HAL
open science

Etude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC

Pierre Quennehen

To cite this version:

Pierre Quennehen. Etude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC. Electronique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI031 . tel-01320174

HAL Id: tel-01320174

https://theses.hal.science/tel-01320174

Submitted on 21 Jul 2016

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Pierre QUENNEHEN

Thèse dirigée par **Pascal RAIN** et
codirigée par **Isabelle ROYAUD**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble et du Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères, Lyon 1**
dans **l'École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production**

Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC

Thèse soutenue publiquement le [redacted] 13 juin 2014
devant le jury composé de :

M. Serge AGNEL
Professeur, Université de Montpellier (Rapporteur)
M. Xavier COLIN
Professeur, Arts et Métiers ParisTech (Rapporteur)
M. Juan MARTINEZ-VEGA
Professeur, Université de Toulouse (Membre)
Mme Isabelle ROYAUD
Professeur, Université de Lorraine (Membre)
M. Pascal RAIN
Professeur, Université de Grenoble Alpes (Membre)
M. Gérard SEYTRE
Directeur de recherche émérite, CNRS de Lyon (Membre)
M. Thierry ESPILIT
Ingénieur Chercheur, EDF R&D - LME (Invité)
M. Olivier GAIN
Ingénieur de recherche, Université de Lyon (Invité)

Table des matières

Remerciements *7*

Introduction ***9***

Chapitre 1 Etude bibliographique ***13***

1. Câbles d'énergie à isolation PVC **14**
1.1. Câbles unipolaires 14
1.2. Autres types de câbles 16

2. Le poly(chlorure de vinyle) **17**
2.1. Généralités 17
2.2. Synthèse, fabrication 17
2.3. Formulation 18
2.4. Cas des câbles HTA 25

3. Propriétés électriques des isolants **26**
3.1. Diélectriques : bases théoriques 26
3.2. Rigidité diélectrique 32
3.3. Méthodes de caractérisations électriques / diélectriques 33

4. Propriétés des matériaux à base de PVC **34**
4.1. Propriétés physico-chimiques 34
4.2. Propriétés électriques : cas général 36
4.3. Propriétés électriques : cas des câbles électriques 37

5. Mécanismes et études du vieillissement du PVC **38**
5.1. Migration des adjuvants 38
5.2. Déshydrochloruration 41
5.3. Oxydation 45
5.4. Relaxation structurale 46
5.5. Autres études de vieillissement 47
5.6. Expertise matériaux EDF R&D 49
5.7. Expertises EDF R&D sur différents câbles retirés du service 50

6. Conclusions et choix du mode de vieillissement artificiel **52**
6.1. Conclusions 52
6.2. Choix du mode de vieillissement artificiel 53

Chapitre 2 Matériaux et techniques expérimentales spécifiques ***55***

1. Câbles étudiés et échantillonnage **56**
1.1. Structure 56
1.2. Echantillons pour essais électriques 57
1.3. Listes des câbles échantillons 59

