UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

INFLUENCE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DU POLYÉTHYLÈNE SUR SA TENUE DIÉLECTRIQUE

par

Gilles GAGNON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAÎTRE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A.)
Juillet 1990

© Gilles Gagnon 1990

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Canadian Theses Service
Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-58936-1

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

«INFLUENCE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DU POLYÉTHYLÈNE SUR SA TENUE DIÉLECTRIQUE»

présenté par: **Gilles Gagnon**

en vue de l'obtention du grade de: **Maître ès Sciences Appliquées**

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. **Michel MEUNIER**, Ph.D., président

M. **Michael R. WERTHEIMER**, D.Sc.A.

M. **Hugues ST-ONGE**, Ph.D.

M. **Serge PÉLISSOU**, Ph.D., membre

SOMMAIRE

Cette étude porte sur les effets de la dégradation thermique sur la tenue diélectrique du polyéthylène réticulé chimiquement *(PRC)*, l'un des principaux matériaux utilisés pour l'isolation des câbles extrudés de distribution d'électricité.

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer le claquage des polymères et des études sur l'influence de la température, du temps d'exposition au champ électrique, des types d'impuretés, etc. ont été faites. Cependant, seuls quelques rares auteurs ont étudié l'effet de l'oxydation. L'un de ceux-ci, Röhl, examinant le cas du polyéthylène basse densité (PEBD), a trouvé que la tenue diélectrique augmente avec le degré d'oxydation. Des études plus récentes ont aussi montré que l'oxydation pourrait avoir une influence sur le phénomène d'arborescence, à l'origine de la défaillance de certains câbles. L'objectif principal de ce travail est de vérifier le surprenant résultat de Röhl dans le cas particulier d'un câble dont l'isolation de PRC a été fortement dégradée thermiquement.

Nous nous sommes attardés aux problèmes touchant l'isolation des câbles de distribution moyenne tension. Une dégradation thermique de l'isolation de ces câbles est souvent constatée, causée par des défauts de compression dans la partie reliant les conducteurs (jonction). Le symptôme le plus évident d'une telle dégradation thermique est la coloration jaunâtre de l'isolation de PRC, souvent associée à l'oxydation. Le chauffage, dû à un intense courant dans le conducteur, pourrait être l'une des causes du claquage prématuré des jonctions de câble.

Ce travail a été réalisé en trois principales étapes. Nous avons, premièrement, conçu une cellule de claquage et établi la procédure à suivre, s'inspirant des normes ASTM, particulièrement la norme D149 concernant le claquage de diélectriques solides.

En second lieu, nous avons caractérisé des échantillons de câble, en fonction de leur position dans l'isolant, par spectrométrie infrarouge par transformation de Fourier (FTIR), afin d'identifier les principales modifications survenues dans l'isolation après surchauffe d'une jonction. Nous en avons déduit que l'oxydation n'a probablement pas eu une contribution significative. Nous avons également détecté, sur une très faible épaisseur, la diffusion de poly(éthylène *co*-acétate de vinyle) (EVA) provenant du semi-conducteur interne. D'autres mesures ont révélé une légère augmentation de densité, interprétée comme une hausse de cristallinité, avec l'intensité de la dégradation.

Finalement, nous avons claqué les échantillons, en tension alternative, utilisant des électrodes d'or évaporées. Une légère augmentation de la tenue diélectrique avec l'intensité de la dégradation est observée mais aucun effet de l'oxydation n'a pu être mis en valeur.

Nous interprétons nos résultats grâce au modèle de claquage par le volume libre d'Artbauer, modifié par Pélissou. Ce modèle simple relie la dimension des microcavités, formant principalement le volume libre, avec la tenue diélectrique. Utilisant ce modèle, les expériences de Pélissou et Lessard ont montré qu'une augmentation de la cristallinité du polyéthylène améliore sa tenue diélectrique .

Mots-clés: Polyéthylène, Diélectrique, Câble, Dégradation, Oxydation, Claquage.

ABSTRACT

This work deals with the effects of thermal degradation on the dielectric strength of crosslinked polyethylene (XLPE) specimens, one of the principal insulating materials used in extruded power distribution cables.

Numerous theories have been proposed to explain the breakdown of polymers and studies have been conducted on the influence of temperature, exposure time under electric stress, types of impurities, etc. So far, however, few authors have examined the effect of oxidation. One notable exception is Röhl, who, examining the case of low-density polyethylene (LDPE), found that the breakdown field increases with the oxidation level. More recent studies have also shown that oxidation may influence water-tree growth, which is at the origin of cable failures. The main purpose of the research reported here is to verify the somewhat surprising result of Röhl for the specific case of a strongly thermally degraded cable insulated with XLPE.

The author focused on insulation problems in medium-voltage extruded cables. Thermal degradation of the insulation of such cables is observed mainly when abnormal compression occurs in the part joining the conductors (splice). The most obvious symptom of thermal degradation is the yellow coloring of the XLPE insulation, often associated with oxidation. The heating, forced by intense currents in the conductor, may be one cause for the premature breakdown of the cable splices.

This work was performed in three main stages. First, we designed a breakdown test cell and established the procedure to be followed, based on ASTM standards, in particular standard D149 for the breakdown of solid dielectrics.

The second stage consisted of a characterization by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) of real cable samples, according to the position in the insulation, to identify the major modifications induced by the overheating of a splice on the XLPE cable. We deduce that oxidation probably does not contribute significantly to cable degradation. We also noted a diffusion, on a very small thickness, of poly(ethylene *co*-vinyl acetate) (EVA) from the inner semiconductor. Other measurements revealed a small increase in density with the degradation, which is interpreted as an increase in the XLPE crystallinity.

Lastly, we performed AC breakdown tests on the XLPE samples, using evaporated gold electrodes. We found a slight increase in the breakdown field with the rising level of degradation, but no effect of oxidation could be put in evidence.

We interpreted our results in light of the free-volume theory of Artbauer, modified by Pélissou. This simple model relates the length of microcavities, the principal constituent of the free volume, with the dielectric strength. Using this model, Pélissou and Lessard conducted experiments which showed that increased polyethylene crystallinity improves its dielectric strength.

Key words: Polyethylene, Dielectric, Cable, Degradation, Oxidation, Breakdown.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du service *Câbles et Isolants, Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ)*, dans le cadre d'un projet de collaboration entre l'*École Polytechnique de Montréal (ÉPM)* et l'IREQ.

Je tiens tout particulièrement à remercier le Dr. Serge PÉLISSOU (IREQ) pour son soutien constant, apporté par ses nombreux conseils et encouragements, tout au long de ce projet. Ses connaissances scientifiques, ainsi que son sens du détail, furent souvent d'un énorme secours.

Je remercie également le Prof. Michael R. WERTHEIMER (département de génie physique de l'ÉPM) et le Dr. Hugues ST-ONGE (IREQ) pour leur participation à la direction de ce mémoire. Leurs discussions, ainsi que leurs précieuses recommandations ont grandement contribué à l'avancement du projet. Je leur en suis très reconnaissant.

Un merci chaleureux au Dr. B. Noirhomme (IREQ) pour m'avoir si patiemment éclairé sur l'interprétation des absorptions infrarouges, ainsi que pour ses précieux conseils sur la manipulation relative au FTIR. Je tiens également à souligner l'aide très précieuse du Dr. J.-P. CRINE (IREQ) pour ses discussions sur les câbles et la caractérisation des polymères.

Un merci tout spécial au Dr. L. LAMARRE (IREQ) ainsi qu'à R. MORIN (IREQ) pour les jonctions de câble nécessaires à mon expérience, ainsi que pour les renseignements pertinents les concernant, qu'ils m'ont fournis.

Je ne saurais passer sous silence l'appui du personnel technique du service Câbles et Isolants, et particulièrement celui de P.-E. BEAUDOIN pour son aide si souvent appréciée.

La réalisation de ce mémoire a été supportée financièrement par une bourse d'étude du *Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche (FCAR)* et une subvention de recherche du *Conseil de la Recherche en Sciences Naturelles et Génie (CRSNG)*.

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire iv

Abstract vi

Remerciements viii

Liste des tableaux xii

Liste des figures xiii

Liste des symboles xv

Liste des abréviations xvii

1. Introduction 1

1.1. Le polyéthylène 1

1.1.1. Structure et morphologie 1

1.1.2. Oxydation et dégradation du polyéthylène 5

1.1.3. Aperçu sur la technologie des câbles 8

1.2. La spectrométrie infrarouge 11

1.3. La tenue diélectrique 12

1.3.1. Claquage intrinsèque vs claquage extrinsèque 13

1.3.2. Traitement statistique des résultats 17

2. Expérimental 19

2.1. Préparation des échantillons 19

2.2. Mesures de claquage diélectrique 24

2.2.1. Normes sur le claquage des films minces 26

2.2.2. Conception de la cellule de claquage 27

2.3. Caractérisation par spectrométrie infrarouge 32

3. Résultats et discussion 36

3.1. Résultats préliminaires 36

3.2. Mesures de spectrométrie infrarouge 39

3.3. Mesures de claquage diélectrique 48

3.4. Mesures de densité 52

3.5. Interprétation et discussion 53

4. Conclusions 56

Bibliographie 59

Annexe A - La statistique de Weibull 64

Annexe B - Calcul de la variation de la force magnétique vs distance inter-électrodes 71

Annexe C - Valeur efficace du champ électrique 76

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 - Résumé des principales propriétés des deux principaux types de polyéthylène (tirées de Billmeyer [2] et Bartnikas [4]). 3

Tableau 1.2 - Résultats de Röhl [9], exprimant la relation entre le claquage électrique et le niveau d'oxydation. 6

Tableau 2.1 - Quelques bandes d'absorption du polyéthylène et des principaux antioxydants utilisés dans l'isolation du PRC [33][34]. 34

Tableau 3.1 - Variation de quelques pics en fonction de leurs positions dans le câble. 43

Tableau 3.2 - Résultats des essais de claquage (voir Fig. 1.4 pour le positionnement des échantillons). 48

Tableau 3.3 - Résumé des essais de claquage. 49

Tableau 3.4 - Comparaison des résultats de claquage de Pélissou [22] et du présent travail. 51

Tableau A.1 - Quelques valeurs de b et les largeurs à mi-hauteur correspondantes des distributions Weibull obtenues. 69

LISTE DES FIGURES

Fig. 1.1 - Variation du volume spécifique en fonction de la température. 4

Fig. 1.2 - Cycle de l'oxydation du polyéthylène [13]. 7

Fig. 1.3 - Section d'un câble avec la position de ses principales composantes. 10

Fig. 1.4 - Schéma illustrant une jonction simple, localisant ses principales parties et les diverses sections prélevées pour cette expérience. 10

Fig. 1.5 - Deux configurations d'électrodes sphériques souvent utilisées pour des mesures de claquage, a) film mince dans un bain d'huile, b) échantillon encastré [24]. 16

Fig. 1.6 - Schéma illustrant une distribution cumulée de Weibull typique. 18

Fig. 2.1 - Schéma illustrant le découpage en rubans d'une section de câble. 21

Fig. 2.2 - Schéma du principe utilisé pour les évaporations d'or (vue de profil). 23

Fig. 2.3 - Vue de haut des plaques utilisées pour l'évaporation (design final). 23

Fig. 2.4 - Support pour films minces. 29

Fig. 2.5 - Schéma illustrant le fonctionnement du système d'électrodes utilisées. 29

Fig. 2.6 - Montage du système d'électrodes utilisées. 31

Fig. 2.7 - Schéma du montage utilisé pour les essais de claquage. 31

Fig. 3.1 - Spectre infrarouge du polyéthylène basse densité non vieilli [34]. 41

Fig. 3.2 - Spectres FTIR d'échantillons de PRC au voisinage du semi-conducteur intérieur. 41

Fig. 3.3 - Spectres FTIR d'échantillons de PRC au voisinage du semi-conducteur extérieur. 42

Fig. 3.4 - Distribution radiale du coefficient d'absorption associé aux groupements esters (1741 cm^{-1}). 44

Fig. 3.5 - Spectre infrarouge du copolymère EVA (60:40), sur lequel on note une forte absorption à 1738 cm^{-1} (5,75 µm) [34]. 46

Fig. 3.6 - Variation radiale du claquage local pour chacune des trois sections de câble. 50

Fig. 3.7 - Graphique de Weibull, échantillon VS, à 1,1 mm du conducteur intérieur. 50

Fig. 3.8 - Densité des échantillons en fonction de leur position radiale. 53

Fig. A.1 - Illustration de la densité de probabilité de Weibull pour quelques valeurs du paramètre de forme. 69

Fig. B.1 - Deux sphères magnétiques, uniformément chargées et de charges opposées, sont placées en proche voisinage. 71

Fig. B.2 - Détermination du déplacement des charges pour deux sphères chargées en proche voisinage. 74

Fig. C.1 - Illustration du problème du champ électrique produit par deux sphères de charges égales et opposées dans un milieu diélectrique parfait. 77

LISTE DES SYMBOLES

Note: Les quantités vectorielles sont notées en caractères gras dans le texte.

α	:	*paramètre d'échelle de la statistique de Weibull*
β	:	*paramètre de forme de la statistique de Weibull*
χ	:	*taux de cristallinité*
ε	:	*absorptivité intrinsèque ou permittivité diélectrique (selon le contexte)*
ϕ	:	*diamètre*
θ_B	:	*angle de Brewster*
λ	:	*longueur d'onde*
μ	:	*perméabilité magnétique*
ρ	:	*densité de charges volumique (électriques ou magnétiques, selon le contexte)*
σ	:	*densité de charges électriques de surface*
τ	:	*temps de relaxation moléculaire*
$\mathbf{A}$	:	*potentiel-vecteur*
$\mathbf{B}$	:	*induction magnétique*
C	:	*concentration*
d	:	*épaisseur de l'échantillon; distance inter-électrodes*
$\mathbf{D}$	:	*induction électrique*
$\mathbf{E}$	:	*champ électrique*
E_c	:	*tenue diélectrique ou champ de claquage*
$\mathbf{F}$	:	*force*

H	:	*champ magnétique*
k	:	*nombre d'onde spectroscopique ("fréquence" $1/\lambda$, en cm^{-1})*
l_a	:	*longueur de la plus grande cavité dans le modèle d'Artbauer*
l_M	:	*longueur de la plus grande cavité de Matsuoka*
l_p	:	*longueur de la plus grande cavité dans le modèle de Pélissou*
N	:	*nombre d'électrons*
p	:	*volume libre fractionnaire ($= v_l/v$)*
P	:	*variable désignant une probabilité*
P_{cum}	:	*probabilité cumulée*
q	:	*charge électrique*
q_m	:	*charge magnétique*
R	:	*rayon*
T	:	*température*
T_f	:	*température de fusion*
T_g	:	*température de transition vitreuse*
T_x	:	*température critique (modèle de Pélissou)*
U	:	*potentiel électrostatique*
v	:	*volume spécifique*
v_a	:	*volume spécifique de la phase amorphe*
v_c	:	*volume spécifique de la phase cristalline*
v_l	:	*volume libre*
V	:	*voltage ou volume, selon le contexte*

LISTE DES ABRÉVIATIONS

(Entre parenthèses: synonymes et abréviations courantes)

AAN : *Analyse par Activation Neutronique (NAA)*

ASTM : *American Society for Testing and Materials*

c.a. : *courant alternatif*

cum : *cumulé(e) (utilisé en indice)*

CRSNG: *Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie*

DLTDP : *dilauryl thio dipropionate (antioxydant synergique)*

DSTDP : *distearyl thio dipropionate (antioxydant synergique)*

eff : *valeur efficace (utilisé en indice)*

ÉPM : *École Polytechnique de Montréal*

EVA : *poly(éthylène co-acétate de vinyle),*

FCAR : *Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche*

FTIR : *spectrométrie infrarouge par transformation de Fourier*

i.r. : *infrarouge*

IREQ : *Institut de recherche d'Hydro-Québec*

LMH : *largeur à mi-hauteur (d'une fonction)*

nor : *normalisé(e) (utilisé en indice)*

PE : *polyéthylène*

PEBD : *polyéthylène basse densité (PE branché, haute pression, LDPE)*

PEHD : *polyéthylène haute densité (PE linéaire, basse pression, HDPE)*

PP : *polypropylène*

PRC : *polyéthylène réticulé chimiquement (XLPE)*

R : *un radical quelconque (chaîne aliphatique)*

Nomenclature adoptée pour l'identification des échantillons:

N : *échantillon neuf (non vieilli, référence)*

VC : *échantillon vieilli prélevé près du centre de la jonction*

VS : *échantillon vieilli prélevé à la sortie de la jonction*

1. INTRODUCTION

1.1. Le polyéthylène

1.1.1. Structure et morphologie

Le polyéthylène *(PE)* est très étudié de nos jours car c'est le polymère qui possède la structure la plus simple. Il est produit par la polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) [1]. Pour sa part, l'éthylène est un sous-produit du craquage catalytique d'hydrocarbures [2]. Le PE a pour structure un enchaînement simple de groupement CH_2, soit:

$$[-CH_2-CH_2-]_n.$$

Deux procédés de base sont utilisés dans sa fabrication. Le procédé haute pression donne naissance à un PE de basse densité (PEBD) tandis que le procédé basse pression résulte en un produit de haute densité (PEHD) [2].

Afin de conférer une plus grande intégrité mécanique au polyéthylène (résistance au fluage à haute température), l'isolation de PE est préalablement réticulée (à environ 180°C). Le polymère alors obtenu est appelé *polyéthylène réticulé chimiquement (PRC).* Il est créé par l'incorporation de peroxydes, tels que le dicumyl peroxyde et le di-*t*-butyl peroxyde. Ces peroxydes ont l'avantage d'être relativement stables à température ambiante et de se décomposer en radicaux libres à plus haute

température, permettant la réticulation du polyéthylène. Une fois cette réaction initiée, de rapides réactions exothermiques se produisent, donnant lieu à la polymérisation [2].

Le polyéthylène fut utilisé pour la première fois, en tant qu'isolant électrique, en 1944. Il servait alors à isoler des câbles de 5 et 15 kV [3]. Depuis ce temps, son utilisation n'a cessé de croître dans les câbles basse et moyenne tension [4]. Le PE est utilisé à cause de ses bonnes performances électriques et son faible coût de fabrication. Depuis les années 60, on utilise le PRC dans l'isolation des câbles de transport 275 kV (longue distance) et 500 kV (courte distance) [5], entre autres, mais surtout dans les câbles de distribution (15-30 kV).

Or, il advient parfois que des surcharges de courant dans le réseau électrique entraînent une augmentation excessive de température, dépassant la température maximale acceptée en service (90°C), et donc la fusion de la gaine isolante du câble. Cependant, à cause de sa structure particulière, le PRC demeure encore utilisable au-delà de son point de fusion (près de 110°C), température pour laquelle le PEBD serait trop fluide.

Le PE est un matériau semi-cristallin. Ses chaînes moléculaires cristallisent sous forme de lamelles et dépendent du taux de branchement en sphérulites, mais, en raison de leur enchevêtrement, une phase amorphe est toujours présente [1][6]. On définit le *taux de cristallinité*, représenté par le symbole χ, comme la fraction des molécules se manifestant sous leur forme cristalline. On appelle volume libre l'espace intermoléculaire rendu disponible, pour le transport électronique, par agitation moléculaire interne dans le PE. Le volume libre, v_l, est un volume spécifique et est généralement défini par la relation [1]:

$$v_l(T) = v(T) - v_o(T) \tag{1.1}$$

où v et v_o sont respectivement les volumes spécifiques total et cristallin à la température T. Cette relation est illustrée à la figure 1.1, montrant l'effet d'une variation de température sur le volume libre. Notons que la droite $v_o(T)$ correspond, à toutes fins pratiques, à une droite horizontale et peut donc, pour de faibles plages de températures, être considéré comme une constante.

Dans le tableau suivant sont réunies les principales caractéristiques de quelques catégories de polyéthylène. La fusion d'un polymère étant caractérisée par un étalement de son point de fusion, T_f est représenté la température correspondant au maximum de vitesse de fusion. Notons qu'une augmentation de χ se manifeste par un accroissement de densité du PE.

matériau	χ (%)	densité	T_f (°C)
PEHD	≈ 90%	0,941-0,965	135
PEBD	50-60%	0,918-0,938	115
PRC	30-50%	0,910-0,925	110

Tableau 1.1 - Résumé des principales propriétés des deux principaux types de polyéthylène (tirées de Billmeyer [2] et Bartnikas [4]). χ représente le taux de cristallinité.

