dumora, "Matériaux isolants cramiques en électrotechnique", Techniques de l'ingénieur D275-1975.
- [24] G. W. Ehrenstein, F. Montagne, "Matériaux polymères, Structure, propriétés et applications", Hermès, Paris, 2000.
- [25] C. H. A. ELY, P. J. LAMBETH, J. S. T. LOOMS, D. A. SWIFT, C.E.G.B, "Contournement des polymères humides et pollués l'ailette BOOSTER", CIGRE, Rapport 15 - 02, Paris, France, 1978.
- [26] C. H. A. Ely, P. J. Lambeth, J. S. T. Looms, D. A. S. Surift, Legb, "contournement des polyméres humides et polués", L'ailette booster, rapport 15-02 1978.

- [27] J. Faerber, "Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde electronique", Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 2004.
- [28] M. Fontanille, Y. Gnanou, J. M. Lehn, "Chimie et physico-chimie des polymères", Dunod, Paris, 2002.
- [29] S. L. Hafsaoui, "Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du roto moulage", Thèse de doctorat à institut de ParisTech, 2013.
- [30] B. Hammoum, A. Kerbouche, "Etude du Phénomène de Pollution des Isolateurs de Haute Tension dans la Région Electrique du Centre Algérien", Mémoire de fin cycle, laboratoire de haute tension, école nationale polytechnique d'Alger, Juin 2007.
- [31] http://fr.wikipedia.org/wiki/Limite-d'A© lasticitA©, la licence de documentation libre GNU (GFDL).
- [32] http://www.hydroquebec.com/terminologie/chroniques/chro-isolateur.html.
- [33] N. Khairoun, E. Abderrahmane, D. Zellouta, "Essais sur isolateurs pollues et modélisation", Mémoire de fin de cycle, laboratoire de haute tension, école nationale polytechnique d'Alger, 2008.
- [34] Y. Khan, A. Al-Arainy, N. H. Malik, M. I. Qureshi, "Hydrophobic characteristics of composite insulators in simulated inland arid desert environment", AIP Conf. Proc., vol. 1239, no. 1, p. 75, Jun. 2010.
- [35] S. H. Kim, E. A. Cherney, R. Hackam, "hydrophobic behavior of insulators coated with rtv silicone rubber", IEEE Transactions on Electrical Insulation, 27(3), june 1992.
- [36] I. Kimoto, T. Fujimurax, "performance of isolateors for direct currenttransmition line underpolluted condition", IEEE, trans, on pas vol pas 92 N3.PP 934 949, may june 1973.
- [37] kind, karner, "hethvoltage, exprimental technique", VIEWEG edition, 1978.
- [38] M. Medkour, "Synthèses macromoléculaires", tome 1.
- [39] A. Mekhaldi, "Etude des phénomènes de conduction et de décharges électriques sur des surfaces isolantes polluées sous tension alternative 50 Hz", Thèses de Doctorat, ENP, Département de Génie Electrique, Laboratoire de haute tension, Septembre 1999.
- [40] D. H. Nguyen, "Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique", Université Joseph-Fourier - Grenoble 1, 2005.
- [41] W. Noll, "Chemistry and Technology of silicones", Academic Press, New York, 1968.