2. Analyses chimiques **59**
2.1. Analyses élémentaires 59
2.2. Coulométrie 60
2.2.1. Principe 60
2.2.2. Préparations 61

3. Analyses structurales 62
3.1. Microscopie et spectroscopie infrarouge 62
3.2. Autres techniques d'analyse 63
4. Analyses thermiques 63
5. Analyses électriques 64
5.1. Analyses diélectriques 64
5.2. Réflectométrie 65
5.3. Décharges partielles 67
6. Analyse de la mobilité moléculaire 69
7. Vieillissements artificiels 69
7.1. Etuves de vieillissement 69
7.2. Suivi du vieillissement 70
Chapitre 3 Résultats des caractérisations physico-chimiques et électriques 71
1. Caractérisations physico-chimiques et électriques 72
1.1. Analyses structurales et physico-chimiques 72
1.1.1. Analyses élémentaires 72
1.1.2. Spectroscopie et microscopie infrarouge 73
1.1.3. Coulométrie 76
1.1.4. Chromatographies liquide (HPLC) et d'exclusion stérique (SEC) 79
1.1.5. MEB-EDX 83
1.1.6. Diffraction des rayons X 91
1.1.7. Spectroscopie ultraviolet 94
1.1.8. Analyse dynamique mécanique (DMA) 99
1.2. Analyses thermiques 101
1.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) 101
1.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 102
1.2.3. Analyse thermomécanique (TMA) 109
1.3. Analyse diélectrique dynamique (BDS= Broadband Dielectric Spectroscopy) 111
1.4. Spectroscopie diélectrique HT et conduction 113
1.4.1. Effet de la température 113
1.4.2. Analyse des pertes 124
1.4.3. Effet de la tension 125
1.4.4. Recherche d'une loi de comportement en fonction de la température 126
1.5. Réflectométrie 131
1.5.1. Objectifs et démarche 131
1.5.2. Injection d'impulsion à l'Agilent 132
1.5.3. Exploration avec le système LIRA 135
1.6. Décharges partielles 138
1.7. Comportement à haute température sous tension nominale 139
1.7.1. Objectifs 139
1.7.2. Dispositif expérimental et protocole 139
1.7.3. Essais avec l'étuve régulée à 105°C 141
1.7.4. Essais avec l'étuve régulée à 110°C 144
1.7.5. Essais avec l'étuve régulée à 70°C 145
2. Suivi des vieillissements thermiques artificiels 146

2.1. Choix du vieillissement mis en œuvre 146
2.2. Choix des échantillons pour le vieillissement 146
2.3. Spectroscopie diélectrique 146
2.3.1. Mesures à 70°C 147
2.3.2. Mesures à 30°C 149
2.4. Calorimétrie différentielle à balayage 151

Chapitre 4 Discussion 155

1. Mécanisme de vieillissement principal 156
1.1. Rappel des différents mécanismes de vieillissement 156
1.2. Revue détaillée des causes et relations avec les résultats obtenus 157
1.2.1. Plastifiants 157
1.2.2. Pénétration d'humidité 160
1.2.3. Oxydation 160
1.2.4. Déshydrochloruration 162
1.2.5. Défaut local 164
1.2.6. Conclusions 164

2. Impact sur les propriétés 166
2.1. Génération de charges (vieillissement dans le temps) : impact sur la conductivité 166
2.2. Auto-échauffement dû aux pertes diélectriques 167
2.3. Considérations sur la constante d'isolement 170
2.4. Considération sur la tenue diélectrique 171

3. Origines du vieillissement 172
3.1. Formulation initiale 172
3.2. Environnement des câbles 173
3.3. Conséquences pour l'exploitation des câbles 174

Conclusions Perspective 177

Bibliographie 184

ANNEXES 189

ANNEXE 1 Analyse élémentaire 190

ANNEXE 2 Microscopie Electronique à Balayage Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X 191

ANNEXE 3 Diffraction des rayons X 192

ANNEXE 4 Chromatographies d'exclusion stérique 193

ANNEXE 5 Spectroscopie ultraviolet 194

ANNEXE 6 Analyse thermogravimétrique (ATG) 195

ANNEXE 7 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 198

ANNEXE 8 Analyse mécanique 201

ANNEXE 9 Spectroscopie diélectrique 205

ANNEXE 10 Détail du calcul du taux d'ion chlorure par coulométrie 206

ANNEXE 11 Résultats complémentaires de réflectométrie 207

ANNEXE 12 Résultats complémentaires de DSC 214

Remerciements

Mes premières pensées, au moment d'écrire ces remerciements, se dirigent vers ma femme Delphine pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse en quittant son Bordeaux natal pour me suivre si près des montagnes (qu'elle n'avait jamais vues avant !). Pour ton amour, pour ton soutien et pour la place que j'occupe dans ta vie et dans ton cœur, je te remercie du fond de mon cœur.