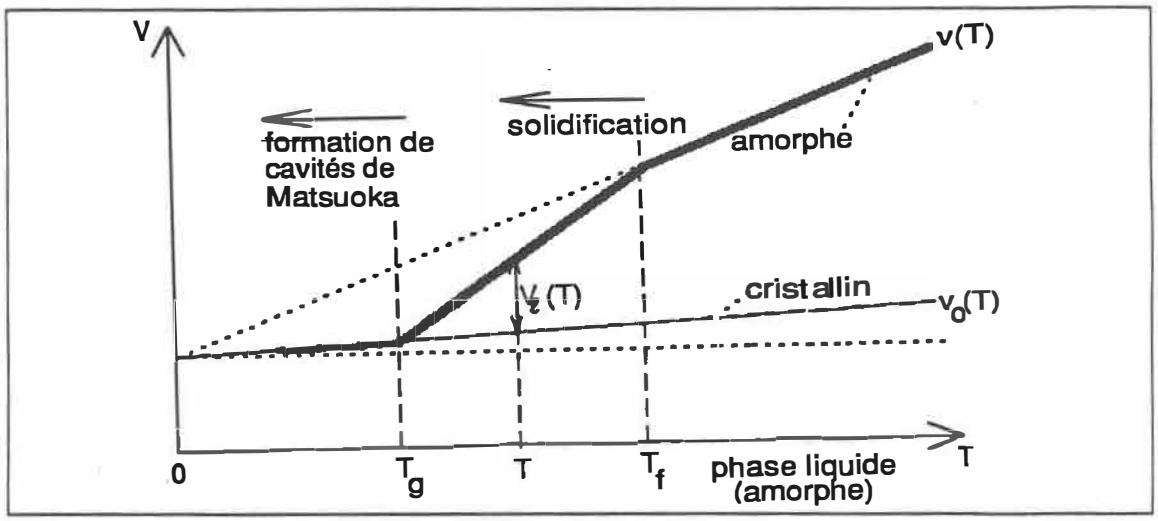
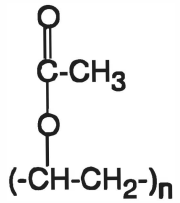


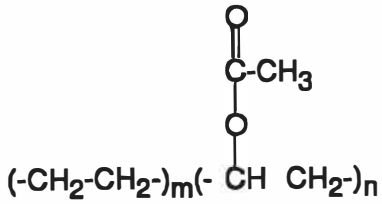
Fig. 1.1 - Variation du volume spécifique en fonction de la température.

Au cours des années 60, Shiro Matsuoka constata une différence entre les valeurs de cristallinité, selon qu'elles étaient calculées par enthalpie différentielle (χ_H) ou par dilatométrie (χ_D). Pour expliquer ce phénomène, il proposa que la viscosité et l'encombrement spatial, lors du refroidissement, empêchent la cristallisation complète du polymère [7]. Il y aurait alors formation de cavités (10-20 Å de diamètre), baptisées *cavités de Matsuoka*, entre les cristallites et la partie amorphe. L'espace entre les macromolécules est donc composé de deux types: le volume libre, auquel se superpose des microcavités de Matsuoka.

Pour conclure, mentionnons que l'éthylène est aussi employé dans la fabrication des semi-conducteurs recouvrant les câbles électriques. Dans ces derniers, il est copolymérisé avec de l'acétate de vinyle ($CH_3COOCH{=}CH_2$), lui-même produit à partir d'acide acétique (CH_3COOH) [8]. La polymérisation de l'acétate de vinyle donne le poly(acétate de vinyle):



et, lorsqu'elle est réalisée en présence d'éthylène, elle donne naissance à un copolymère nommé poly(éthylène *co*-acétate de vinyle), mieux connu dans le domaine des isolants électriques sous l'appellation EVA (m:n), le rapport m:n étant la proportion moléculaire des deux monomères:



Ce dernier est mélangé avec du noir de carbone afin de le rendre conducteur, d'où son opacité et son qualificatif de "semi-conducteur". On utilise ce copolymère à cause de sa ressemblance avec le PE permettant, principalement, d'obtenir de meilleurs contacts avec l'isolation du câble.

1.1.2. Oxydation et dégradation du polyéthylène

Parmi les différentes recherches réalisées sur les propriétés diélectriques du PE, Röhl [9] a trouvé, comme le montre le tableau 1.1, que la tenue diélectrique augmente

légèrement avec le nombre de groupements carbonyles (C=O) rattachés à la chaîne principale. Toutefois, il ne semble pas y avoir unanimité sur ce point. Bien d'autres études se sont heurtées à des résultats parfois contradictoires (par exemple: en 1980, Mizutani trouvait que la mobilité électronique augmentait avec l'oxydation [10], alors qu'ultérieurement, Davies observait le contraire [11]). C'est pourquoi il est intéressant d'étudier le comportement de la tenue diélectrique du PE utilisé dans les câbles en fonction de leur degré d'oxydation.

Type d'échantillon	Concentration (C=O/1000CH_2)	E_c (MV/cm)
PE	≈ 0,01 0,2	8,38 8,22
PE oxydé	0,6 0,53	9,22 9,25
Copolymère E/CO	23 23 53	9,14 9,30 10,15

Tableau 1.2 - Résultats de Röhl [9], exprimant la relation entre le claquage électrique et le niveau d'oxydation.

Les câbles sont susceptibles d'être exposés à de forts courants lors de défaillances électriques, accélérant leur vieillissement et causant un fort jaunissement de l'isolation [12].

Le cycle de l'oxydation du polyéthylène est relativement bien connu [13][14]: lorsque des peroxydes sont à l'origine du phénomène (comme c'est le cas pour la fabrication du PRC), l'oxydation progresse à partir d'hydroperoxydes, selon le schéma présenté à la figure 1.2.

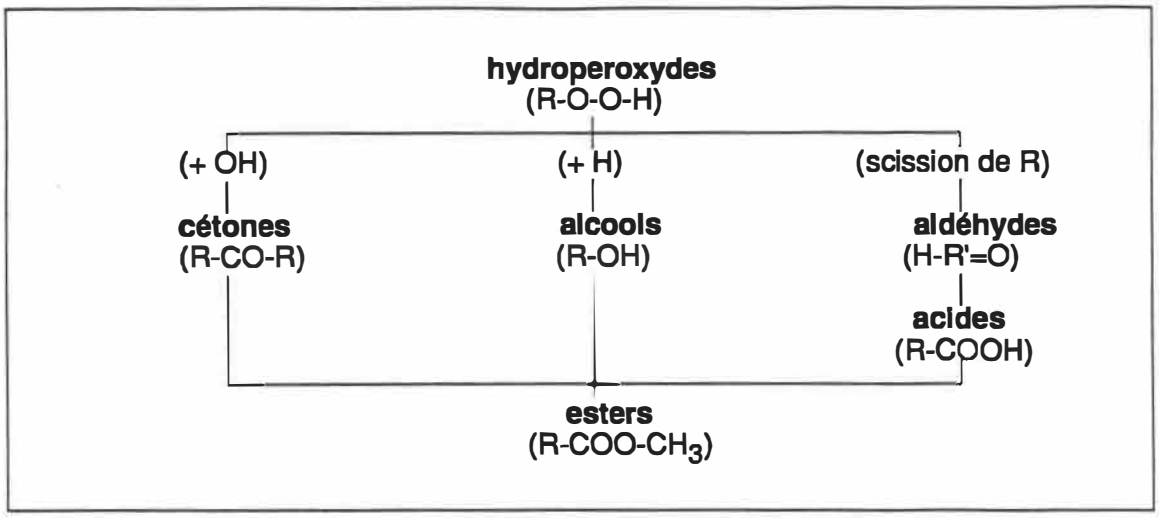


Fig. 1.2 - Cycle de l'oxydation du polyéthylène [13].

Nous constatons, sur ce schéma, que les esters ne se forment qu'à la toute fin du cycle, ce qui explique pourquoi les cétones sont généralement utilisées pour caractériser le niveau d'oxydation d'un polymère.

Notons que, selon Sasakura [15], l'oxydation se produirait indépendamment de la cristallinité, et donc, autant dans la phase amorphe que dans la partie cristallisée.

En plus du phénomène d'oxydation, le polyéthylène peut aussi subir des dégradations thermiques lorsqu'il est porté à de très hautes températures. En l'absence d'oxygène, le polyéthylène se dégrade thermiquement par la scission aléatoire de ses macromolécules, produisant un mélange d'alcanes et d'alcènes [16]. Ces petites molécules s'évaporent bientôt à cause de l'intense chaleur ayant généré la dégradation [14]. Dans le cas du PE, un début de perte de masse est observé aux environs de 410°C pour s'accentuer de plus en plus rapidement lorsqu'on s'approche de 475°C [14].

Soit P_n, une chaîne de type polyéthylène à n carbones et $P_n\cdot$, le radical obtenu de P_nH, après avoir arraché un hydrogène. Le processus proposé par Stivala est le suivant [14]:

* scission aléatoire de la chaîne principale

$$P_nH \rightarrow P_m\cdot + P_{n-m}\cdot \tag{1.2}$$

* capture d'un hydrogène d'une chaîne plus longue

$$P_m\cdot + P_nH \rightarrow P_mH + P_n\cdot \tag{1.3}$$

* scission de la chaîne principale

$$P_n\cdot \rightarrow P_{m-2}\text{-}CH{=}CH_2 + P_{n-m}\cdot \tag{1.4}$$

* redistribution des liaisons entre les radicaux formés

$$P_n\cdot + P_m\cdot \rightarrow P_{n-2}\text{-}CH{=}CH_2 + P_{m-2}\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \tag{1.5}$$

* scission d'un radical oléfinique, qui pourra éventuellement former un alcène

$$P_n\text{-}CH{=}CH_2 \rightarrow P_{n-1}\cdot + \cdot CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \tag{1.6}$$

Expérimentalement, on peut vérifier que les chaînes les plus longues sont les premières formées et donc les premières à s'évaporer [16].

1.1.3. Aperçu sur la technologie des câbles

Le polyéthylène est très inerte chimiquement mais vieillit en présence de lumière et d'oxygène, avec perte de résistance électrique et mécanique. Des antioxydants sont utilisés afin de retarder cette réaction. De plus, les câbles (cf Fig. 1.3) sont revêtus de

semi-conducteurs, composés de EVA (réf: section 1.1.1) et de particules de carbone[1]. Le semi-conducteur permet de réduire l'intensité du champ électrique autour du câble.

Environ 5% de la production de PRC est utilisée dans le domaine de l'isolation des câbles et des fils électriques [2].

Les câbles de distribution d'électricité sont reliés entre eux par l'entremise de *jonctions* (cf Fig. 1.4). Il s'agit d'un «dispositif préfabriqué ou confectionné sur place, destiné à assurer la liaison électrique et mécanique entre deux câbles afin de former un circuit continu» [17]. Lorsqu'elle sert à relier deux câbles similaires, on la qualifie de jonction simple. Les deux conducteurs de câble sont maintenus en contact au centre de la jonction par l'intermédiaire d'un *manchon comprimé*. Ce dernier est un «raccord de forme tubulaire dans lequel les âmes sont rendues solidaires par compression, et qui assure la liaison mécanique et électrique des deux tronçons de câbles» [17].

Dans les câbles de distribution, les effets thermiques les plus importants sont observés près de telles jonctions. Nous avons donc opté pour l'analyse d'une longueur de câble, apparemment très dégradée thermiquement, prélevée à l'intérieur d'une jonction préalablement vieillie sous haute tension. Les sections ayant servi à l'échantillonnage sont indiquées sur la figure 1.4 par les codes VC, VS et N.

---

[1] Les particules de carbone sont utilisées afin de conférer des propriétés conductrices aux semi-conducteurs. Elles servent également à augmenter la résistance à l'étirement et à la dureté, ainsi que d'écran aux rayons ultraviolets [4].

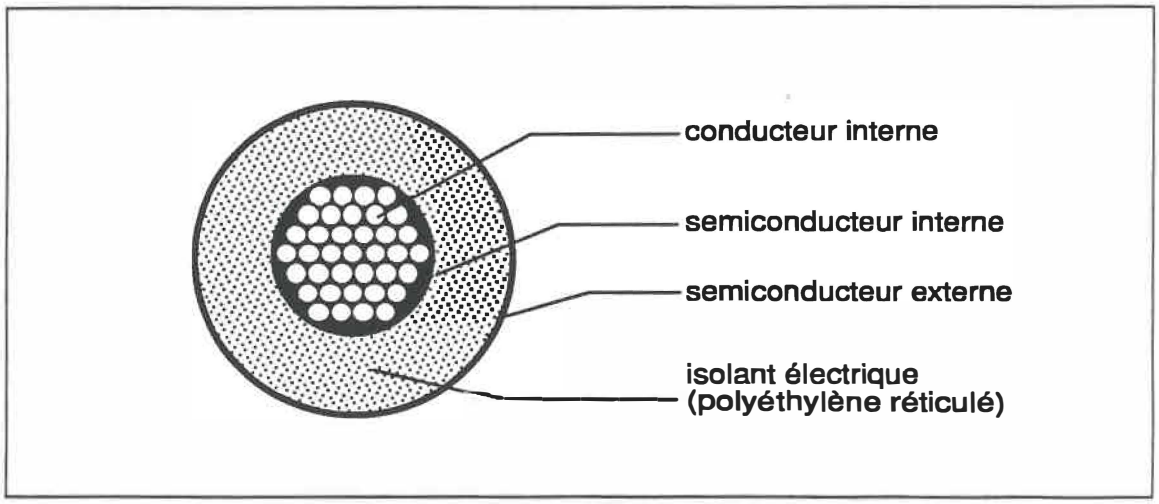


Fig. 1.3 - Section d'un câble avec la position de ses principales composantes.

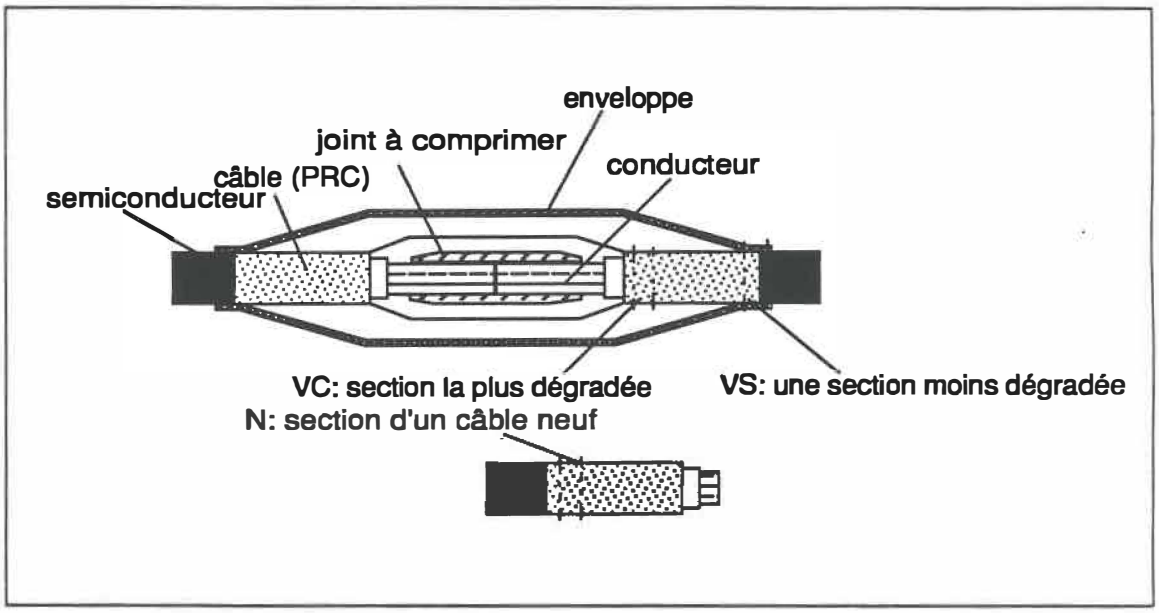


Fig. 1.4 - Schéma illustrant une jonction simple, localisant ses principales parties et les diverses sections prélevées pour cette expérience.

VC= échantillon vieilli au centre de la jonction;
VS= " vieilli à la sortie " " " ;
N= " neuf.

1.2. La spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est très utile pour caractériser les matériaux organiques et polymériques. Elle permet de mesurer les énergies de vibration de molécules correspondant aux fréquences infrarouges.

La méthode consiste à mesurer l'intensité d'un faisceau infrarouge transmis à la sortie d'un échantillon puis d'en déduire la fraction absorbée. Dans le cas où les échantillons ont des surfaces quasi-parallèles, il est recommandé de les incliner à angle de Brewster (θ_B), de manière à éliminer les réflexions multiples, donnant lieu à des franges d'interférence dans le spectre FTIR.

La mesure consiste en un balayage spatial de l'échantillon par un montage de type interféromètre de Michelson (interférence entre un miroir fixe et un deuxième, mobile). Le spectre obtenu est converti dans le domaine fréquentiel par transformation de Fourier.

La loi de *Bouguer-Beer* (aussi appelée loi de *Beer-Lambert*) nous permet de déterminer la concentration d'une espèce absorbante à partir de son spectre d'absorption. Elle s'énonce ainsi:

$$\left| \begin{array}{ll} I & = I_0 e^{-A} \\ A & = C\varepsilon d \end{array} \right. \qquad (1.7)$$

où I_0 et I représentent respectivement les intensités des rayonnements incident et transmis, A est l'absorbance totale, C est la concentration de l'élément considéré, ε est l'absorptivité intrinsèque et d est l'épaisseur traversée par le faisceau dans l'échantillon.

On se sert habituellement d'une courbe d'étalonnage, établie à partir de concentrations d'espèces connues, pour calculer la constante d'absorption intrinsèque ε du matériau.

1.3. La tenue diélectrique

Il est largement admis que les phénomènes d'arborescence et de décharges partielles dans des vacuoles gazeuses accélèrent le vieillissement de l'isolation des câbles. Toutefois, il n'est pas encore établi que ces phénomènes aient une influence sur la tension de perforation du polyéthylène.

On définit le *claquage diélectrique* comme l'événement qui survient à cause d'une augmentation de la conductivité d'un diélectrique sous tension, limitant le champ électrique pouvant être soutenu [18]. Le champ électrique maximal auquel on peut soumettre un échantillon avant qu'il y ait claquage est la *tenue diélectrique* (champ de claquage). Le phénomène de claquage est mis en évidence par une rupture abrupte à travers l'épaisseur de l'échantillon, résultant en la perforation visible et la décomposition du spécimen dans cette région [19].

Le claquage peut se manifester sous plusieurs formes. On dit qu'il est *intrinsèque* si seule la nature du matériau contribue à sa rupture finale. Dans le cas contraire, on le qualifie d'*extrinsèque*. En pratique, il est presqu'impossible d'observer un claquage intrinsèque; on peut toutefois s'en rapprocher de beaucoup en fabriquant les échantillons avec un matériau très propre, en y encastrant les électrodes, et en évitant toute bulle d'air emprisonnée.

D'une manière générale, le claquage d'un diélectrique peut être causé par [19]:

* *des décharges électriques:* ces dernières provoquent un champ local intense qui, dans le cas d'un solide, apparaissent soit dans le milieu environnant soit dans des cavités, créant un chemin par érosion;
* *un effet thermique:* les pertes par effet Joule contribuent à augmenter localement la température, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité, d'où une instabilité thermique conduisant au claquage du spécimen;
* *un effet électromécanique:* la haute tension crée des tensions mécaniques à l'intérieur du diélectrique, ce qui entraîne un déséquilibre conduisant au claquage;
* *les propriétés intrinsèques du matériau:* à partir d'un certain niveau de tension critique, les électrons sont accélérés à travers toute l'épaisseur de l'échantillon.

1.3.1. Claquage intrinsèque vs claquage extrinsèque

La théorie du claquage associé au volume libre est un exemple visant à expliquer le claquage intrinsèque. Artbauer a élaboré une telle théorie pour expliquer le claquage de polymères amorphes [20]. Selon cette théorie, l'énergie gagnée par un électron en passant à travers un certain nombre de cavités, alignées dans la direction du champ électrique appliqué, conduirait au claquage du matériau. Cette situation se traduit par les équations suivantes:

$$W = e\, E_c \cdot l_a \qquad (1.8)$$

où: $$l_a = 0{,}5\,\{1 - \frac{\ln(0{,}217NVp)}{\ln[1-(1-p)^6]}\}\,d, \qquad T < T_g \qquad (1.9a)$$

$$= 0{,}5\,\{1 - \frac{\ln(0{,}217NVp^2t/\tau)}{\ln[1-(1-p)^6]}\}\,d, \qquad T > T_g \qquad (1.9b)$$

où $p = v_l/v$ est le volume libre fractionnaire; t, la durée de formation de l_a et τ, le temps de relaxation moléculaire. Ces expressions indiquent que la distance l_a peut être formée au moins une fois avec une probabilité de 50% dans un polymère de volume V, avec la participation de N électrons. Lorsque W est suffisamment grand, le champ de claquage résultant est alors inversement proportionnel à la longueur totale des cavités. Ce modèle décrit relativement bien la décroissance de la tenue diélectrique lorsque la température augmente.