- [42] C. Paris, "Etude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable", thèse de doctorat à Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [43] R. Perrin, J. Pirre Scharef, "chimie industrielle", 2^e édition : Dunod, Paris, 1999.
- [44] Philippe Jorda N, Publication ,14 novembre 2008.
- [45] Y. Porcheron, "Lignes aériennes : Matériels entrant dans la constitution d'une ligne aérienne", Technique de l'ingénieur D4425.
- [46] W. Reider, "plasma undlichtbogen", vierwegverlag, brunschweig, pp 128-132, 1967.
- [47] G. Riquel, M. Fourmigue, M. Noel, D. de Becker, R. Parraud, "natural and artificial aging of non-ceramic insulators, evaluation of techniques", 9th International Symposium on High Voltage Insulators Graz, 1995.
- [48] N. Rouha, "Caractérisation Electrique et Physico-chimique des Arborescences Electriques dans l'EPDM", Thèse de Doctorat en Electrotechnique E.N.P Algérie, 2014.
- [49] Z. Sahli, "Etude de la Non Uniformité de la Pollution sur les Caractéristiques de Contournement des isolateurs Réels sous Tension Continue", Mémoire de Magister, Département d'électrotechnique, Université Abederrahmane Mira de Béjaia.
- [50] J.Y. Saison, "Etude du phénomène d'humidification des dépôts naturels et artificiels pollution sur des isolateurs électriques", Thèse de Doctorat Es Sciences, Université de Strasbourg, France, 1992.
- [51] H. M. Schneider, W. M. Guidi, J. T. Burnham, R. S. Gorur, J. F. Hall, "Accele-rated aging and flashover test on 138 kv non-ceramic line post insulators", EEE Transactions on power Delivery, 8(1), 1993.
- [52] M. Slama, "contribution a l'étude de l'influence de la non uniformité de la pollution basée sur la méthode de la D.D.S.E pour le dimensionnement des isolateurs des lignes THT a courant alternatif", Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran, 2002.
- [53] G. Talal, "Comportement d'un modèle d'isolateur sous tension impulsionnelle", mémoire de magister en génie électrique, laboratoire de haute tension, école nationale polytechnique d'Alger, 2007.
- [54] S. Tounsi, F. Chikh, "Influence du Sol sur le Comportement d'un Modèle d'Isolateur sous Tension", Mémoire du projet de fin d'études laboratoire de haute tension, école nationale polytechnique d'Alger, Juin 2008.
- [55] A. E. Vlastos, S. M. Gubanski, "surface structural changes of naturally aged silicone and epdm composite insulators", IEEE Transactions on Power Delivery, 6, 1991.

- [56] Wacker Chemie, "Silicones pour applications haute et moyenne", [Online].
- [57] P. Weiss, "la chimie des polymères", Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2010.
- [58] www.biophyresearch.com/wp.../04/Document-technique-Angle-de-Contact-v01.pdf
- [59] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids", Philos. Trans. R. Soc. Lond., vol. 95, pp. 65-87, Jan. 1805.

RÉSUMÉ

Dans cette étude, nous présentons le comportement électrique, mécanique, physique, chimique et thermique de la silicone utilisée dans le revêtement des isolateurs haute tension. Nous considérons quatre états de ce matériau : vierge, vieilli électriquement à l'état propre et vieilli électriquement sous pollution humide conductrice à $\sigma = 0.2 \ mS$ et $\sigma = 5 \ mS$. La variation des grandeurs électriques ($tg\delta$, C_x , ρ_t , ρ_s , E_d), mécanique (E), physique (IH), thermique (T_i , T_m , T_{fd} , T_f) sont corrélés et liés aux comportement du matériau à l'échelle microscopique révélé par les analyses MEB, ATG/DTG/ATD, FTIR et DRX).

Les résultats obtenus ont révélé que le vieillissement électrique à sec et sous pollution affecte considérablement les propriétés du matériau.

Mots clés : Silicone, Isolateur, Physico-chimique, Pollution, Vieillissement.

ABSTRACT

In this study, we present the electrical, mechanical, physical, chemical and thermal behavior of the silicone used in the coating high voltage insulators. We consider four states of this material : virgin, electrically aged in clean and contaminated surface under wet pollution $\sigma = 0.2 \text{ ms}$ and $\sigma = 5 \text{ mS}$. The change in electrical ($tg\delta$, C_x , ρ_t , ρ_s , E_d), mechanical (E), physical (IH), thermal (T_i , T_m , T_{fd} , T_f) quantities are correlated and linked with the behavior of the material at the microscopic scale revealed by SEM, TGA/DTG/DTA, FTIR and XRD analysis).

The results revealed that the electric aged dry and under pollution is significantly affected the properties of the material.

Key words : Silicone, Insulator, Physicochemical, Pollution, Aging.