Je tiens ensuite à remercier toute l'équipe qui m'a entouré pendant ces années, à commencer par Isabelle Royaud et Pascal Rain qui ont codirigé cette thèse. Je les remercie de l'aide qu'ils m'ont apporté pour définir l'orientation de cette thèse, pour découvrir des domaines qui m'étaient inconnus (je pense notamment à tout ce qui concerne les mesures électriques), pour exploiter les résultats obtenus et pour prendre les décisions nécessaires à l'avancée des travaux. Je remercie également Gérard Seytre d'avoir participé à ce travail en nous apportant son savoir, son expérience et ses idées, ainsi qu'Olivier Gain pour son aide précieuse dans la quasi-totalité des expérimentations réalisées au sein du laboratoire IMP de Lyon. L'association de leurs connaissances et de leurs compétences a, de mon point de vu, très bien fonctionné et a permis de déroulement de la thèse dans les meilleures conditions possibles. Je tiens également à remercier Thierry Espilit pour avoir lancé et monté ce projet de thèse, pour nous avoir guidé sur les attentes d'EDF R&D vis-à-vis de ce sujet et pour nous avoir permis les visites réalisées lors de la thèse. Je veux remercier ces cinq personnes d'avoir su composer avec mon caractère et mon tempérament que je sais parfois déroutant.

Mes remerciements s'adressent maintenant aux membres du jury pour l'intérêt porté à mon travail et pour avoir accepté de le juger. Ainsi je tiens à remercier M. Xavier Colin (Arts et Métiers ParisTech) et M. Serge Agnel (Université de Montpellier) d'avoir accepté d'être rapporteurs, ainsi que M. Juan Martinez-Vega qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Ce travail de thèse a nécessité la réalisation de nombreuses expérimentations dispersées entre Grenoble, Lyon et Paris. Pour cela je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes que j'ai croisées à ces occasions et qui ont pris de leur temps pour me permettre la réalisation de mes analyses :

Je remercie le personnel du G2Elab pour le montage et la préparation des échantillons : Daniel, Jean-Luc, Jean-Paul, Christophe et Alain, avec une pensée particulière pour ce dernier. Je remercie également le reste de l'équipe pour leur accueil et je finirai par Olivier Gallot-Lavalée qui fut le premier à me former à la machine à café !

J'adresse mes remerciements aux personnes du laboratoire IMP m'ayant permis la réalisation de mes mesures là-bas : Pierre Alcouffe, Agnès Crépet, Ali Haddane. Toujours à Lyon je remercie M. Ruben Vera du Centre de Diffractométrie Henri Longchambon de l'université Claude Bernard Lyon 1 pour m'avoir accueilli lors de mesure de diffraction des rayons X.

Grenoble, Lyon, il me reste maintenant à remercier les personnes rencontrées à Paris (ou presque) et qui m'ont permis la réalisation de mesures dans leurs locaux : Fabrice Zorzi, Colette Milleville, Patricia Vigne, Luc Pilot pour les essais réalisés à EDF R&D. Je remercie également Xavier Colin et Fatma Djouani qui m'ont accueilli dans les locaux du Laboratoire PIMM.

Enfin je terminerai ces remerciements par toutes les personnes qui m'ont soutenu, écouté et accompagné pendant ces années : ma famille, mes amis. Je remercie particulièrement mes parents de m'avoir permis de mener à termes ces longues études.

Introduction

Le fonctionnement d'un site de production d'électricité implique la mise en œuvre de différents réseaux constitués de câbles isolés. La diversité des câbles employés est très grande car les solutions techniques ayant conduit à leur fabrication sont adaptées aux différentes fonctions (communication, transit d'énergie, …) et conditions d'exploitation (niveau de tension, environnement, niveau de sûreté,…).

Les câbles isolés en utilisant du PVC, appartenant au réseau de distribution HTA interne au site, constituent une famille de câbles pour laquelle EDF a identifié un fort potentiel d'amélioration de la gestion économique d'éventuelles actions de maintenance. Ces câbles sont des câbles de puissance haute tension (HTA) à champ radial, exploités en 6,6 KV (tension entre phases). La température maximale en fonctionnement normal est de 70 °C à la surface de l'âme du câble.