Cependant, dans le cas qui nous préoccupe, soit celui des polymères semi-cristallins (*e.g.* le polyéthylène), ce modèle n'a été que partiellement validé [21]. Dans sa version modifiée de la théorie d'Artbauer, Pélissou suggère que la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales serait due à la présence de cavités de Matsuoka, augmentant le trajet balistique disponible aux électrons. Si l_M est la longueur cumulée des cavités de Matsuoka, on trouve:

$$W = e\,E_c \cdot l_p \qquad (1.10)$$

où $$l_p = l_M + cte \times l_a \qquad T < T_x \text{ et } 0 < cte < 1$$
$$= l_a \qquad T > T_x \qquad (1.11)$$

où T_x est la température pour laquelle la probabilité que le claquage provienne d'une cavité de volume libre (l_a; cf éq. 1.9) ou d'une cavité de Matsuoka (l_M) est la même. Pélissou [22] et Lessard [23] ont pu confirmer la validité de ce type de modèle pour le cas du PEBD et du PEHD, respectivement.

Dans des essais de claquages, on rencontre souvent des problèmes liés aux décharges partielles, manifestations électriques indésirables abaissant la tension de claquage via la détérioration du film exposé et la concentration de champ électrique. Ces décharges sont en fait de petits arcs électriques initiés dans le milieu entourant l'isolant testé. Elles sont générées dans le moins isolant des milieux en présence.

Le fait d'avoir une isolation solide tout autour des électrodes permet de limiter de beaucoup les décharges partielles précédant le claquage, augmentant par la même occasion la valeur de la tenue diélectrique, qui se rapproche alors beaucoup plus d'un claquage intrinsèque.

Cependant, bien que la technique d'encastrement des électrodes (cf figure 1.5) se prête bien à une caractérisation intrinsèque du polymère [22][24], on ne peut l'appliquer dans le cas d'échantillons découpés ou de films diélectriques. On doit alors se contenter d'une valeur *extrinsèque* pour le claquage. Dans ce cas, le matériau et les électrodes doivent être immergés dans un liquide diélectrique de façon à limiter les possibilités de contournements pouvant se réaliser dans l'air. Cependant, plus les films sont minces, plus la qualité des électrodes et la nature du liquide contribuent à la valeur de la tenue diélectrique mesurée. Une grande attention doit donc être apportée à l'uniformité des surfaces des électrodes [25].

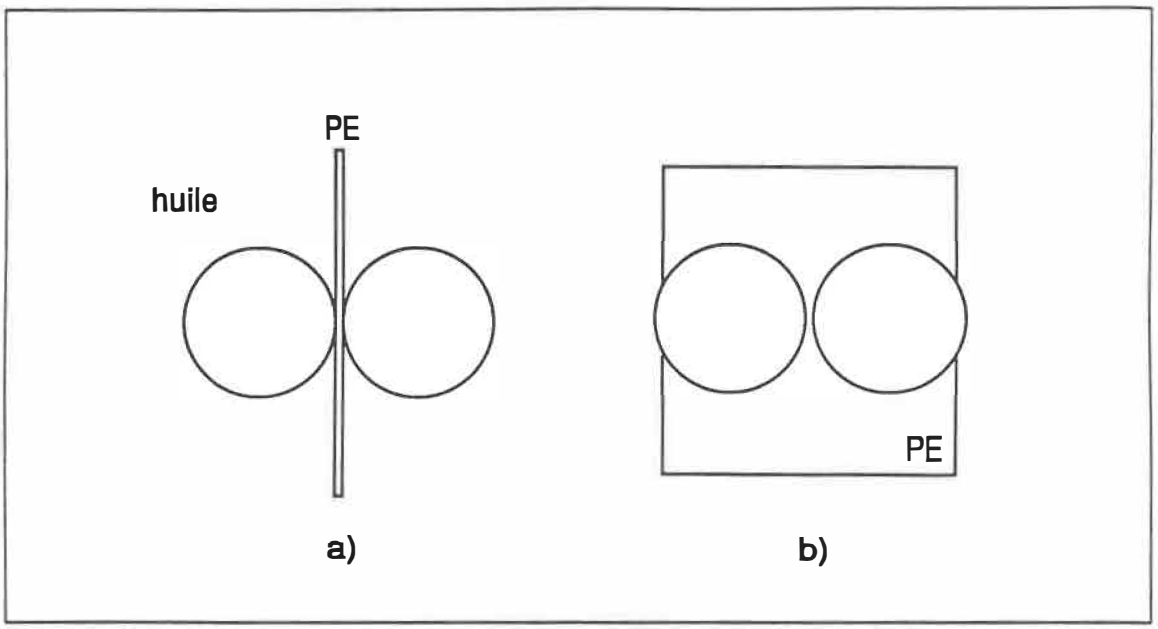


Fig. 1.5 - Deux configurations d'électrodes sphériques souvent utilisées pour des mesures de claquage, a) film mince dans un bain d'huile, b) échantillon encastré [24].

Les décharges partielles, tout en pulvérisant le solide, initient la formation de bulles gazeuses dans le liquide environnant. Gamez-Garcia et al [26] ont détecté diverses espèces chimiques, disposées de façon circulaire autour du centre d'électrodes planes cylindriques, sur du PRC exposé à des décharges partielles dans l'air. On retrouve notamment le groupement carbonyle (C=O), principal résultat du phénomène de l'oxydation.

Notons finalement que ces décharges contribuent à augmenter localement la température de l'échantillon [6] et qu'on peut diminuer leur influence en augmentant la vitesse de montée de la tension électrique utilisée pour les tests (cf [27] et Annexe A).

1.3.2. Traitement statistique des résultats

Étant donné que le claquage survient aléatoirement, on doit utiliser un traitement statistique des données pour analyser ce type de mesures. En général, on utilise à cette fin une distribution de type *Weibull* (décrite en Annexe A). Elle est définie à partir de sa probabilité cumulée de claquage et est déduite de la distribution de Poisson [27]. Elle s'appuie sur le fait que l'initiation du claquage se produit sur une très petite région dans le volume, entraînant le claquage par perforation de tout le volume. Un minimum de dix mesures est nécessaire afin d'améliorer la signification statistique des résultats. La statistique de Weibull est définie par sa probabilité cumulée:

$$P_{cum}(E_c) = 1 - \exp - \left[\frac{E_c}{\alpha} \right]^{\beta} \tag{1.12}$$

Dans cette équation, α est un paramètre d'échelle représentant la valeur de E_c pour laquelle 63,2% des claquages se sont produits et β est un paramètre de forme donnant une idée de la dispersion des données (une valeur élevée indique un faible éparpillement). On peut déterminer les paramètres Weibull par régression linéaire sur un graphique Weibull (cf Fig. 1.6).

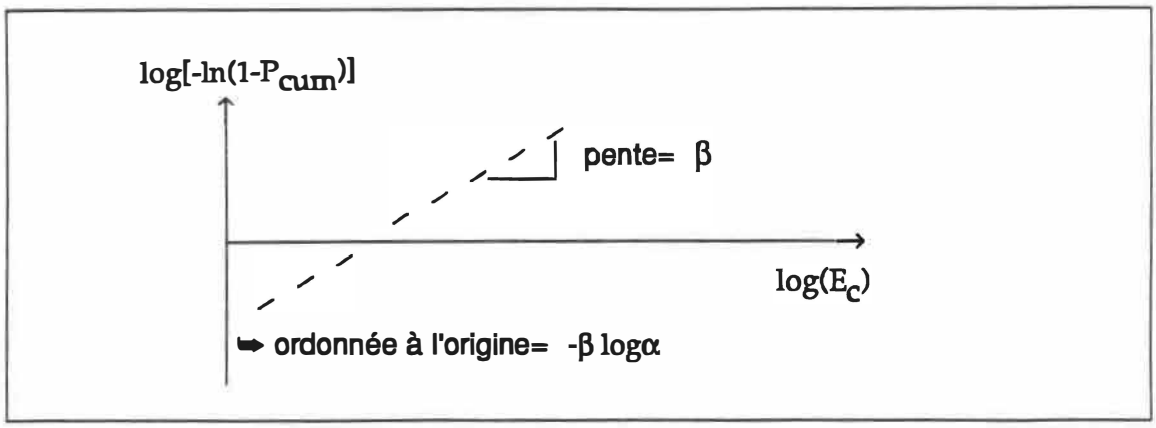


Fig. 1.6 - Schéma illustrant une distribution cumulée de Weibull typique.

Ce type de distribution nous donne une ligne droite sur un graphique $\log[-\ln(1-P_{cum})]$ vs $\log E$, de pente β. Le facteur de corrélation des deux coordonnées est alors typiquement de l'ordre de 0,95. La valeur de α peut être déduite de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression. Mentionnons finalement que le champ de claquage, E_c, est fonction du volume exposé selon la *loi de transformation des volumes* (cf A.11).

2. EXPÉRIMENTAL

Dans cette section, nous examinerons les procédures utilisées pour la préparation des échantillons de PRC, ainsi que les aspects techniques de la caractérisation infrarouge et des mesures de claquage diélectrique.

Les échantillons seront découpés en rubans minces, de façon à observer des sections à niveaux constants de dégradation, puis caractérisés par FTIR dans la bande absorbante caractéristique de l'oxydation. Nous utiliserons une technique de mesure de claquage respectant les normes ASTM en vigueur pour le claquage des films minces diélectriques.

Notons que la défaillance, à l'origine du claquage de la jonction utilisée, a eu lieu au niveau du manchon comprimé, de sorte que les dégâts provoqués par les décharges partielles n'ont pas trop affecté le câble. Ainsi, le chauffage a pu se faire uniformément sur la circonférence du câble, plus intense au niveau du manchon et du conducteur et faiblissant en intensité à mesure qu'on s'éloigne radialement et longitudinalement dans l'isolation du câble. Ce fait a pu être vérifié, après découpage de la jonction, par observation du gradient de jaunissement de l'isolant électrique.

2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés pour cette expérience ont été prélevés sur un câble chauffé par un fort courant, et généré par une compression non-uniforme dans le

manchon d'une jonction simple. L'isolation électrique de ce câble en a été très sévèrement jaunie. Des observations similaires ont été faites à l'IREQ sur des câbles vieillis en laboratoire. Les températures alors atteintes afin d'observer un début de jaunissement pouvaient alors atteindre 250°C et plus[1], soit bien au-delà des 110°C marquant la fusion du PRC.

Les échantillons de câble PIRELLI 750MCM, 28 $kV_{c.a.}$, ont été prélevés dans une jonction (référence IREQ: **RM35-F**). L'ensemble jonction-câble a préalablement été soumis à un cycle de vieillissement subit de 4 minutes à 20°C et 4 minutes à 130°C, en laboratoire, sur une durée de 32 jours à 60,5 $kV_{c.a.}$. Une comparaison a été effectuée avec un câble neuf, possédant les mêmes spécifications que le premier. Les sections de câble, baptisées **VC** (échantillon vieilli, près du centre de la jonction), **VS** (échantillon vieilli, situé à la sortie de la jonction) et **N** (échantillon neuf), sont illustrées à la figure 1.4 du chapitre précédent.

Grâce à un microtome électrique *Reichert-Jung POLYCUT 5000*, des films de PRC d'une épaisseur de 50 µm ont été découpés à partir des sections de câbles. Les rubans ont été découpés à une vitesse de 2,5 mm/s avec retrait de la lame à 20,0 mm/s, 50 µm plus haut que l'échantillon (cf Fig. 2.1). Le microtome est équipé d'une lame en carbure de tungstène et sa vitesse, ainsi que la hauteur de la coupe (à ±1 µm), sont programmables.

La technique habituelle à l'IREQ consiste à découper des rubans avec un tour mécanique; la section de câble étant alors "déroulée" en spirale. Un tel procédé comporte deux principaux inconvénients: (1) le film n'a pas une épaisseur contrôlée

---

[1] Pour T = 250°C, on peut observer un début de jaunissement après environ une heure.

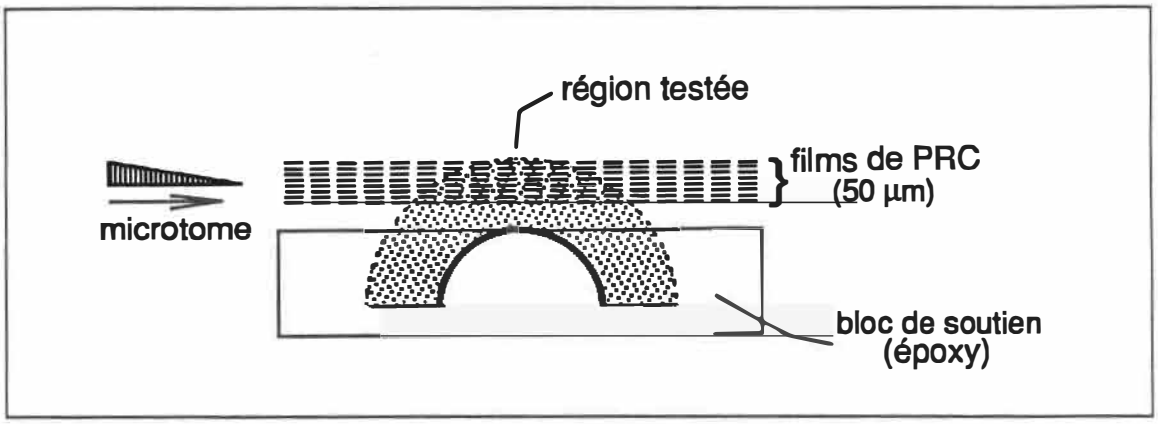


Fig. 2.1 - Schéma illustrant le découpage en rubans d'une section de câble. L'échantillon est préalablement immobilisé dans un moule de résine époxy.

entre le début et la fin du déroulement; (2) la lame est souvent plus ou moins abîmée, striant le film à cause d'impuretés métalliques incrustées dans la lame. De plus, un tel procédé permet difficilement de réaliser des tranches plus minces que 100 µm, les rubans obtenus étant alors tout ondulés sur les bords; voilà pourquoi nous avons dû opter pour un découpage en tranches plutôt qu'en rubans. La reproductibilité s'est avérée très bonne: la variation étant de ±0,5 µm d'épaisseur sur une vingtaine de mesures par échantillon.

Dans le but de limiter l'occurrence de décharges partielles dans l'huile, nous avons été amenés à évaporer des électrodes sur les échantillons. L'or (fil pur à 99,998% et de 0,25 mm ϕ) a été choisi comme matériau à cause de sa grande facilité à évaporer.

Les évaporations ont été effectuées à l'aide d'un évaporateur *Edwards E306A*. Les films de PRC, coincés entre deux plaques d'aluminium trouées (masque pour l'évaporation), étaient placées à 30 cm de l'élément chauffant (filament de tungstène en contact avec l'or). Une épaisseur de 500Å d'or a été déposée sur chacune des deux

faces des échantillons. La vitesse d'évaporation a été maintenue à environ 2 Å/s, sans dépasser ce seuil (durée totale de l'ordre de 30 secondes).

Notons que des essais ont aussi été réalisés avec des électrodes peintes en argent. Malheureusement, cette peinture n'adhérait pas bien au polyéthylène lorsqu'immergé dans l'huile, nous obligeant à reprendre la méthode décrite ci-haut. Notons également que, l'or étant très mou, il a été impossible de vérifier son épaisseur par profilage mécanique: la pointe d'un profileur DEKTAK y laisse immanquablement un sillon, même réglée à pression minimale.

L'un des problèmes particuliers aux électrodes planes est la concentration de champ sur les bords, pouvant entraîner le claquage par contournement des électrodes. Afin d'éviter ce problème, nous nous sommes arrangés pour obtenir des bords diffusés latéralement sur le film. Pour ce faire, nous avons rajouté une deuxième plaque perforée, jouant le rôle d'espaceur, entre le masque et l'échantillon (cf Fig. 2.2 et 2.3). De cette façon, la vapeur d'or a la possibilité de dévier légèrement par diffusion en dépassant le masque.

Reste à déterminer la forme et la dimension des électrodes. Nous nous sommes basés sur les travaux de Ieda et al [28] pour choisir ces paramètres. Ce groupe japonais a fait des essais semblables sur des films minces de PP avec électrodes asymétriques évaporées (une petite anode et une grande cathode), en tension continue. Nous avons constaté que, pour ce type de géométrie (petite électrode: 0,5 cm ϕ, grande électrode: 1,27 cm ϕ) en tension alternative, les essais étaient très difficilement reproductibles et que les contournements étaient plus fréquents que dans

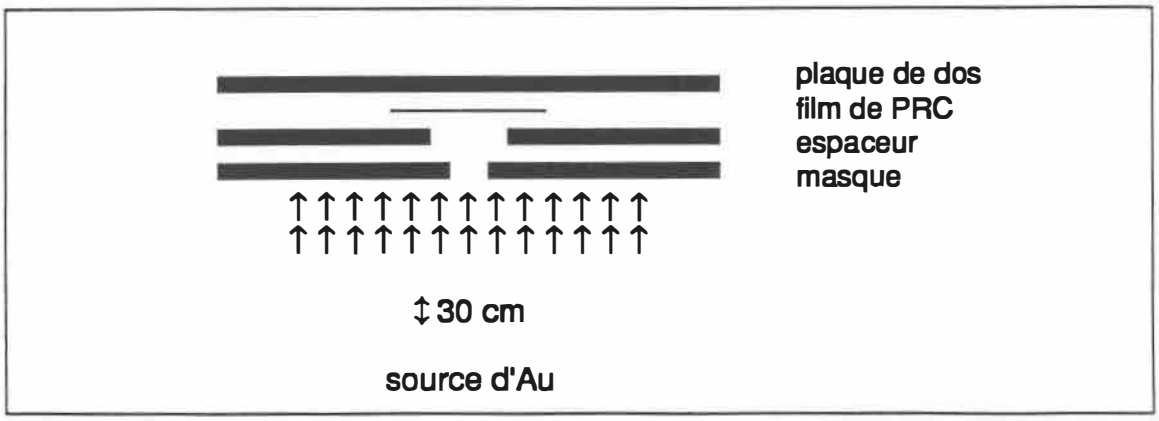


Fig. 2.2 - Schéma du principe utilisé pour les évaporations d'or (vue de profil). L'espaceur permet d'obtenir une diffusion sur les coins des électrodes, évitant les bords aigus.

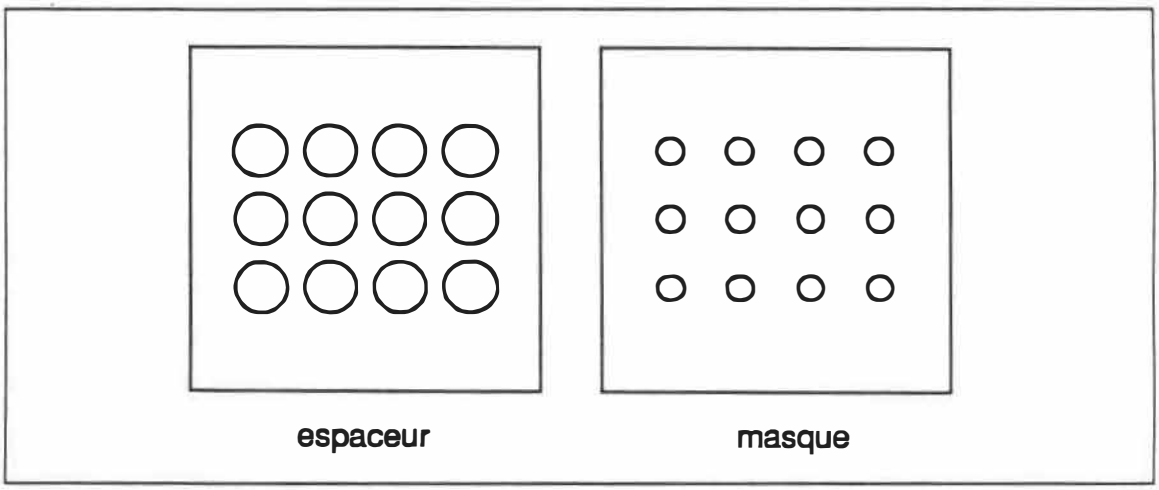


Fig. 2.3 - Vue de haut des plaques utilisées pour l'évaporation (design final).

le cas symétrique. À cause de la symétrie sinusoïdale de la tension appliquée, nous avons donc opté pour deux électrodes identiques de 1,27 cm ϕ.

Nous avons eu des problèmes liés à la présence de limaille d'aluminium (issue du découpage du conducteur) et de résine époxy (servant à assurer une bonne prise sur l'échantillon), ces deux éléments ayant tendance à se fixer sur la lame du microtome et à strier la surface de l'échantillon. Conséquemment, plus on s'approchait du

conducteur, plus les risques de striures étaient grandes (cf procédure de découpage à la Fig. 2.1). Ces striures sont indésirables pour des essais de claquage car elles constituent des régions de faiblesse pour l'échantillon (épaisseur plus petite, donc risque de claquage plus élevé).

Le problème de l'aluminium a été grandement atténué par l'élimination de la couche de PRC, à l'aide d'un tour mécanique, près de la région adjacente de la section de câble prélevée. Le problème de la résine époxy n'a pu être diminué que par une grande attention au moment du découpage en tranches et l'enlèvement des excédents qui pouvaient dépasser lors du découpage.

Pour ce qui est des évaporations, deux problèmes ont été rencontrés. Premièrement, les bords des électrodes sont irréguliers, d'où un risque plus grand d'effets de bords. Deuxièmement, l'or étant facilement striable, une manipulation soigneuse est nécessaire afin d'éviter d'abîmer les électrodes, que ce soit par le toucher, les contacts électriques ou les décharges partielles; ces dernières pulvérisent littéralement l'or sur l'échantillon, modifiant par le fait même la configuration des électrodes évaporées.

2.2. Mesures de claquage diélectrique

Nous avons effectué les mesures de claquage grâce à un spintermètre[2] *Baür PGO S-3*, utilisé à la fois comme source d'alimentation et appareil de mesure de haute tension. Les essais ont été faits en élevant graduellement la tension selon une rampe

---

[2] Le spintermètre est un éclateur destiné à certaines mesures électriques à très haute tension [29].

linéaire de 0,5 kV_{eff}/s. Le fait d'utiliser une rampe pour augmenter la tension permet de simplifier le paramètre temps d'exposition[3], t, dans l'expression de la statistique de Weibull (cf A.5 à A.8). L'appareil se déclenche aussitôt qu'un courant de 3 mA commence à circuler entre les deux électrodes. La valeur de la tension c.a., mesurée au déclenchement, est la tension nominale ($V_{crête}/\sqrt{2}$) [30].

Cet appareil peut être utilisé selon deux types de configurations: (1) en mode symétrique, chargeant chaque borne d'une charge opposée (V_1 = V et V_2 = -V), et permettant de monter la tension jusqu'à 90 kV_{eff}; (2) avec l'une des électrodes à la masse (V_1 = V et V_2 = 0), limitant la tension maximale à 45 kV_{eff}. L'appareil a été utilisé en *mode symétrique*.

Le film à claquer a été placé dans un bain d'huile silicone, nécessaire afin d'éviter les contournements qui se seraient produits en présence d'air.

Les échantillons ont été manipulés avec des gants propres à travers toutes les étapes; lors du découpage, une attention particulière a été portée sur la propreté de la lame; une élimination des débris d'aluminium (provenant du conducteur interne) et des débris de résine époxy (tenant le morceau de PRC à découper) a été réalisée; l'huile a été changée et la cellule nettoyée à tous les 10-12 claquages de façon à minimiser la contamination par des particules métalliques lors des claquages de même que la dégradation de l'huile en présence de haute tension; les électrodes ont été changées d'orientation régulièrement afin d'éviter que le claquage ne se produise sur un point

---

[3] Le temps d'exposition est le temps durant lequel l'échantillon est exposé au champ électrique, avant claquage. Si v est la vitesse de montée de la tension (en kV/s), on obtient $E_c = v\,t \propto t$.

abîmé; la pression a été maintenue relativement constante via un support magnétique des contacts électriques.

2.2.1. Normes sur le claquage des films minces

La technique de mesure adoptée pour les claquages a été fortement inspirée des normes de claquage ASTM, principalement la norme D149 [19]. Cette norme concerne le claquage de diélectriques solides utilisés pour l'isolation de composantes de puissance fonctionnant aux fréquences commerciales. Elle recommande:

- de travailler en courant alternatif, à 60 Hz;
- de s'assurer du bon contact des électrodes avec l'échantillon;
- que les surfaces des électrodes soient propres et sans aspérités;
- d'utiliser un milieu environnant identique pour tous les essais;
- d'utiliser des échantillons suffisamment larges pour éviter au maximum contournements et décharges partielles;
- que les métaux, exception faite des électrodes, soient bien à la masse;
- de se placer loin de toute discontinuité;
- de faire la moyenne sur plusieurs essais, de préférence 10 claquages et plus;
- que les surfaces de l'échantillon soient aussi parallèles que possible;
- que la température de mesure soit maintenue à 25 ± 5°C;
- que l'appareil de mesure soit préalablement calibré à l'aide d'un voltmètre électrostatique, un diviseur de voltage ou un transformateur[4].

---

[4] L'appareil utilisé ici a été préalablement calibré à l'aide d'un voltmètre électrostatique.

Plusieurs types de configurations de contacts électriques sont suggérées. Nous avons opté pour une configuration sphère/sphère ($\phi_{sphère}$ = 0,5" = 1,27 cm) en acier inoxydable aimantable car cela nous permet de toujours maintenir une face différente face à l'échantillon par simple rotation des contacts sphériques. La géométrie des contacts a été inspirée d'essais antérieurs et du fait qu'une sphère produit un champ plus localisé qu'un plan.

On distingue trois méthodes d'application de la tension:

- test rapide: la tension est augmentée linéairement (taux de montée constant) et sa valeur est choisie de façon à ce que le claquage survienne après 10-20 s.
- test en échelons: on applique une tension de départ de 50% de la tension de claquage et on vise de 4-10 échelons avant claquage. Le claquage doit survenir en moins de 120 s.
- test lent: on part aussi de 50% E_c pour viser un claquage à taux constant (montée linéaire) après 120 s environ.

Nous avons opté pour la méthode rapide, couramment utilisée à l'IREQ. Les tensions impliquées étant de l'ordre de 10 kV, nous avons choisi un temps de montée de 0,5 kV/s (claquage en 20s).

2.2.2. Conception de la cellule de claquage

Plusieurs essais ont déjà été réalisés, dans divers laboratoires, sur le claquage des films polymériques minces. À l'IREQ, pour le claquage de rubans de câbles, la procédure habituelle consistait, après avoir "déroulé" une section de câble, à insérer le

ruban obtenu entre deux électrodes et à approcher mécaniquement ces deux électrodes de façon à coincer le ruban. Une telle méthode est inadéquate pour la reproductibilité des mesures, car le serrage manuel implique une pression sur l'échantillon variant d'un essai à l'autre. L'épaisseur est alors affectée - et donc la forme des microcavités (volume libre, cavités de Matsuoka) dans le PE - affectant la valeur de la tension de claquage mesurée.

De plus, cette méthode ne permet pas de situer la position des claquages par rapport au point de contact. En effet, il peut être intéressant de connaître la qualité du centrage afin de savoir si la rupture finale s'est faite par le plus court chemin (champ le plus intense) ou si plutôt le claquage a été induit par effet de bord. La visualisation permet aussi d'écarter les claquages causés par grillage d'une quelconque imperfection dans le diélectrique.

Afin de permettre la localisation des claquages, on peut songer à deux possibilités. On peut utiliser des échantillons encastrés; si le claquage est centré, on peut le vérifier facilement lors du démoulage [31]. Cependant, à cause de la nature des échantillons, nous n'avons pu utiliser cette méthode. Il a donc fallu trouver une façon de repérer la position des électrodes sur le film, et ce, sans abîmer celui-ci.

Lors des premiers essais, on s'est servi de plaques perforées en polysulfone (cf Fig. 2.4), permettant le contact des électrodes sphériques sur le film et servant d'isolant solide pour limiter le contournement des claquages. Le positionnement des claquages est, en effet, très utile pour déterminer le mode de claquage: plus la perforation est centrée et près du point de contact et plus on a de chances d'avoir mesuré une valeur proche de la rigidité diélectrique du PRC; par contre, si le claquage a été influencé par

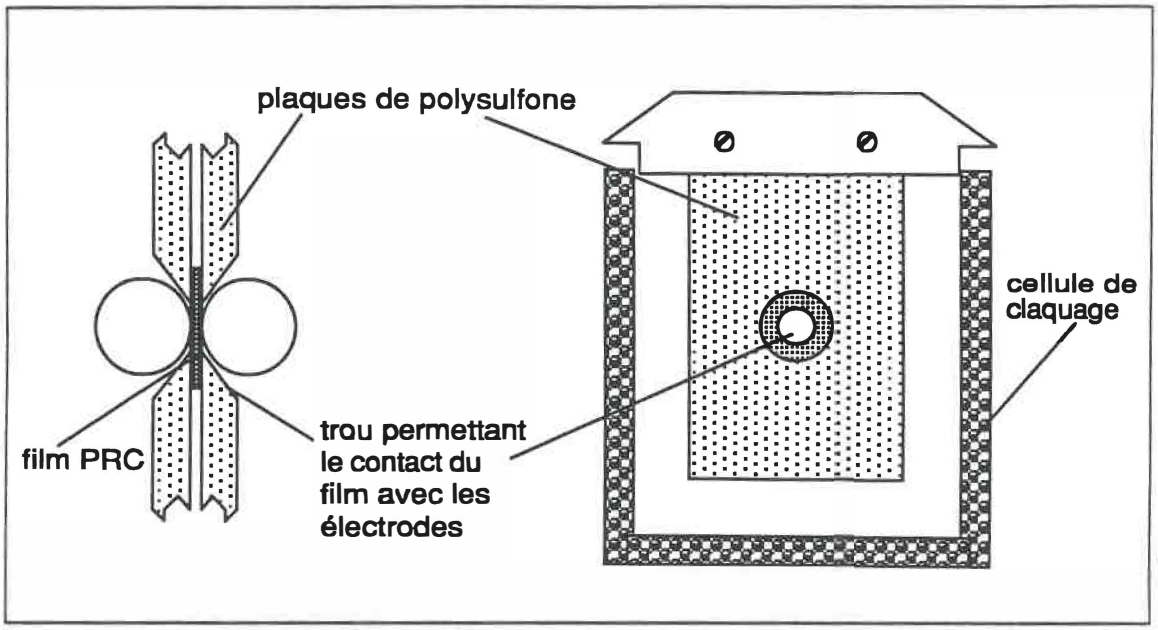


Fig. 2.4 - Support pour films minces. Deux plaques retiennent le film à claquer et le trou permet de situer rapidement le claquage.

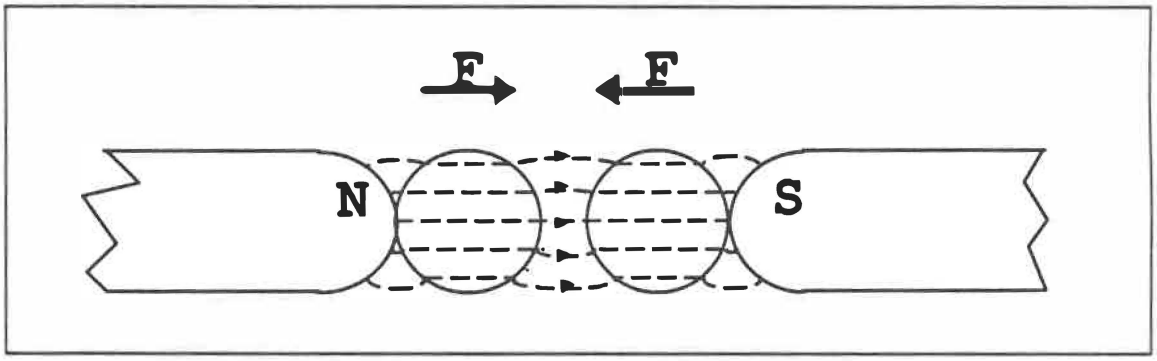


Fig. 2.5 - Schéma illustrant le fonctionnement du système d'électrodes utilisées.

la présence d'une impureté, on ne peut connaître avec certitude la validité de cette mesure.

Après claquage, les échantillons ont été examinés avec une loupe graduée (±100 µm) et les claquages localisés par rapport au centre de contact. Le centre était

souvent visible à cause de la présence d'anneaux concentriques sur le film causé par les décharges partielles.

L'utilisation d'électrodes évaporées a, par la suite, rendu inutile ce mode de localisation. En effet, le contact des plaques sur l'or, lorsqu'on glisse le film pour le placer correctement, détériore par frottement les électrodes évaporées et, de toute manière, les électrodes évaporées permettent de connaître facilement la qualité du centrage des claquages.

Pour remédier au problème de pression, nous avons conçu un mécanisme magnétique (cf Fig. 2.5) pour tenir le film, ce qui permet d'obtenir une pression plus reproductible d'un essai à l'autre que dans le cas d'un serrage manuel. Les aimants utilisés sont cylindriques et ont 1,27 cm de diamètre (cf Fig. 2.5 et 2.6). On peut ainsi calculer que la force d'attraction s'exerçant entre les deux sphères est inversement proportionnelle à la distance inter-électrodes, d, (cf calcul à l'annexe B pour le cas $d \ll R$). Une force de frottement mécanique se superpose à cette dernière.

Un schéma complet du montage utilisé pour les essais de claquage, incluant l'échantillon et son environnement, est fourni à la figure 2.7.

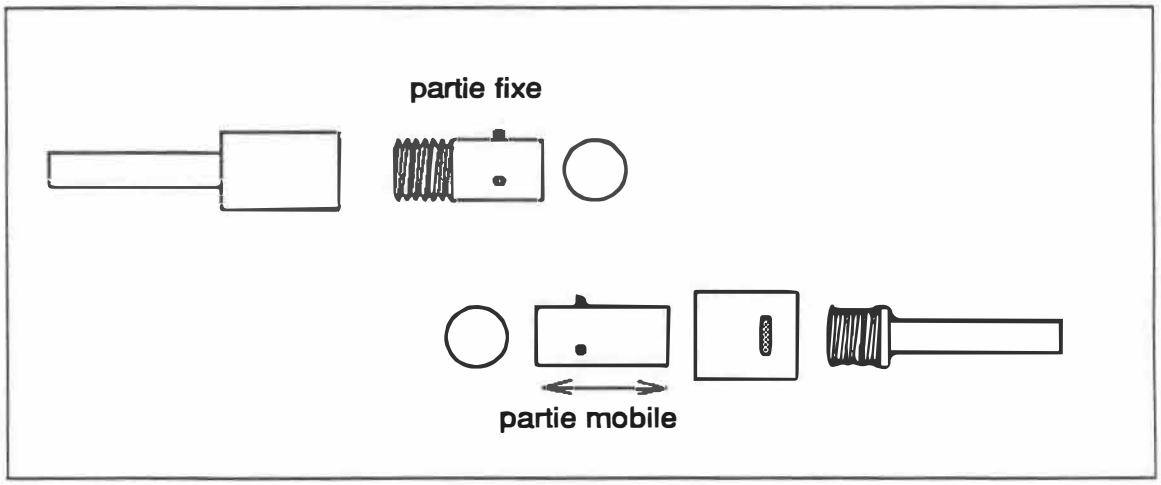


Fig. 2.6 - Montage du système d'électrodes utilisées.

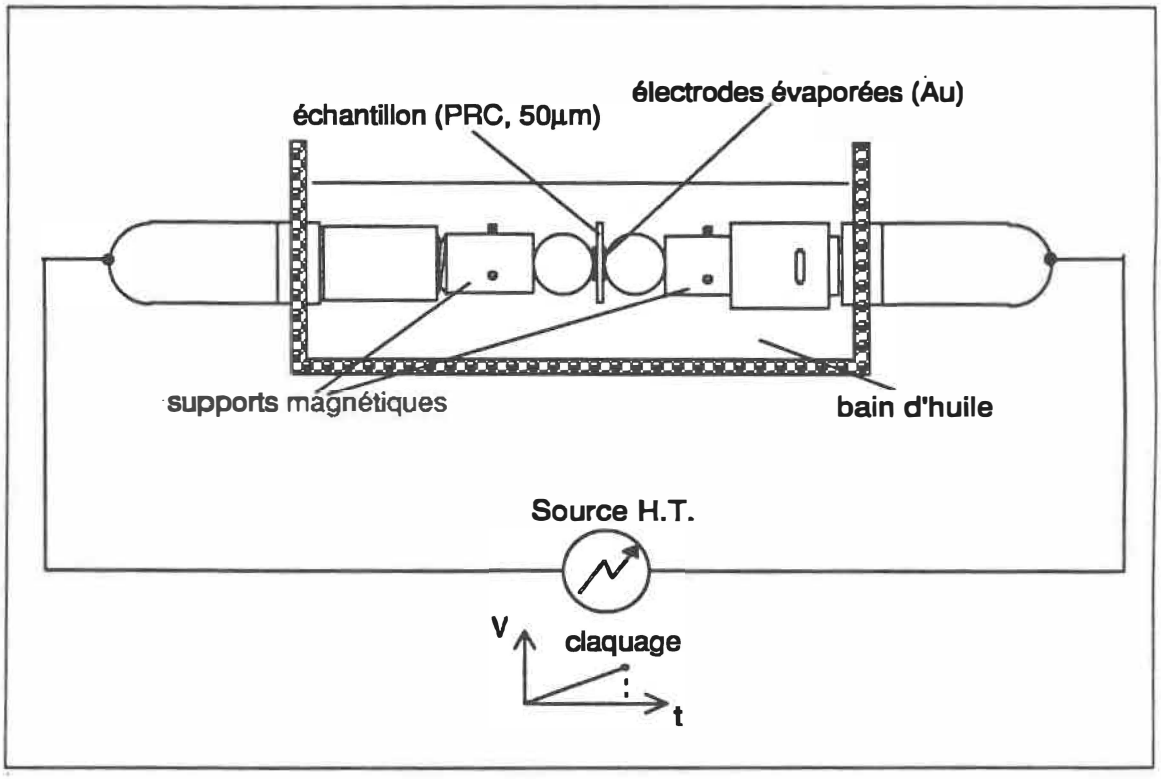


Fig. 2.7 - Schéma du montage utilisé pour les essais de claquage.

2.3. Caractérisation par spectrométrie infrarouge

Les mesures de caractérisation infrarouge (FTIR) ont été réalisées avec un spectromètre *Nicolet 20DXB*. Cet appareil a une résolution ajustable, variant de 64,0 à 0,5 cm^{-1}, avec une bande spectrale s'étalant de 400 à 4000 cm^{-1} (2,5 à 25 μm). Un total de 30 balayages a été réalisé pour chaque échantillon, avec une résolution de 4,0 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge est déduit du mouvement du miroir mobile de l'interféromètre incorporé par transformation de Fourier. Étant donné que le déplacement du miroir n'est pas infini, il faudra en tenir compte via une déconvolution du signal. Cette étape est accomplie automatiquement par un logiciel incorporé dans le système de l'appareil, utilisant la fonction de Happ-Genzel [32]. À cause de l'erreur mathématique introduite, on constate que les valeurs d'absorbance correspondant aux extrémités du spectre sont faussées.

Si les surfaces de l'échantillon analysé sont parfaitement parallèles, il peut survenir un problème d'interférence entre les surfaces lors du balayage FTIR. En effet, dans des conditions idéales, une partie du signal peut se réfléchir sur les parois internes de l'échantillon pour venir se superposer au signal de sortie. En inclinant l'échantillon par rapport au faisceau à son angle de Brewster, θ_B, on élimine ce problème (transmission totale). L'épaisseur réelle traversée, d', est cependant plus grande et elle est reliée à l'épaisseur par la relation:

$$d' = d \frac{n}{\sqrt{(n^2 - \sin^2\theta_B)}} \tag{2.1}$$

$$\propto d.$$

Nous notons dans cette relation que la distance traversée est toujours proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon. Les résultats ne sont donc affectés que par un facteur constant, ce qui n'est pas grave dans le cas où seules les mesures relatives nous intéressent. Pour le polyéthylène, l'angle de Brewster est de 57°, angle que nous avons utilisé pour les mesures FTIR.

Étant donné que nous avons utilisé des échantillons de câbles réels, nous n'avons pas pu établir de courbe d'étalonnage de l'absorptivité intrinsèque (ε) du PRC en fonction de la fréquence, courbe nécessaire pour évaluer les concentrations absolues des différentes espèces. On ne peut, en effet, incorporer de "dose" connue à l'avance d'aldéhydes ou d'esters dans la matrice polymérique, ni greffer à notre gré ces groupements à la chaîne principale. De plus, le processus d'oxydation ne permet pas une sélection préférentielle des divers groupements oxydants (cf Fig. 1.2).

En effet, trop de paramètres peuvent influencer l'absorptivité infrarouge - dont la nature chimique de la chaîne principale, sa longueur, ainsi que son degré de réticulation - de sorte que son intensité peut varier énormément pour deux PE différents. Étant donné que, de toute façon, les mesures ne diffèrent que d'un facteur constant (ε), nous avons choisi de ne considérer que la mesure relative de l'absorption, exprimant les résultats comme le produit $C\varepsilon$ (absorption par unité d'épaisseur; cf éq. 1.7).

Le tableau 2.1 est fourni à titre de référence et présente les principales bandes d'absorption infrarouges correspondant aux états d'oxydation principaux, ainsi que celles reliées aux deux antioxydants présents normalement dans le type de câble utilisé [33][35]. Les principaux antioxydants utilisés dans l'ingénierie des câbles pour l'isolation au PRC y sont également représentés[5].

	fréquence (cm^{-1})	origine	
espèces absorbantes	880	vinylidène et α-méthylstyrène	
	910	vinyle	
	930	acide carboxylique	
	965	vinylène	(-CH=CH-)
	1280	acides carboxyliques	(-COOH)
	1377	méthyles	($-CH_3$)
	1640	vinylène	(-C=C-)
	1712	acides carboxyliques	(-COOH)
	1720	cétones	(CHO)
	1733	aldéhydes	(C=O)
	1740	esters[6]	(C=O)
	1780	lactones[6]	
	3200 et 3240	alcools	(-OH)
antioxydants	1140	Irganox 1035	
	1200	Irganox 1035	
	1352	DSTDP, DLTDP	
	1377	Irganox 1035, Santonox	
	1485-1505	DPPD	
	1595	DPPD	
	1732	Irganox 1035	
	1741	DSTDP, DLTDP	
	3320	Santonox	
	3500	Santonox	
autres	1738	EVA	

Tableau 2.1 - Quelques bandes d'absorption du polyéthylène et des principaux antioxydants utilisés dans l'isolation du PRC [33][34].