Sur certains de ces câbles, des baisses d'isolement ont été observées. Les études réalisées à la suite de ces observations ont montré que ces câbles conservaient une marge importante vis-à-vis de leur aptitude à assurer la fonction pour laquelle ils étaient destinés. Par contre, il n'a pas été trouvé d'élément permettant d'expliquer de façon satisfaisante la cause des évolutions ni d'en appréhender l'impact. S'il a été observé que certaines conceptions de gaines semi-conductrices peuvent influer sur le comportement dans le temps de l'isolant PVC, l'impact sur la tenue fonctionnelle et la relation avec les baisses d'isolement reste à préciser. En l'état actuel des connaissances, si les baisses d'isolement perdurent, elles conduiront à établir des préconisations de renouvellement exagérément conservatrices visant à remplacer des câbles bien avant que leur aptitude fonctionnelle ne soit réellement affectée.

Il existe différentes contraintes à l'origine de la dégradation des isolants. De par l'environnement extérieur et les conditions d'exploitation de ces câbles, le matériau d'isolation est soumis à des contraintes électriques ainsi qu'à des contraintes thermiques. Malgré les gaines de protection périphérique, les effets de l'humidité ne peuvent être écartés. De plus, ces câbles subissent également des contraintes mécaniques. Outre ces effets, il se peut que des divergences dans les formulations ou les mises en œuvre initiales soient à l'origine des comportements singuliers identifiés.

Les mécanismes de rupture d'un matériau diélectrique sous champ alternatif font intervenir des défauts de type cavité gazeuse s'accompagnant, éventuellement, d'une accumulation de charges électriques et/ou d'un phénomène d'augmentation du courant de fuite jusqu'à l'emballement thermique. Des combinaisons synergiques de ces phénomènes peuvent être envisagées. L'apparition

et le développement de tels défauts peuvent résulter de diverses modifications du matériau. Ces modifications apparaissent suite à des vieillissements d'origine physique et/ou chimique.

Une approche pluridisciplinaire sur le matériau constituant l'isolant PVC prenant en compte l'ensemble des contraintes et facteurs de vieillissement sera mise en œuvre. Elle sera combinée à une approche plus globale sur le matériel câble intégrant les différentes options techniques mises en œuvre par les constructeurs ainsi que le contexte et les conditions réelles d'utilisation.

La première partie de l'étude sera consacrée à une recherche bibliographique sur des matériels de même type soumis à des contraintes d'exploitation comparables. Elle fournira les éléments de base sur les principaux mécanismes de vieillissement du PVC.

La suite de l'étude concernera l'identification du ou des mécanismes physico-chimiques responsables des variations observées. La conductivité du matériau ayant été identifiée comme indicateur de vieillissement, une phase expérimentale consistera à déterminer les propriétés diélectriques d'échantillons de câbles afin de cerner ces variations et établir une première évaluation de leur origine. En parallèle, les techniques physico-chimiques identifiées lors de la bibliographie comme étant adaptées au suivi du vieillissement seront mises en œuvre sur des échantillons sélectionnés.

Le démontage de câbles installés étant une opération difficile et couteuse, peu parmi ceux présentant des valeurs faibles de leur constante d'isolement sont disponibles pour des essais approfondis. De plus, l'utilisation de câbles à isolation PVC pour des applications moyennes tension a rapidement été suppléée par l'utilisation de câbles à isolation PRC. Ceci a donc stoppé la fabrication de ce type de câbles à la fin des années 1980. Il ne nous est donc pas possible d'utiliser un échantillon de référence neuf. Cette contrainte aurait pu être contournée par l'utilisation d'un échantillon « vieilli sur étagère », c'est-à-dire fabriqué à la même époque mais jamais utilisé. Malheureusement un tel échantillon n'a pas été disponible pour notre étude. L'orientation choisie a donc été de repérer, parmi les différents câbles déposés pour chaque site, ceux présentant des valeurs de constante d'isolement les plus éloignées. L'étude est donc axée sur la recherche d'une différence physico-chimique entre ces échantillons permettant expliquer les différences de caractéristiques électriques observées.