---

[5] Ces données ont été tirées du rapport EPRI RP 8000-3 d'Hydro-Québec [33].

[6] Sous-produits de l'oxydation.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux bandes d'absorption liées aux groupements contenant des liens C=O incluant, entre autres: les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques.

Finalement, étant donné que l'épaisseur peut varier d'un échantillon à l'autre, la procédure couramment utilisée consiste à choisir un pic non (ou peu) affecté par le phénomène étudié et de normaliser tous les pics par rapport à ce dernier.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus concernant la caractérisation du PRC par mesures infrarouges et de tenue diélectrique, ainsi que l'interprétation des résultats. Afin de s'y retrouver facilement dans l'identification des échantillons utilisés, il convient de se référer à la figure 1.4 ou à la liste d'abréviations pour la nomenclature adoptée.

3.1. Résultats préliminaires

Au cours de cette expérience, maints essais furent tentés afin de discerner un effet de l'oxydation sur la tenue diélectrique. Au tout début, nous avons essayé de claquer des films de 200 µm, maintenus par pression entre les deux sphères de contact, le tout baignant dans l'huile silicone. D'intenses décharges partielles étaient alors observées dans l'huile, et souvent suivies du contournement de l'échantillon par le claquage. On ne pouvait d'ailleurs pas affirmer avec certitude de la validité des claquages à travers le PRC car il n'y avait pas moyen de vérifier si le claquage s'était produit au voisinage du point de contact, endroit où le champ électrique est maximum. Les claquages valides n'ont d'ailleurs montré aucune tendance véritable car tout effet était masqué par une trop grande dispersion statistique des résultats.

L'huile utilisée pour immerger les échantillons ($\alpha_{huile} \approx 1$ MV/cm) s'est avérée insuffisante pour limiter le contournement des films et les décharges partielles avant

claquage. Nous avons solutionné partiellement ce problème par l'ajout d'une barrière solide aux lignes de champ. Dans la première série d'expériences, nous avons utilisé à cette fin deux plaques perforées, permettant le contact du film avec les électrodes (cf Fig. 2.4).

Une autre série d'essais fut consacrée au choix de l'épaisseur d'échantillons à employer. Nous avons ainsi claqué des rubans de câble d'épaisseurs variables: 200, 100, 50 et même 25 µm. Nous avons ainsi constaté que le fait de réduire l'épaisseur diminue l'intensité des décharges partielles tout en augmentant le rapport tension/épaisseur (champ de claquage), approchant donc la valeur d'un claquage intrinsèque. Toutefois, la plus faible épaisseur reproductible avec le microtome étant de 50 µm, nous avons adopté cette dimension. Cependant, même si les décharges partielles étaient alors nettement moins intenses, elles n'en étaient pas totalement éliminées. Nous avons conséquemment obtenu des résultats encore trop disperses, et, toujours sans corrélation apparente entre le niveau d'oxydation et le niveau de claquage.

Nous avons dû réorienter les mesures. Nous avions lu dans un article de Ieda et al que des mesures avec une très faible dispersion pouvaient être obtenues par le truchement d'électrodes évaporées [28]. L'équipe japonaise a réalisé ce type de mesure en tension continue et un système d'électrodes asymétriques. Le bord des électrodes était préalablement diffusé pour éviter les concentrations de champ sur les bords.

Nous avons entrepris les essais préliminaires avec des films de 25 µm en polypropylène (PP) bi-étiré et des électrodes évaporées identiques, de façon à éprouver

la méthode. Probablement dû à la faible, et très constante, épaisseur de ces échantillons, nous avons noté des perforations multiples (pouvant aller jusqu'à 5 ou 6 claquages en une fraction de seconde) pour des tensions de 10,1 kV en moyenne[1]. Ces claquages n'étaient que très rarement précédés de décharges partielles, ce qui était très encourageant. Les claquages survenaient malheureusement près des bords dans la moitié des cas étudiés. D'un autre côté, en configuration asymétrique, nous avons constaté que les films de PP claquaient de façon anormale presque coup sur coup, de longs couloirs fondus dans l'échantillon se propageant de la petite électrode (0,5 cm ϕ) au bord de la grande électrode (1,27 cm ϕ). Pour ces raisons, nous avons finalement adopté la configuration symétrique (deux électrodes d'or évaporées de 1,27 cm ϕ). Les claquages, tout en étant décentrés une fois sur deux, restaient jusqu'à présent les valeurs enregistrées les plus élevées. Notons que si les électrodes évaporées contribuent à diminuer l'intensité des décharges partielles, elles amènent aussi la tension plus près des bords de l'échantillon et peuvent donc favoriser le contournement des claquages.

Lors d'essais préliminaires sur du PEBD de laboratoire, nous avons obtenu des valeurs de tenue diélectrique de l'ordre de 1,0 MV/cm pour une épaisseur de 200 µm, de 1,5 MV/cm pour 100 µm, et de 2,5-3,5 MV/cm pour 50-70 µm avec des valeurs du paramètre de forme Weibull (β) pouvant atteindre 15 ! (faible dispersion; cf figure A.1).

En comparaison, Pélissou et al [21] ont trouvé des valeurs de l'ordre de 5,0 MV/cm pour des échantillons de PEBD encastrés à température ambiante en configuration plan/plan et de l'ordre de 7,5 MV/cm pour des échantillons semblables à

[1] En comparaison, la valeur obtenue par le groupe de Ieda, avec un montage d'électrodes évaporées [28] est de 9,8 kV.

température élevée en configuration sphère/sphère [22]. Le paramètre de forme, dans les deux cas, étant de l'ordre de 10. Notons que les essais de Pélissou furent réalisés à 3,0 kV/s avec des électrodes de 1,91 cm de diamètre. Le temps d'exposition était donc différent de celui que nous avons employé (0,5 kV/s), ce qui diminue la valeur de α obtenue (cf A.8).

Les poussières et autres contaminants - particulièrement l'aluminium issu du découpage des conducteurs - pouvant influencer beaucoup le claquage, nous avons dû être très vigilants lors de la manipulation des échantillons et prendre grand soin à la propreté via l'utilisation de gants et le nettoyage complet du montage entre chaque manipulation.

3.2. Mesures de spectrométrie infrarouge

Étant donné le caractère destructif du claquage, la caractérisation infrarouge a due être antérieure aux essais de claquage. Les échantillons ont été analysés tout de suite après la procédure de découpage, de sorte qu'aucune modification ne leur a été apportée.

Un intérêt tout particulier a été porté à la région 1500-2000 cm^{-1}, car le polyéthylène n'absorbe pratiquement pas dans cette plage de fréquences infrarouges (cf Fig. 3.1). Par surcroît, les composés dérivés de l'oxydation s'y retrouvent abondamment représentés (cf Tableau 2.1).

Sur les figures 3.2 et 3.3, on peut examiner quelques-uns des spectres mesurés sur nos échantillons de PRC, dans cette bande d'absorption. Les résultats sont

représentés en unités d'absorbance, qu'on peut transformer en transmittance par la relation: $T = 1 - e^{-A}$, avec A donné par (1.7). On peut voir sur ces figures la très forte variation en intensité du pic situé à 1741 cm^{-1} (esters, DSTDP) près du semi-conducteur intérieur. Dans la même région spectrale, d'autres pics moins intenses ont également pu être observés, soient à 1695 cm^{-1} (vinylène) et 1721 cm^{-1} (cétones), mais elles deviennent négligeables par rapport au pic à 1741 cm^{-1} dans les régions les plus affectées thermiquement. Notons que pour l'échantillon VC, le pic "ester" s'est déplacé vers 1738 cm^{-1} (comparativement à 1742 cm^{-1} pour les échantillons "normaux"). Toujours sur la figure 3.2, on aperçoit systématiquement un petit pic à 1897 cm^{-1} lié aux groupements méthyles sur les chaînes de PE. L'intensité de ce pic est pratiquement indépendante de l'état de dégradation thermique et sert parfois de pic de normalisation.

La discussion qui suit sera centrée sur les différentes hypothèses visant à expliquer la présence du pic situé à 1741 cm^{-1}, en fonction des mesures effectuées et des caractéristiques connues de ce type de câble.

Un examen des divers spectres FTIR obtenus révèle un léger épaulement des pics à 1741 cm^{-1} dans la région des cétones (1720 cm^{-1}). Cependant, cette asymétrie est systématique car elle apparaît même sur les échantillons non vieillis (N) et son intensité ne semble pas croître énormément en fonction de la proximité de la section de câble par rapport au point chaud. Dans le cas où l'hypothèse de l'oxydation se vérifiait, il faudrait tenir compte du fait que des groupements C=O étaient déjà présents avant vieillissement et donc, probablement, dès la fabrication du câble.

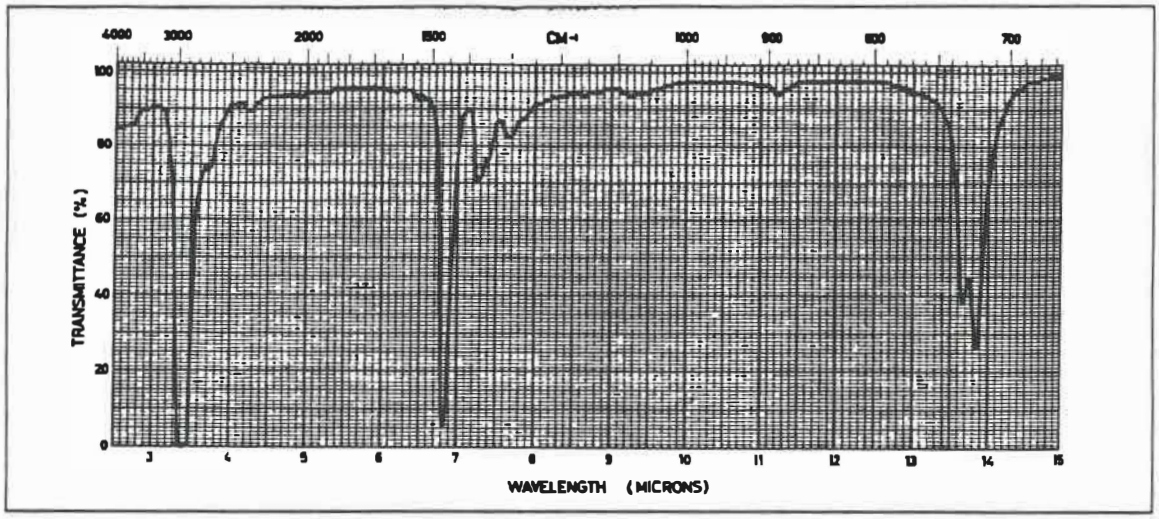


Fig. 3.1 - Spectre infrarouge du polyéthylène basse densité non vieilli [34].

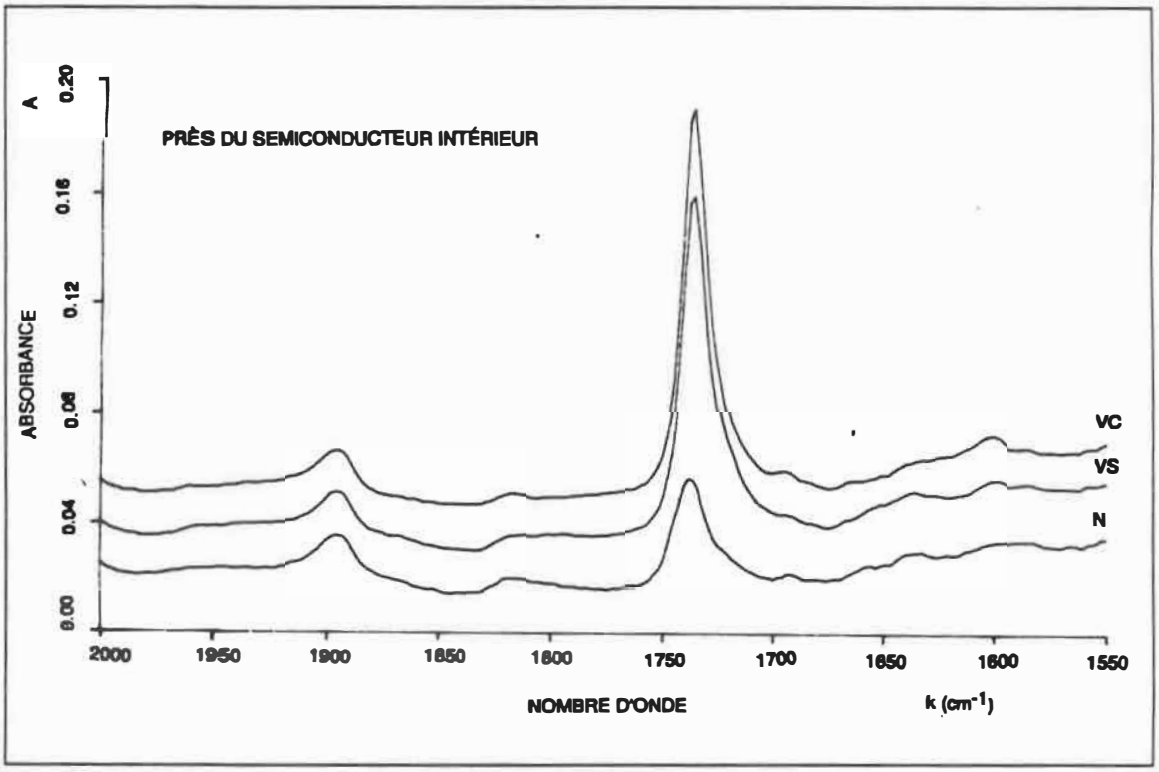


Fig. 3.2 - Spectres FTIR d'échantillons de PRC au voisinage du semi-conducteur intérieur. VC se réfère à la section voisine du point chaud, VS à celle située à la sortie de la jonction et N à une section de câble neuf (cf Fig. 1.4).

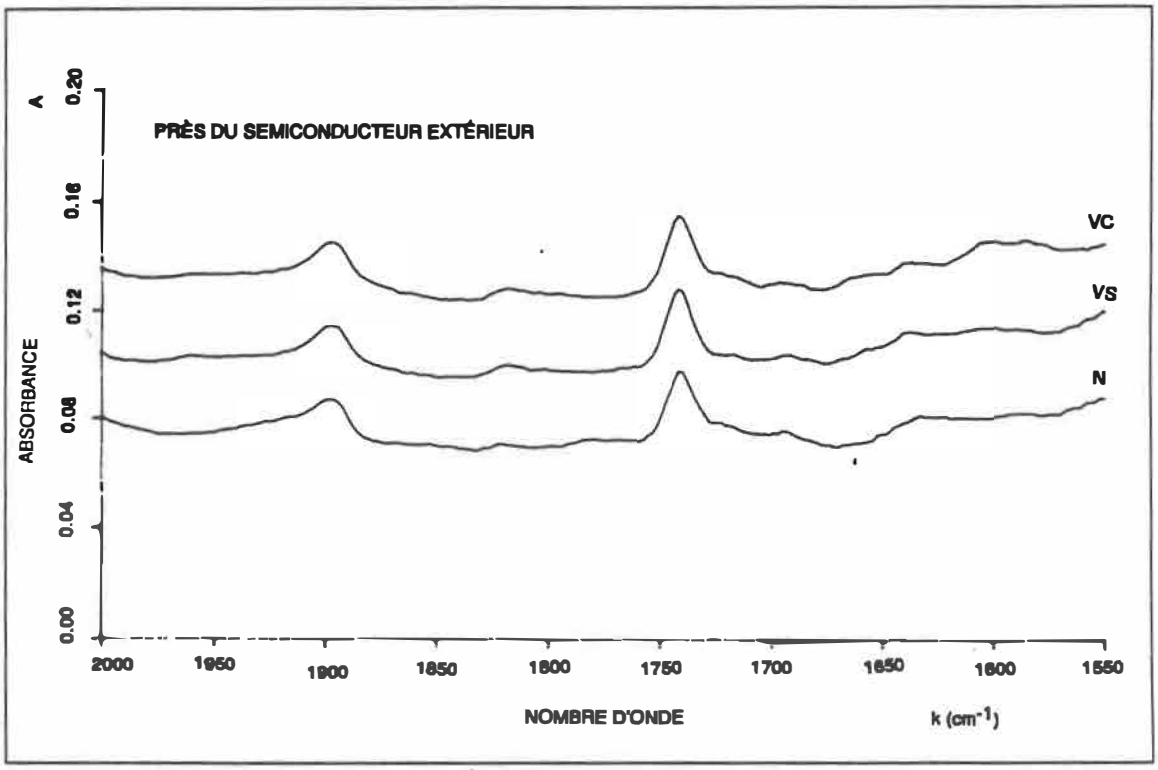


Fig. 3.3 - Spectres FTIR d'échantillons de PRC au voisinage du semi-conducteur extérieur.

D'un autre côté, au moment de faire l'expérience, rien ne pouvait confirmer la nature réelle de la dégradation du câble. En plus de l'oxydation, les pics détectés pourraient aussi bien être reliés à la présence d'antioxydants, de sous-produits de réticulation ou d'une substance qui aurait pu diffuser dans l'isolation. Peut-être ne mesure-t-on que l'effet de la dégradation thermique sur la morphologie du PRC. On peut tout de suite éliminer l'hypothèse des sous-produits de réticulation, qui sont d'ailleurs beaucoup trop volatiles pour être détectés dans des échantillons aussi minces que les nôtres.

Nous avons essayé de trouver un pic dont la hauteur n'était pas trop affectée par le phénomène global de dégradation. Cette technique est souvent utilisée dans le but d'éliminer l'influence de la variation d'épaisseur en fonction du point inspecté [33]. Nous

avons, entre autres, analysé les fréquences suivantes: 1377, 1897, 2020 et 3374 cm^{-1}, correspondant à des pics relativement intenses. Les données ont été compilées au tableau 3.1, résumant les valeurs moyennes mesurées ainsi que leurs écarts-type par rapport à la moyenne (en %). Se fiant à ces données (calculées à partir de 38 séries de mesures), il a été déterminé que le pic le moins affecté par la défectuosité dans le câble se situait à 2020 cm^{-1}. Les données ont donc été normalisées pour rendre le pic 2020 cm^{-1} constant, et lui attribuant sa valeur moyenne.

fréquence (cm^{-1})	intensité absolue	
	moyenne	écart-type (%)
1377	0,266	8,5 %
1897	0,018	6,9 %
2020	0,030	5,6 %
3374	0,0080	8,9 %
1695	0,0040	35,0 %
1721	0,010	48,4 %
1741	0,041	51,6 %

Tableau 3.1 - Variation de quelques pics en fonction de leurs positions dans le câble.

Le graphique de la figure 3.4 regroupe l'ensemble des résultats FTIR normalisés par leur épaisseur. Il en ressort clairement que l'intensité du pic prépondérant (1741 cm^{-1}) n'est pratiquement pas affectée sur la majeure partie de l'isolation. Par contre, on note une forte variation d'intensité entre 0 et 1 mm du semi-conducteur interne.

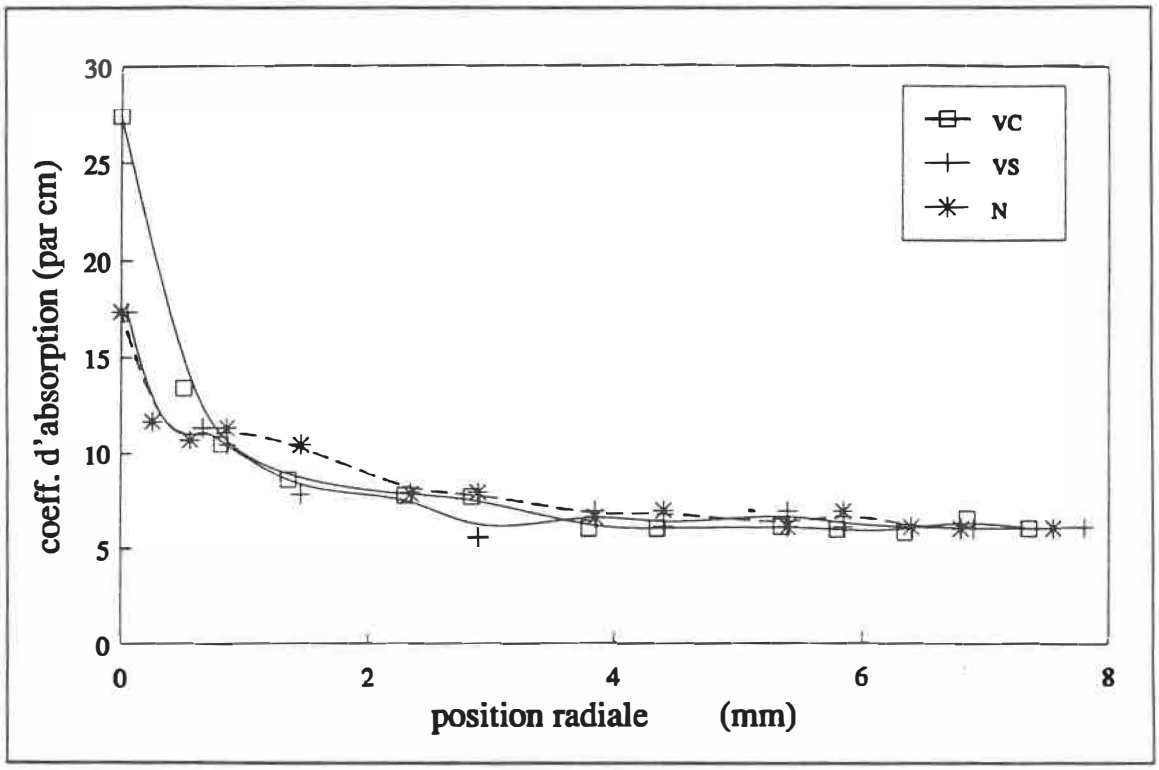


Fig. 3.4 - Distribution radiale du coefficient d'absorption associé aux groupements esters (1741 cm^{-1}). L'origine (r = 0) est prise à partir du conducteur interne.

Si l'on se réfère encore au tableau 2.1, donnant les principales bandes d'absorption du PRC oxydé, 1741 cm^{-1} pourrait correspondre soit à des groupements esters (1742 cm^{-1}) et/ou à des groupements aldéhydes (1733 cm^{-1}). Cependant, ces groupements sont aussi présents dans des composés dont l'origine est indépendante de l'oxydation. Il pourrait ainsi s'agir du pic ester du DSTDP ou de celui de l'Irganox 1035, deux antioxydants entrant dans la fabrication des câbles PIRELLI (isolation et semi-conducteurs). De même, on remarque que le pic acétate de l'EVA, entrant dans la composition du semi-conducteur intérieur (cf section 1.1.1), se situe également dans cette région. Examinons le pour et le contre de chacune de ces possibilités.

L'oxydation du PRC, servant à isoler les câbles extrudés, se manifeste habituellement sous la forme de peroxydes, se décomposant rapidement pour donner lieu à des cétones, évoluant vers une structure aldéhyde, puis, à la dernière étape de l'oxydation, à des groupements esters (cf Fig. 1.2). Or, on ne note aucune variation significative dans l'intensité des pics cétone et aldéhyde avec ce qu'on a d'abord pris pour le degré d'oxydation. Cette hypothèse est donc à écarter pour le moment.

Pour ce qui est du DSTDP, sa présence se manifeste à 1742 cm^{-1}. Or, nous remarquons un net déplacement du pic vers 1737-1738 cm^{-1}, lorsqu'on se rapproche du conducteur, dans l'échantillon VC, ce que ne peut expliquer une variation de concentration de DSTDP.

Par contre, l'Irganox 1035 pourrait être la cause de ce déplacement, un de ses pics se situant à 1732 cm^{-1}. Sa superposition avec le pic 1742 cm^{-1} (DSTDP) pourrait avoir comme conséquence le déplacement du centre du pic vers 1732 cm^{-1}. On peut éliminer cette dernière hypothèse en vérifiant que la concentration en groupements OH attachés au groupement benzénique de l'Irganox 1035 (pic à 3600 cm^{-1}) ne varie presque pas en intensité, pour l'ensemble des échantillons examinés.

Il ne reste plus qu'à examiner la dernière hypothèse: la diffusion d'EVA provenant du semi-conducteur interne. Ce copolymère contient des groupements acétates (-O-CO-R, 1738 cm^{-1}), de structure très voisine de celle des esters (-CO-OR, 1740 cm^{-1}): la présence d'un oxygène lié simplement (-O-) et d'un deuxième doublement lié à un carbone (C=O) explique la grande proximité de ces deux pics d'absorption.

Un exemple typique de spectre d'EVA est fourni à la figure 3.5, dans le cas particulier d'un mélange à 40% d'acétate de vinyle [34]. On y remarque que ce

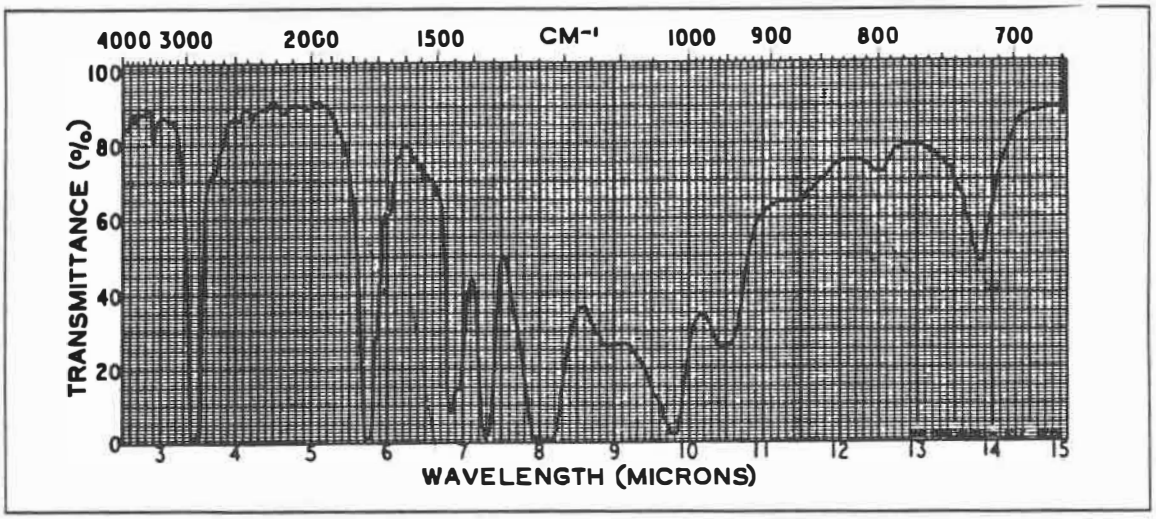


Fig. 3.5 - Spectre infrarouge du copolymère EVA (60:40), sur lequel on note une forte absorption à 1738 cm^{-1} (5,75 µm) [34].

composé absorbe beaucoup plus que le polyéthylène aux environs de 5,75 µm (1738 cm^{-1}). On peut facilement le vérifier grâce à la figure 3.1, fournie à titre comparatif, et représentant le spectre d'un polyéthylène non vieilli. Puisque la seule différence morphologique entre l'EVA et le PE consiste en la présence de groupements acétates de vinyle, on est bien forcés d'attribuer l'absorption à 1738 cm^{-1} à ces groupements.

Il peut être intéressant de noter que Kato et al ont également trouvé une fréquence d'absorption de 1737 cm^{-1} dans une expérience récente sur l'EVA dopé au noir d'acétylène (variété très propre de noir de carbone) [36][37], ce qui correspond bien à la fréquence d'absorption qu'on a mesurée au voisinage du semi-conducteur.

Par conséquent, nous pensons que l'origine du pic prépondérant, apparaissant à 1741 cm^{-1} est lié à la présence d'antioxydant, principalement le DSTDP, entrant dans la fabrication du type de câble utilisé. Pour de faibles niveaux de dégradation thermique, le pic ester du DSTDP est dominant (1741 cm^{-1}) et son intensité varie peu. Pour des

températures supérieures à 350 ou 400°C, une fragmentation d'EVA, copolymère constituant le semi-conducteur interne, a pu être forcée dans cette région particulièrement chauffée (à cause du contact direct avec le conducteur), et ont eu la possibilité de migrer à l'intérieur de l'isolant. À cause de leur taille encore importante, ils n'ont cependant pu le faire que sur une très faible épaisseur. Il en résulte une forte concentration d'EVA sur une très faible épaisseur près du semi-conducteur intérieur. L'EVA absorbant à 1738 cm^{-1} provoquerait alors le déplacement du pic DSTDP, par superposition, pour finalement l'atteindre pour le cas où l'absorption due aux groupements acétates de l'EVA domine celle du DSTDP.

Enfin, la coloration jaunâtre pourrait très bien n'être que le résultat de la dégradation thermique, causant la rupture des chaînes de carbone à partir d'environ 400°C. Le fait que la coloration n'est pas uniforme lorsqu'on s'éloigne du centre de la jonction (échantillon VC vers VS) démontrerait que la dégradation thermique s'est faite selon un gradient de température radiale et longitudinale, atteignant des températures supérieures à 400°C seulement au voisinage du semi-conducteur intérieur (pour l'échantillon VS, le jaunissement est très marqué près du conducteur et quasi-inexistant à distance radiale plus grande). Les autres hypothèses, dont celle de l'oxydation, n'ont pas pu nous fournir d'élément concluant.

3.3. Mesures de claquage diélectrique

Le tableau 3.2 énumère les résultats obtenus par essais de claquage, ainsi que les valeurs des paramètres de Weibull déduites.

Échantillon	r (mm)	n*	α (MV/cm)	β	coeff. de régression	coeff.abs. (1/cm)
VC	0,2	6**	2,48	13,3	0,9470	23,64
	0,5	7**	2,45	15,5	0,9748	15,18
	1,1	13	2,47	16,7	0,8582	9,85
	2,6	12	2,50	13,3	0,9863	7,61
	4,1	12	2,51	14,9	0,9334	6,06
	5,7	8	2,20	16,4	0,8894	5,99
VS	0,2	5	2,34	12,6	0,8879	14,74
	0,5	6	2,53	13,6	0,9480	11,13
	1,1	11	2,31	12,5	0,9068	9,34
	2,6	11	2,33	23,8	0,9603	7,35
	4,1	8	2,30	17,7	0,9630	6,57
	5,7	6	2,05	18,4	0,8706	6,37
N	0,2	5	2,26	11,7	0,9687	14,35
	0,5	5	2,32	10,3	0,9186	11,24
	2,6	6	2,22	9,2	0,9505	7,83

Tableau 3.2 - Résultats des essais de claquage (voir Fig. 1.4 pour le positionnement des échantillons).

Le champ de rupture diélectrique, E_c, y est représenté par l'entremise de son paramètre de forme, α, déduit de la distribution Weibull des mesures. Le coefficient d'absorption est exprimé comme le rapport de la hauteur du pic "ester" (1741 cm^{-1}), mesurée à la section précédente, et de l'épaisseur de l'échantillon. Ces résultats sont

* n= nombre d'échantillons testés.

** Ce groupe de 13 mesures a été scindé en deux à cause de la forte variation du pic d'absorption lié aux esters dans le premier millimètre d'isolant près du conducteur.

reportés graphiquement sur la figure 3.6 en fonction de la position radiale dans l'isolation. Un exemple de distribution Weibull est aussi fourni à la figure 3.7 (échantillon VS, r = 1,1 mm), à titre de référence.

Nous notons que α_{moy}, la moyenne pondérée de α, décroît en s'éloignant du point chaud (le manchon compressé dans la jonction; voir tableau 3.3), ce qui suggère une amélioration de la rigidité diélectrique du PRC due au chauffage. Nous constatons également dans ce tableau une diminution de la valeur de β (plus grand éparpillement des résultats) avec l'éloignement du centre de la jonction.

Échantillon	α_{moy} (MV/cm)	β_{moy}
VC	2,45	15,1
VS	2,31	16,9
N	2,26	10,3

Tableau 3.3 - Résumé des essais de claquage.

Notons aussi que, dû à la procédure de découpage, plus on s'approche du semi-conducteur extérieur (lorsque r croît), plus les tranches sont étroites (cf Fig. 2.1); ceci facilite le contournement et l'amorce des décharges partielles dans l'huile et peut entraîner le claquage prématuré de ces échantillons. Cela pourrait expliquer l'origine des queues tombantes de E_c pour les échantillons VC et VS dans les résultats de claquage à la figure 3.6.

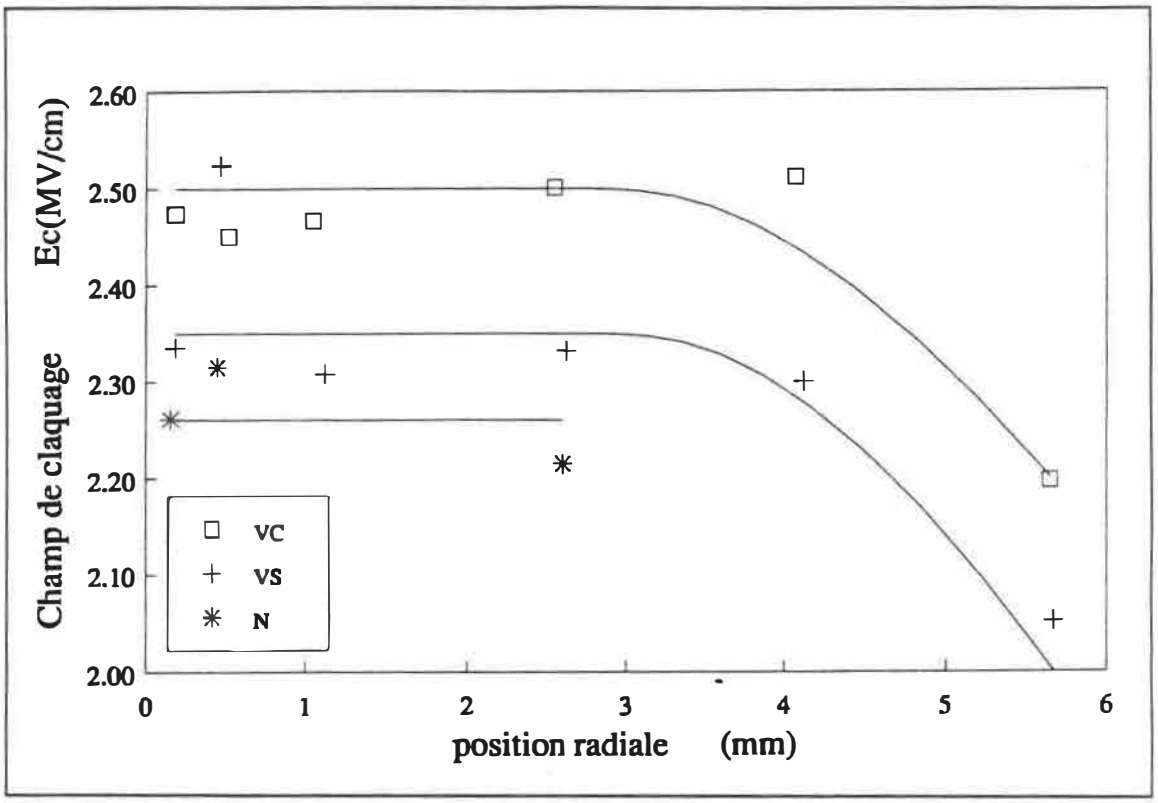


Fig. 3.6 - Variation radiale du claquage local pour chacune des trois sections de câble.

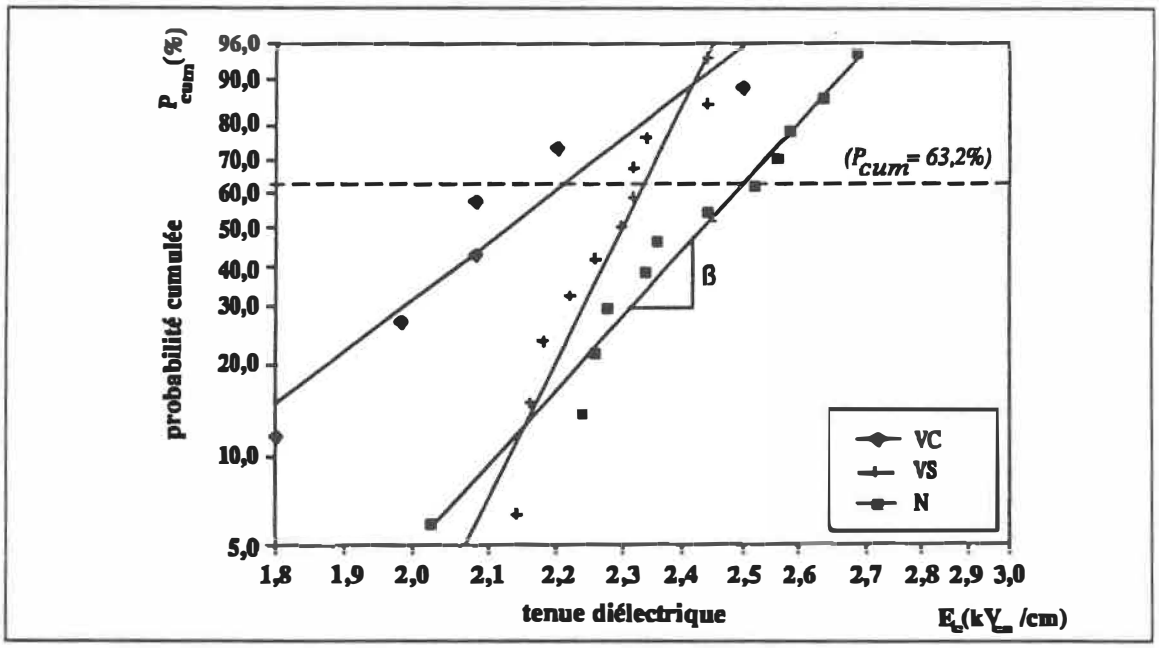


Fig. 3.7 - Graphique de Weibull, échantillon VS, à 1,1 mm du conducteur intérieur.

À titre de comparaison, un calcul a été fait afin d'évaluer le champ électrique équivalent qui serait obtenu pour des échantillons encastrés [22]. La comparaison (tableau 3.4) a été faite à partir de la loi de transformation des volumes (cf A.11), le champ électrique efficace étant calculé selon la méthode de calcul décrite à l'annexe C. On remarque que les valeurs obtenues dans le présent travail demeurent plus de deux fois inférieures que dans le cas d'électrodes encastrées. Cependant, compte tenu de la nature extrinsèque des claquages, ces résultats demeurent relativement bons.

Expérience	R (cm)	d (µm)	V (mm^3)	β_{moy}	E_c (MV/cm)	E_{eq} (MV/cm)
présent travail	0,64	50	0,0056	15	2,5	3,3
Pélissou	0,95	100	0,0333	10	7,5	7,5
rapport	0,67	0,5	0,1666	1,5	0,33	0,44

Tableau 3.4 - Comparaison des résultats de claquage de Pélissou [22] et du présent travail. Les valeurs exprimées dans ce tableau sont caractéristiques des résultats obtenus par les deux auteurs.

Dans ce tableau, R représente le rayon des sphères de contact, utilisées pour amener la haute tension aux bornes de l'échantillon testé, et d la distance séparant les surfaces de ces deux mêmes sphères. Notons que la différence de valeurs des rampes de tension (3,0 kV/s pour Pélissou et 0,5 kV/s dans cette expérience) contribue à modifier la valeur de E_c (cf A.8), ainsi, une plus grande valeur de la vitesse de montée augmente la valeur du champ disruptif et, selon le modèle de Weibull, rapproche encore un peu plus les deux résultats. De plus, les décharges partielles se raréfient lorsqu'on augmente cette vitesse [19].

3.4. Mesures de densité

Des mesures de densité ont été ajoutées aux précédentes dans le but de vérifier une quelconque influence du chauffage du câble sur la cristallinité du PRC. On sait, en effet, qu'un PE de basse densité est caractérisé par une plus faible cristallinité qu'un second de densité plus élevée [22].

Trois échantillons ont été prélevés sur chacune des sections de câbles: la première près du semi-conducteur intérieur (r = 0), la seconde au centre de l'isolation (r = 3,8 mm) et la troisième près du semi-conducteur extérieur (r = 7,6 mm). La figure 3.8 résume ces quelques résultats.

On remarque tout de suite sur cette figure que la densité des échantillons provenant du câble vierge sont tous moins denses que leurs correspondants chauffés par le courant. Cependant, on note une inversion entre les deux sections dégradées thermiquement: VS est plus dense que VC, contrairement à ce qu'on pourrait s'attendre. Un examen visuel plus attentif nous fait alors remarquer que l'échantillon VS est beaucoup plus jaune près du semi-conducteur intérieur que VC. Par contre, en s'éloignant du centre, VS redevient gris alors que VC conserve à peu près sa coloration. Il est donc normal d'observer cette inversion à r = 0, mais curieux de l'observer plus loin. Notons que la variation de densité est tout de même très minime même près de r = 0, ne se manifestant que sur la quatrième décimale. Autre constatation, la variation la plus sensible se manifeste près de r = 0, correspondant au voisinage du conducteur central dans lequel le courant intense a circulé.

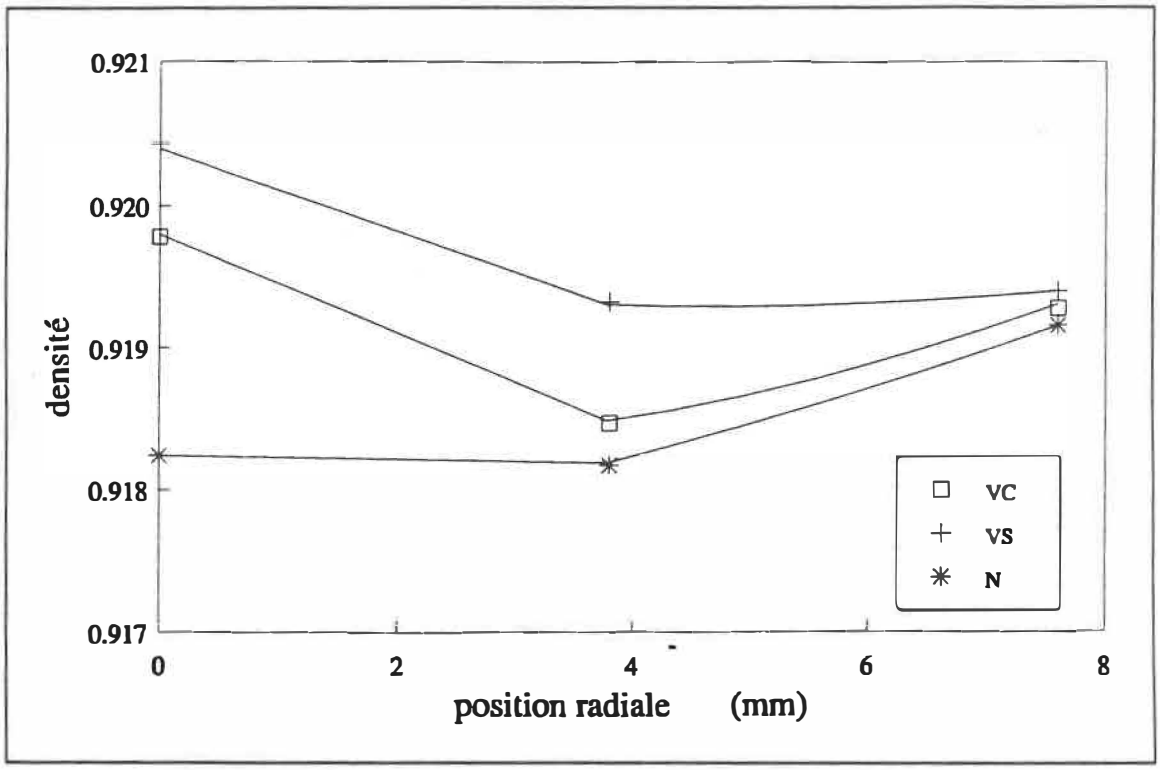


Fig. 3.8 - Densité des échantillons en fonction de leur position radiale. On note une plus faible densité des échantillons prélevés sur la section neuve (N).

3.5. Interprétation et discussion

Nous constatons (cf Tableau 2.1) que le pic à 1741 cm^{-1} est caractéristique du DSTDP, un antioxydant employé dans la fabrication des câbles PIRELLI. Cette fréquence correspond aussi, de très près, à une oxydation extrême, en particulier par des esters (1740 cm^{-1}), ainsi qu'à un pic caractéristique de l'EVA (1738 cm^{-1}), copolymère utilisé, entre autres, dans la fabrication du semi-conducteur intérieur.

Nous avons constaté (cf Fig. 3.6) que la rigidité diélectrique apparente du PRC était légèrement, mais systématiquement, améliorée dans les régions les plus dégradées thermiquement de l'isolation. Trois interprétations sont proposées pour expliquer ce comportement du PRC:

- il pourrait effectivement s'agir d'oxydation;
- un réarrangement des macromolécules, dû à une dégradation thermique, s'est opéré affectant les propriétés physiques comme la densité et la cristallinité, qui à leur tour déterminent les propriétés diélectriques;
- une diffusion des additifs (e.g. d'EVA) se serait produite, influençant la valeur du claquage.

On a vu dans la section 3.2 que le déplacement du pic des esters a, plus probablement, été la conséquence d'une diffusion d'EVA provenant du semi-conducteur interne. La taille des molécules d'EVA aurait alors empêché leur diffusion en profondeur (cf Fig. 3.4). L'équipe de Kato a montré que la concentration en EVA dans une matrice de PP diminue la conductivité du mélange, et devrait donc augmenter sa tenue diélectrique [36]. Dans le cas du polyéthylène, on ne peut affirmer le sens de la variation mais il est probable qu'il devrait y en avoir une.

Mais cet état ne permet pas d'expliquer le comportement de la tenue diélectrique observé. Il est bien possible que l'oxydation ait joué un rôle dans nos résultats mais il semble que l'hypothèse la plus plausible soit que la très forte chaleur générée par le courant électrique, au moment de la défaillance de la jonction, ait contribué à la dégradation thermique de l'isolation de PRC, brisant les chaînes macromoléculaires et produisant des groupements vinylène (-C=C-), causant le jaunissement du câble, entre

autres manifestations. Couplé à ce phénomène, la chaleur aurait produit une recristallisation partielle du PRC, augmentant légèrement sa cristallinité dans les régions les plus chauffées.

Selon le modèle de claquage associé au volume libre d'Artbauer, modifié par Pélissou [22], Lessard montre qu'une augmentation de densité (i.e. de la cristallinité) du polyéthylène conduit à un accroissement de la tenue diélectrique [23] (cf 1.8 à 1.11). En termes du modèle, un haut degré de cristallinité diminue la taille des microcavités, l, ce qui augmente la valeur de E_c.

Il n'est, cependant, pas exclu que d'autres facteurs aient pu influencer nos expériences. En raison de son origine industrielle, le matériau comporte plusieurs sources possibles de claquage. De futures expériences pourraient éclaircir davantage les mécanismes entrant en jeu dans le claquage. Il faudrait envisager, entre autres de meilleurs contacts électriques avec les électrodes évaporées. Ceci pourrait être réalisé par une simple goutte de peinture d'argent sur ces électrodes. Cette méthode est maintenant utilisée à l'IREQ et semble diminuer l'occurrence des décharges partielles avant claquage.

4. CONCLUSIONS

Ce projet nous a permis de mettre en valeur quelques aspects de la nature réelle de la dégradation thermique causée par le passage d'un intense courant électrique, entrant en jeu lors de la défaillance d'une jonction de câble.

Nous avons constaté une légère amélioration de la rigidité diélectrique du PRC avec l'accroissement de cette dégradation. Plutôt que relié à l'oxydation du câble, comme on le pensait automatiquement, le jaunissement semble être lié à la dégradation thermique de l'isolation.

Des mesures FTIR nous ont permis de détecter la présence de DSTDP, d'Irganox et d'EVA dans l'isolation de PRC. Des mesures d'impuretés ont mises en valeur la forte concentration d'impuretés près des semi-conducteurs. Les mesures FTIR nous ont montré la relation entre la concentration d'EVA et la croissance du pic des esters, masquant la présence d'oxydation, si présente. Nous n'avons donc pas encore confirmation de l'hypothèse de Röhl et al [9] en ce qui concerne la relation entre l'oxydation et la rigidité diélectrique.

On a noté dans ce projet l'influence défavorable de l'état de surface, la complexité des multiples interactions dues à la multiplicité des impuretés (incluant les antioxydants) dans le PE traité par les câbleurs, et le problème des effets de bord sur des échantillons de largeurs variables. On a aussi observé la plus grande rigidité diélectrique des échantillons les plus minces. On a aussi noté deux effets en conflit: (1) les défauts de surface contribuent à diminuer le champ de perforation par l'initiation de décharges

partielles, (2) l'oxydation se superpose à des tas d'influences indissociables de sorte qu'on n'a pas pu en isoler les effets [12].

Une expérience plus fondamentale sur des échantillons de PRC vieillis en laboratoire, avec état de surface contrôlé, semble de rigueur afin de mieux évaluer l'influence de l'oxydation sur le claquage. D'autres essais complémentaires sont envisagés avec des rubans minces d'épaisseur contrôlée avec extraction préliminaire des antioxydants. Malheureusement, ce type d'essais négligerait une part importante de la fabrication des câbles, car les antioxydants sont encore omniprésents dans l'isolation des câbles isolés au polyéthylène.

Une telle étude serait pourtant loin d'être inutile car les fabricants de câbles commencent à réaliser l'influence néfaste des impuretés sur la croissance des arborescences d'eau - qui accélèrent le processus de vieillissement et de claquage du câble - et modifient leurs techniques pour augmenter la pureté de leurs matrices polymériques.

Il apparaît donc clair que presque tous les problèmes (surface, décharges partielles, impuretés, etc.) pourraient être fortement diminués par l'utilisation de PE, sans additif, et d'électrodes encastrées, tout en conservant une vue pratique sur les forces intervenant dans les câbles.

Finalement, la conclusion principale de cette étude c'est qu'un chauffage intense du conducteur interne (de l'ordre de 400°C) peut forcer le bris des chaînes polymériques et la diffusion de sections de molécules d'EVA issues de la composition de la matrice du semi-conducteur interne. Cette augmentation de la concentration de molécules d'EVA dans la matrice résulte en une augmentation de la rigidité diélectrique

[36]. En plus de cet effet de la dégradation, le chauffage lui-même semble occasionner une recristallisation partielle de l'isolant, ce qui a pu être confirmé par des mesures de densité, ce qui produit une augmentation de la tenue diélectrique et qui a effectivement été vérifié par le présent travail.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. TAGER, *Physical Chemistry of Polymers*, Mir, Moscou (1968).

[2] F.W. BILLMEYER, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1984).

[3] J.N. DEMAY et J.C. BOBO, *Rev. Gén. Électr.*, **85**, 9, p. 731 (1976).

[4] R. BARTNIKAS, K.D. SRIVASTAVA, *Elements of Cable Engineering*, Sandford Educational Press 1980, Waterloo, Ontario, Canada (1980).

[5] K. KAMINAGA, T. HARADA, M. ONO, T. KUJIMA, Y. SEKII, M. MARUMO, "Research and Development of 500 kV XLPE Cables", *Int. Symp. Electr. Insul.*, IEEE Publication CH2196-4/86, Washington, DC, USA, pp. 29-36 (1986).

[6] J. SARLABOUX, "Étude de l'évolution des propriétés du polypropylène biétiré, après un traitement par des décharges électriques", *thèse de Docteur-Ingénieur*, Université Paul Sabatier de Toulouse, France (1983).

[7] S. MATSUOKA, *J. Appl. Phys.*, **32**, 11, p. 2334 (1961).

[8] KIRK-OTHMER, "Poly (Vinyl Acetate)", *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edition, J. Wiley & Sons (1970).

[9] P. RÖHL, "Hoppingleitung und Zeitlich Veränderliche Raumladung in Polyethylen", *thèse de doctorat (Ph.D.)*, Fakultät für Physik der Technischen Universität München, Allemagne de l'Ouest (1982).

[10] T. MIZUTANI, T. TSUKAHARA, M. IEDA, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **13**, pp. 1673-1679 (1980).

[11] D.K. DAVIES, "Carrier Trapping and Oxidation in Polyethylene", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **14**, L61-3 (1981).

[12] G. GAGNON, S. PÉLISSOU, M.R. WERTHEIMER, "Oxidation Dependence of Breakdown Strength of XLPE", *Conf. Electr. Insul. Diel. Phen.*, IEEE Publication 89CH2773-0, Virginia, USA (1989).

[13] T.J. HENMAN, "Characterisation of Oxidised Polyolefines by Reaction with Sulphur Dioxide", *Developments in Polymer Degradation*, Developments Series, Elsevier Applied Science Publishers, London, UK, **6**, chap. 4 (1985).

[14] S.S. STIVALA, J. KIMURA, L.REICH, "The Kinetics of Degradation Reactions", *Degradation and Stabilization of Polymers*, **1**, chap. 1, Clarkson College of Technology, Postdam, N.Y. (1983).

[15] H. SASAKURA, "Relation Between the Dielectric Loss and the Oxidation of Irradiated Polyethylene", *Jap. J. Appl. Phys.*, **2**, pp. 66-67 (1963).

[16] B. DICKENS, "Factor-Jump Thermogravimetry as Applied to the Study of Polymer Degradation", *Degradation and Stabilization of Polymers*, **1**, chap. 11, Clarkson College of Technology, Postdam, N.Y. (1983).

[17] Hydro-Québec (Information, Édition et Production HQ), *Vocabulaire illustré des lignes souterraines de transport et de distribution d'électricité, Fascicule 1: Câbles et ingénierie*, Bibliothèque Nationale du Canada, ISBN 2-550-16955-7 (1986).

[18] Standard Definition D1711, "Terms Relating to Electrical Insulation", *ASTM* (1983).

[19] Standard Test Method D149: "Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies", *ASTM* (1981).

[20] J. ARTBAUER, "The Intrinsic Electric Strength of Polymers and it's Relation to the Structure. Part II: Theoretical", *Acta Technica Csav*, **11**, 3, pp. 429-439 (1966).

[21] S. PÉLISSOU, H. ST-ONGE, M.R. WERTHEIMER, "Dielectric Breakdown in Polyethylene at Elevated Temperatures", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-19**, 3, pp. 241-244 (1984).

[22] S. PÉLISSOU, "Propriétés diélectriques du polyéthylène à température élevée", *thèse de doctorat (Ph.D.)*, École Polytechnique, Montréal, Canada (1986).

[23] G. LESSARD, "Claquage diélectrique du polyéthylène haute densité à température élevée", *mémoire de maîtrise (M.Sc.A.)*, École Polytechnique, Montréal, Canada (1986).

[24] B. ANDREß, P. FISHER, P. RÖHL, "Bestimmung der Elektrischen Festigkeit von Kunststoffen", *Elektrotechnische Zeitschrift (ETZ)*, Siemens, Allemagne de l'Ouest, **A94**, 9, pp. 553-556 (1973).

[25] Standard Test Method D2305, "Standard Methods Used for Electrical Insulation", *ASTM* (1982).

[26] M. GAMEZ-GARCIA, R. BARTNIKAS, M.R. WERTHEIMER, "Synthesis Reactions Involving XLPE Subjected To Partial Discharges", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-22**, 2, pp. 199-200 (1987).

[27] W. WEIBULL, "A Statistical Distribution Function of Wide Applicability", *J. Appl. Mech.*, **18**, pp. 293-297 (1951).

[28] M. IEDA, G. SAWA, M. NAGAO, "On the Temperature Dependence of Electric Strength of Polyethylene", *Internationales Symposium Hochspannungstechnik*, Zürich (1975).

[29] Anon., *Grand Larousse Universel*, **14**, Librairie Larousse (1985).

[30] Anon., *Manuel d'utilisation du spintermètre Ölprüfgerät Baür PGO S-3.*

[31] S. PÉLISSOU, "Cellule pour mesures des propriétés diélectriques du polyéthylène à température élevée", *mémoire de maîtrise (M.Sc.A.)*, École Polytechnique, Montréal, Canada (1979).

[32] Anon., *Manuel d'utilisation du spectromètre FTIR Nicolet 20DXB.*

[33] J.-P. CRINE, Y. McNICOLL, S. PÉLISSOU, H. ST-ONGE, "Evaluation of Analytical Techniques for Cable Characterization", *Rapport EPRI*, EPRI RP 7897-2, IREQ, Varennes (1987).

[34] J. HASLAM, H.A. WILLIS, D.C.M. SQUIRREL, *Identification and Analysis of Plastics*, Wiley Heyden Publication, UK, 748p. (1983).

[35] F.M. RUGG, J.J. SMITH, R.C. BACON, "Infrared Spectrophotometric Studies on Polyethylene. II. Oxidation", *J. Polym. Sci.*, **13**, pp. 535-547 (1954).

[36] H. KATO, T. FUTAGAMI, Y. MIYASHITA, "Analytical Study of the Electrical Behavior of Carbon Black Filled Polymeric Materials", *Conf. Electr. Insul. Diel. Phen.*, IEEE Publication 89CH2773-0 (ajout à la conférence), Leesburg, VA, USA (1989).

[37] Y. MIYASHITA, communication privée (1989).

[38] P. GUÉRIN, "Étude de la rigidité diélectrique et de la durée de vie sous champ continu des films de polyéthylène basse densité soumis aux fortes pressions hydrostatiques", *thèse de doctorat (Ph.D.)*, Université Paul Sabatier de Toulouse, France (1984).

[39] J.M. OUDIN, Y. REROLLE, H. THEVENON, "Théorie statistique du claquage électrique", *Rev. Gén. Électr.*, **77**, 4, pp. 430-436 (1968).

[40] W. NELSON, *Applied Life Data Analysis*, Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics, J. Wiley & Sons, pp. 36-39 (1982).

[41] E. DURAND, *Magnétostatique*, Masson et cie (1968).

ANNEXE A

LA STATISTIQUE DE WEIBULL

La statistique de Weibull est basée sur la probabilité de rupture d'un maillon dans une chaîne. Elle tire son origine d'études mécaniques pour lesquelles la connaissance de la valeur statistique de la force critique - causant le bris mécanique d'échantillon constitué de plusieurs maillons - est importante [27][38]. Elle exprime la probabilité de rupture d'un maillon, quand le nombre de maillons est grand.

Ce cas est très représentatif du claquage d'un diélectrique solide. Le claquage est, à la base, un phénomène aléatoire et local. Tout comme dans le cas de son analogue (la rupture mécanique), le "bris" d'un "maillon diélectrique" entraîne la rupture par perforation (claquage électrique) de tout l'isolant.

Afin d'analyser les données, on doit classer les données en ordre croissant, donnant une valeur de probabilité cumulée plus élevée aux valeurs de claquage supérieures. À cause de son caractère statistique, cette méthode d'analyse requiert de grandes populations (10 mesures et plus).

La statistique de Weibull [27][39] se déduit de la *distribution de Poisson*:

$$P_{cum1} = 1 - e^{-Ct} \qquad (A.1)$$

où P_{cum1} représente la probabilité de rupture d'un seul élément:

Si on a N maillons semblables, la rupture de la chaîne aura lieu si n'importe lequel des N maillons (éléments de volume) de la chaîne se rompt:

$$1 - P_{cum} = (1-P_{cum1}) \times (1-P_{cum1}) \times \ldots \times (1-P_{cum1})$$

$$= (1-P_{cum1})^N \qquad \text{(A.2)}$$

⇒ Probabilité de *non*-rupture de toute la chaîne

= (probabilité de *non*-rupture de chaque maillon)^N

$$1 - P_{cum}(N,t) = \exp(-CNt)$$

$$\Rightarrow P_{cum}(V,t) = 1 - \exp(-CVt) \qquad \text{(A.3)}$$

où t est le temps nécessaire pour atteindre le claquage à une tension constante, V est le volume exposé et V_0 est le volume élémentaire. On note que $V = NV_0$.

Expérimentalement, on constate que la loi reliant la probabilité cumulée de rupture au temps de rupture est du type Arrhenius. On rectifie l'équation (A.3) par un exposant empirique, a, qui caractérise le mode de vieillissement de l'échantillon:

$$P_{cum}(V,t) = 1 - \exp(-CVt^a); \quad a > 0 \qquad \text{(A.4)}$$

C'est donc l'exposant a, ou paramètre de dispersion en temps, qui tient compte des défauts de fabrication de l'échantillon. Le signe de (a-1) détermine le type de défaut:

a > 1: *vieillissement normal* (claquage accéléré avec vieillissement)

a = 1: *pas de vieillissement*, Weibull ➡ Poisson

a < 1: *mortalité infantile*

Dans le cas des ruptures diélectriques, le champ électrique influence aussi les propriétés de l'échantillon. Son rôle est analogue au vieillissement, aussi lui attribuera-t-on un exposant b au même titre que le temps de rupture. Plus le gradient de tension (E_c) est intense, plus la probabilité augmente, on ajoute donc un facteur E_c^b; b > 0

$$P_{cum}(E_c,V,t) = 1 - \exp(-Ct^aE_c^bV) \qquad (A.5)$$

Dans l'expérience traitée dans ce mémoire, une rampe de tension constante (v= 0,5 kV/s) a été utilisée. Le champ électrique est donc relié au temps de rupture par la relation:

$$E_c = vt;\ v=cte \qquad (A.6)$$

$$P_{cum}(E_c,V) = 1 - \exp(-C_1E_c^{\beta}V) \qquad (A.7)$$

où:

$$\alpha = v^{a/(a+b)}$$
$$\beta = a + b \qquad (A.8)$$

On peut voir ici l'effet de la vitesse de montée sur le claquage. En examinant la première des 2 équations (A.8), on constate que α est une fonction monotone croissante de v (puisque a et b sont des entiers positifs). Donc, le fait d'augmenter la vitesse de montée augmentera aussi la valeur de la rigidité diélectrique de l'échantillon [38][39].

Si la pression est maintenue constante (dû, par exemple, à une force constante sur l'échantillon), la surface de contact sera également constante. Cette surface, S,

correspond approximativement à la zone influencée par le claquage. On la relie facilement au volume stressé, V, par l'intermédiaire de l'épaisseur de l'échantillon, d.

$$V = Sd \tag{A.9}$$

$$P_{cum}(E_c, d) = 1 - \exp(-CE_c^{\beta}d) \tag{A.10}$$

Pour uniformiser les résultats, il est possible de normaliser les résultats grâce à la *loi de transformation des volumes*. Si on définit E_{nor}, la valeur du gradient de tension pour une épaisseur de film donnée (référence), on déduit facilement des relations précédentes:

loi de transformation des volumes:

$$E_{nor} = E_c\,(V/V_{nor})^{1/\beta} \tag{A.11}$$

Cette loi permet de généraliser la statistique de Weibull au cas d'échantillons d'épaisseurs variables connues. Si la zone d'influence S est constante, on peut directement remplacer V par d dans l'équation (A.11). Grâce à ces dernières simplifications, on peut éliminer le volume de l'équation (A.10).

$$P_{cum}(E_{nor}) = 1 - \exp[-C'(E_{nor})^{\beta}];\ C' = Cd_{nor} \tag{A.12}$$

On définit α, la valeur pour laquelle 63,2% ($P_{cum}=1-e^{-1}$) des claquages ont eu lieu. (A.12) devient alors:

$$P_{cum}(E_{nor}) = 1 - \exp(-(E_{nor}/\alpha)^{\beta}). \tag{A.13}$$

Avant de commencer l'analyse statistique des résultats, on classe les valeurs de champ en ordre croissant, que l'on numérote ensuite de 1 à n. On attribue alors des valeurs discrètes à P_{cum} selon une distribution que l'on suppose linéaire. Deux méthodes peuvent être utilisées.

(1) *Distribution linéaire* des résultats:

$$(P_{cum})_i = i \,/\, (n+1) \tag{A.14}$$

(2) Méthode des *rangs médians*:

$$(P_{cum})_i = \frac{0{,}69}{n} + (i-1) \left[\frac{1}{n-1} - \frac{1{,}38}{n(n-1)} \right] \tag{A.15}$$

Dans le cas où l'on a de petits groupes de mesures (de l'ordre de la dizaine), on doit utiliser la méthode des rangs médians [38].

D'autres paramètres statistiques sont parfois utiles. En voici, sans développement, les expressions [40]:

Le *mode*, ou valeur la plus probable:

$$\begin{aligned} E_m &= \alpha\,(1 - 1/\beta)^{1/\beta} && \text{si } \beta \geq 1 \\ &= 0 && \text{si } \beta \,\varepsilon\,]0,1] \end{aligned} \tag{A.16}$$

La *moyenne* arithmétique:

$$E_{moy} = \alpha\,\Gamma(1 + 1/\beta) \tag{A.17}$$

Et finalement, l'*écart-type* des mesures:

$$\sigma_E = \alpha\,\{\,\Gamma(1 + 2/\beta) - (\Gamma(1 + 1/\beta))^2\,\}^{1/2} \tag{A.18}$$

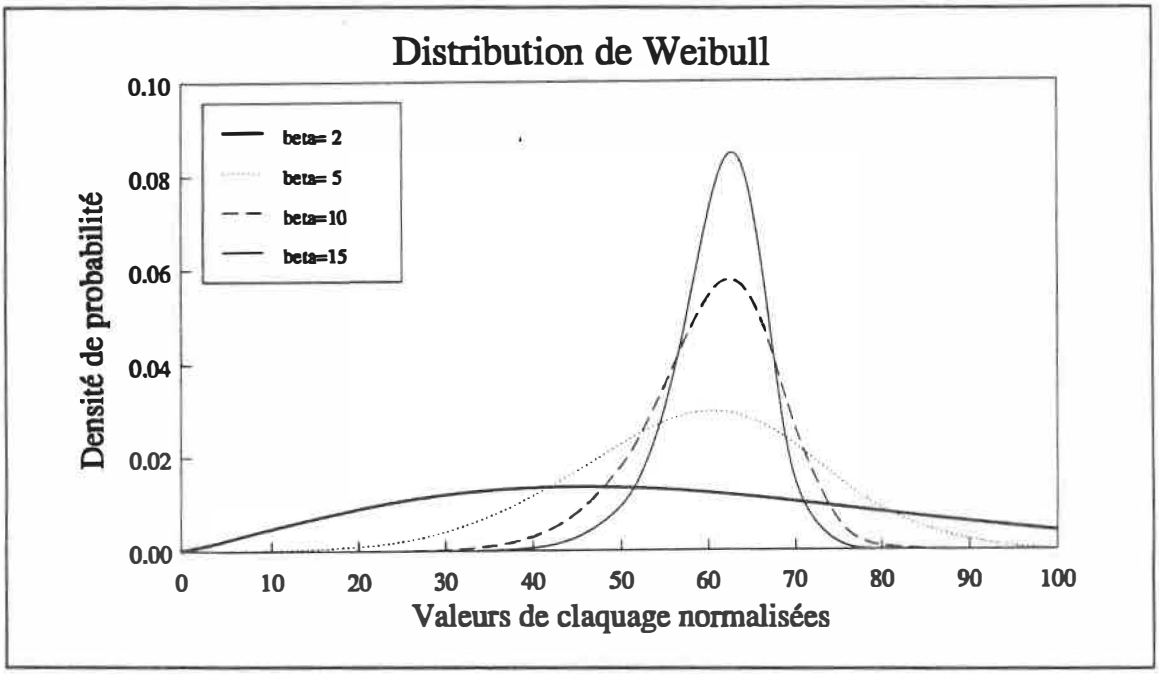


Fig. A.1 - Illustration de la densité de probabilité de Weibull pour quelques valeurs du paramètre de forme. Le paramètre d'échelle est fixé arbitrairement à 63.

où $\Gamma(x)$ représente la fonction gamma, généralisation de la factorielle pour les nombres réels.

Plus β est élevé et moins la dispersion est grande (largeur à mi-hauteur petite), comme le montre le tableau suivant:

β	LMH/α
2	1,133
5	0,504
10	0,250
15	0,166

Tableau A.1 - Quelques valeurs de β et les largeurs à mi-hauteur correspondantes des distributions Weibull obtenues.

En résumé, selon le modèle de Weibull, le champ disruptif augmente:

- avec la vitesse de montée de la tension;
- inversement avec le volume exposé au champ;
- inversement avec le temps d'exposition au champ.

Le paramètre d'échelle, α, est une mesure de la rigidité diélectrique "moyenne" de l'échantillon. Le paramètre de forme, β, est une mesure de la dispersion des résultats.

ANNEXE B

CALCUL DE LA VARIATION DE LA FORCE MAGNÉTIQUE VS DISTANCE INTER-ÉLECTRODES

Dans le texte qui suit, toutes les quantités vectorielles sont notées en caractères gras. La norme de ces vecteurs a la même notation que le vecteur mais est exprimée en caractère normal.

Exemple: **A** est un vecteur dont la norme est A.

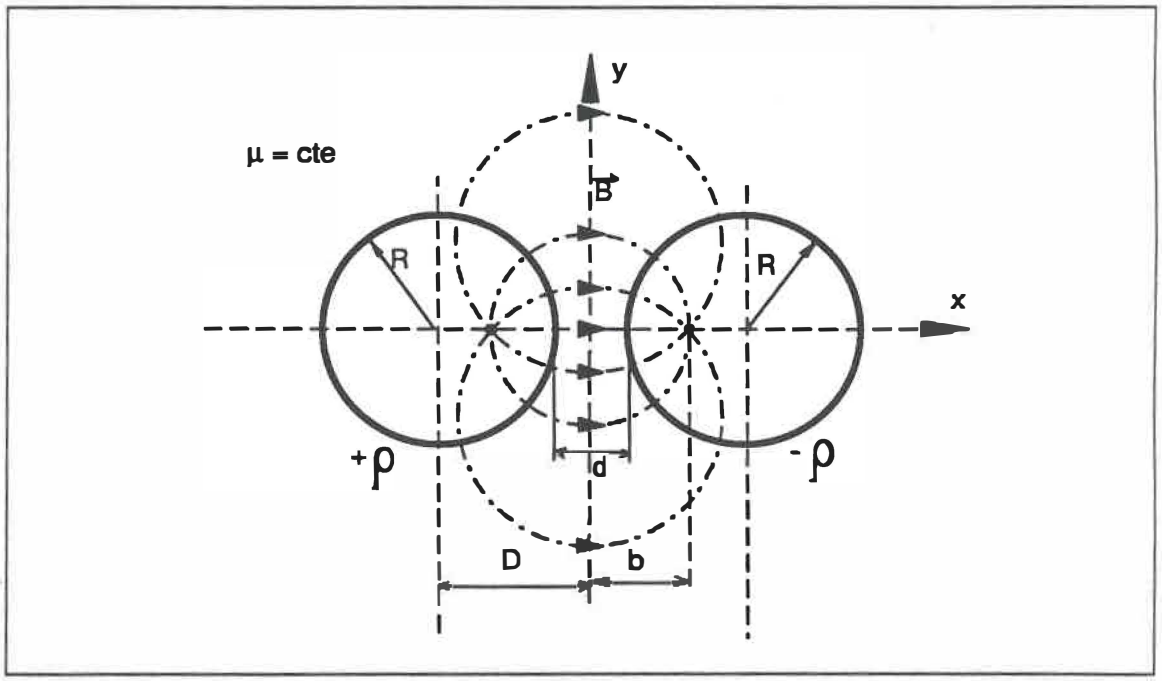


Fig. B.1 - Deux sphères magnétiques, uniformément chargées et de charges opposées, sont placées en proche voisinage. Illustration des variables utilisées dans le problème.

Soient deux sphères de rayon R, chargées uniformément d'une charge magnétique $\pm Q_m$ (charges égales et opposées). Les deux sphères sont espacées d'une distance fixe, d. La figure qui suit illustre les différents paramètres du problème.

Si on modélise les dipôles magnétiques par un ensemble de charges ponctuelles fictives, le problème devient analogue au cas de deux sphères chargées électriquement.

Déduire la force s'exerçant entre ces deux sphères devient alors très simple: on n'a qu'à remplacer les variables électriques des lois électrostatiques par leur équivalent en magnétostatique [41].

permittivité diélectrique	$\varepsilon \leftrightarrow 1/\mu$	perméabilité magnétique
induction électrique	$\mathbf{D} \leftrightarrow \mathbf{H}$	champ magnétique
champ électrique	$\mathbf{E} \leftrightarrow \mathbf{B}$	induction magnétique
potentiel électrostatique	$U \leftrightarrow \mathbf{A}$	potentiel-vecteur

On définit également la "charge" magnétique q_m, par analogie du dipôle magnétique avec son homologue électrique:

charge électrique	$q \leftrightarrow q_m$	charge magnétique

On démontre facilement, par la loi de Gauss, qu'une sphère isolée chargée uniformément est équivalente au cas d'une charge ponctuelle, dont la charge équivaut à la charge totale de la sphère, localisée au centre de cette même sphère. Si on place maintenant deux sphères chargées uniformément en proche voisinage, les charges seront délocalisées par induction et se déplaceront d'une certaine distance.

Pour pouvoir déterminer ce déplacement des charges, on n'a qu'à noter que les lignes de champ magnétique doivent être perpendiculaires à la surface conductrice. Or, on sait que les lignes de champ correspondent à une famille de cercles. On sait également que les surfaces conductrices doivent correspondre à des équipotentielles de la fonction potentiel du système (car V = cte à l'intérieur et à la surface d'un conducteur).

Si les équipotentielles sont de forme sphérique, les lignes de champ le seront aussi. Les centres réels des charges correspondent au pôle d'une famille de cercles orthogonaux et sont le point de départ de toutes les lignes de champ. Soit b la position de ces pôles.

Prenons le cas particulier du cercle de rayon b, centré sur l'axe joignant les deux conducteurs et passant par les centres des charges induites. On trouve (cf Fig. B.2):

$$b^2 = D^2 - R^2 \qquad \text{(B.1)}$$

$$= (R+d/2)^2 - R^2$$

$$= (R^2+Rd+d^2/4) - R^2$$

$$= d\,(R + d/4)$$

$$\boxed{b = [\,d\,(R+d/4)\,]^{1/2}} \qquad \text{(B.2)}$$

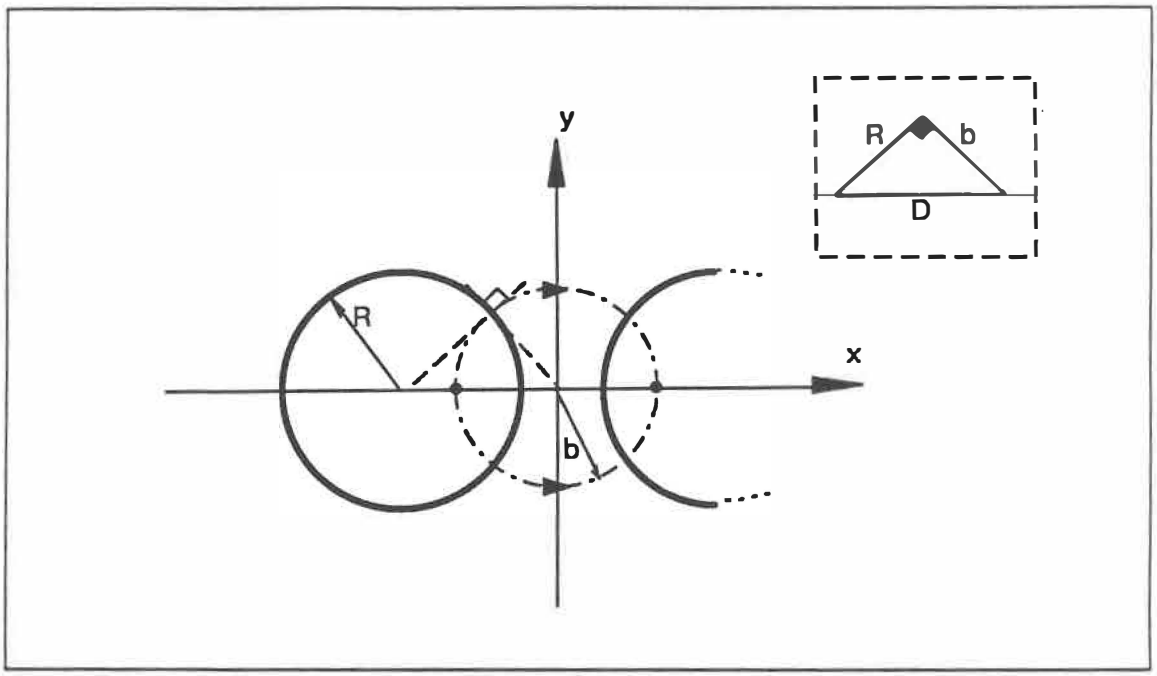


Fig. B.2 - Détermination du déplacement des charges pour deux sphères chargées en proche voisinage.

Et la force s'exerçant entre les deux sphères sera proportionnelle à l'inverse du carré de la distance entre les deux charges ponctuelles, 2b, conformément à la loi de Coulomb.

$$F \propto 1/(2b)^2$$

$$\propto 1/d(R+d/4) \qquad \text{(B.3)}$$

Cas particuliers:

Si $R \ll d/4$:

$$F \propto (4/d^2)(1-4R/d)$$

$$\propto 1/d^2 \qquad \text{(B.4)}$$

Si $R \gg d/4$:

$$F \propto (1/Rd)(1-d/4R)$$

$$\propto 1/d \qquad \text{(B.5)}$$

On constate donc que, dans le cas de sphères rapprochées, la force magnétique varie comme 1/d, mais, si on éloigne suffisamment les deux sphères, on aura $b \cong D$, et la force variera comme l'inverse du carré de la distance séparant les centres des deux sphères, qui nous ramène au cas des deux charges ponctuelles.

Dans les deux cas considérés, le champ magnétique varie comme $1/b^2$ à l'origine (puisqu'il est la somme vectorielle de deux composantes en $1/b^2$).

ANNEXE C

VALEUR EFFICACE DU CHAMP ÉLECTRIQUE

Dans le cas où les électrodes sont sphériques, la loi de transformation des volumes (éq. A.11) devient difficilement applicable à cause du volume effectif exposé au champ.

Il est facile de démontrer, par la loi de Gauss, que le champ produit par une sphère métallique uniformément chargée se réduit au cas d'une charge ponctuelle. Le champ électrique émanant d'une électrode unique est donc radial et égal à:

$$E_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Q}{r^2} \tag{C.1}$$

Dans le but de déterminer arbitrairement un critère pour le volume exposé au champ maximum, et donc au claquage, nous avons besoin de déterminer le volume effectif exposé au champ maximal (cf calcul en Annexe B et Fig. C.1). On trouve, si les sphères sont suffisamment rapprochées:

$$E \propto \frac{1}{r^2} \tag{C.2}$$

$$\begin{aligned} r^2 &= b^2 + y^2; \\ b^2 &= d(R + d/4) \end{aligned} \tag{C.3}$$

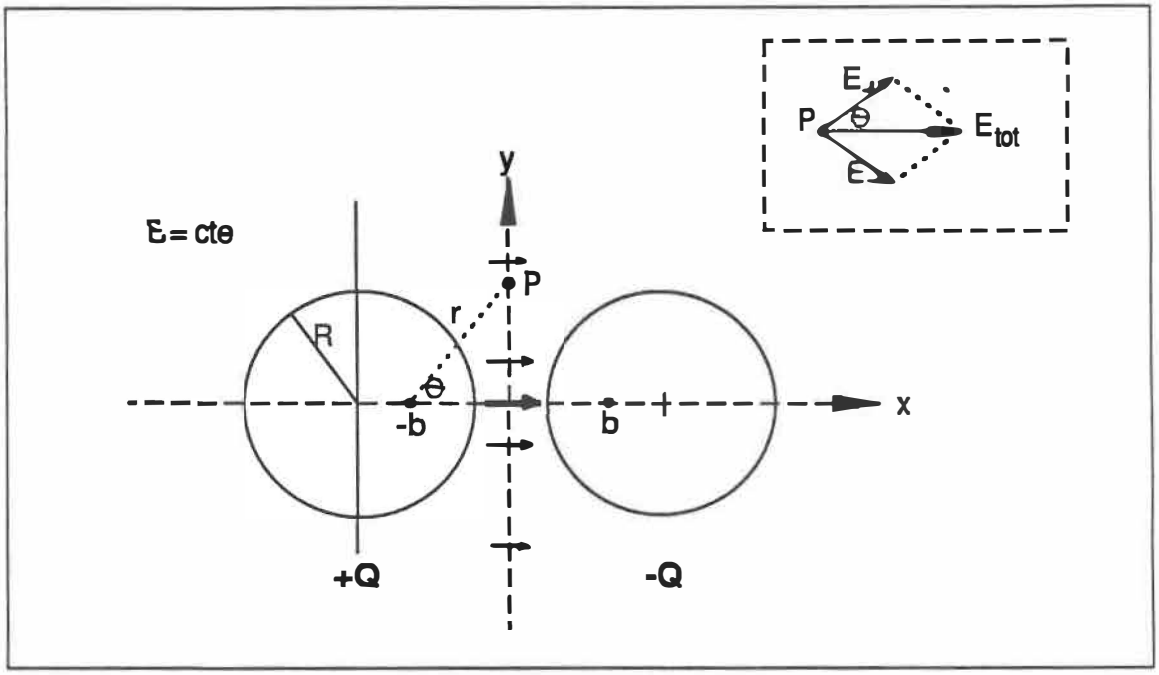


Fig. C.1 - Illustration du problème du champ électrique produit par deux sphères de charges égales et opposées dans un milieu diélectrique parfait.

Dans l'équation (C.3), b représente le centre réel des charges dans les électrodes, tel que représenté à la figure C.1. Combinant les expressions (C.2) et(C.3) à l'expression de (C.1) on obtient:

$$E \propto \frac{1}{b^2+y^2} \qquad \text{(C.4)}$$

Pour évaluer le volume exposé au champ, nous déterminerons la surface qui est exposée à un champ de 90% et plus.

$$E_{90\%} = 0{,}9\, E_{max}$$

$$= 0{,}9/d(R+d/4) \qquad \text{(C.5)}$$

Combinant les équations (C.4) et (C.5) on trouve la condition sur y:

$$\boxed{\begin{aligned} y_{90\%} &= d(R+d/4)\,[(0{,}9)^{-1} - 1]^{1/2} \\ &= [1/3]\,[d(R+d/4)]^{1/2} \end{aligned}} \qquad \text{(C.6)}$$

Grâce à cette dernière relation, il est simple de comparer deux valeurs de champ de claquage mesurées dans des conditions différentes. Par la loi de transformation des volumes (cf A.11), il est possible de déduire le champ disruptif équivalent à une autre expérience réalisée dans une autre configuration. Soient 1 et 2 deux expériences effectuées dans des conditions différentes, on a:

$$E_{eq2}{}^{\beta 2} = E_1{}^{\beta 1}\, V_1/V_2 \qquad \text{(C.7)}$$

où E_{eq2} est le champ disruptif équivalent à l'expérience 1 dans la configuration de l'expérience 2.

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00290917 2