Grâce à la connaissance des mécanismes de vieillissement et à l'application des techniques sélectionnées, des vieillissements artificiels seront mis en place et le matériau sera caractérisé régulièrement. L'objectif de ces sur-vieillissements artificiels sera de reconstituer artificiellement la dégradation observée en service et d'évaluer son impact sur la tenue diélectrique. Cette

méthodologie devrait permettre d'expliquer les évolutions de résistivité observées en service et d'évaluer les durées de vie à partir des caractéristiques électriques principalement.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1. Câbles d'énergie à isolation PVC

1.1. Câbles unipolaires

Les câbles étudiés servent à l'alimentation d'auxiliaires (moteurs, pompes) sur des sites de production d'électricité. Ces câbles, dont l'isolation principale est à base de polychlorure de vinyle (PVC), sont des câbles haute tension (HTA), à champ radial, exploités en 6,6 kV (tension entre phases). La température maximale en fonctionnement normal est de 70 °C à la surface de l'âme du câble.

1.1.1. Fabrication

Lors de la fabrication du câble, la mise en place de l'isolation en PVC se fait par extrusion directement autour de l'âme, celle-ci ayant auparavant été enrubannée avec un semi-conducteur graphité. Une alternative existe et dans ce cas le semi-conducteur peut être déposé également par extrusion.

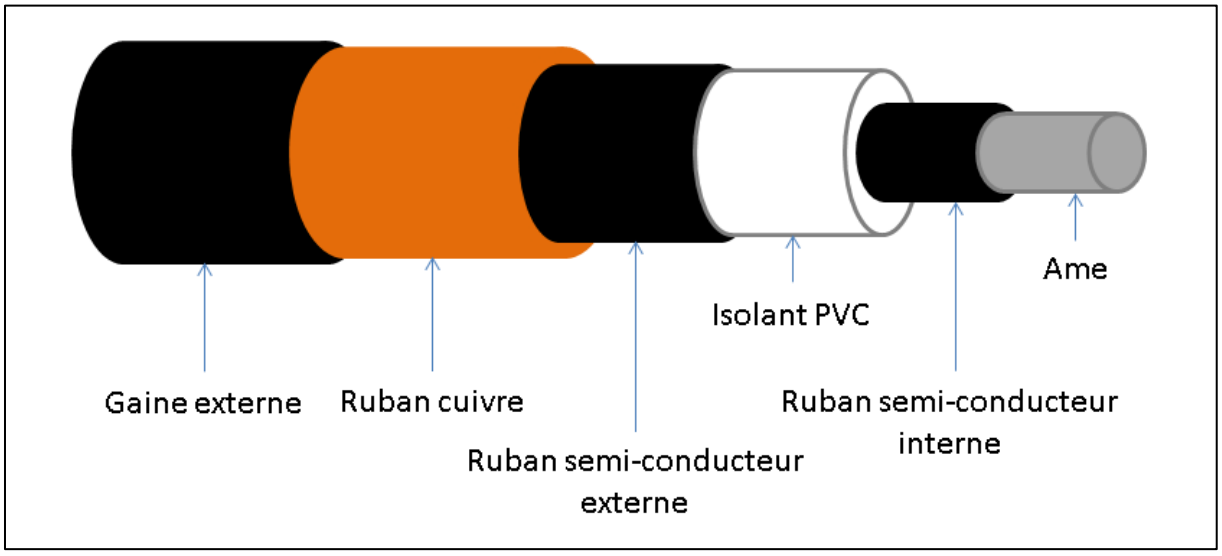


Figure 1 : représentation schématique d'un câble unipolaire isolé au PVC

Les autres éléments sont également déposés par enrubannage ou par extrusion suivant leur type : l'écran métallique et le ruban tissé sont enrubannés, la gaine externe est extrudée et le semi-conducteur externe est soit enrubanné soit extrudé.

1.1.2. Utilisations, contraintes d'exploitation

Les câbles concernés par notre étude sont, comme cité précédemment des câbles de puissance haute tension, utilisés à des tensions de 6,6 kV_{eff} entre phase, soit 3,8 kV_{eff} entre la phase et l'écran. Le câble, et en particulier la section de son âme conductrice, est dimensionné de telle sorte que la température maximale théorique en fonctionnement soit de 70°C à la surface de l'âme.

Au cours de sa vie, un câble de ce type peut être amené à subir différentes contraintes, principalement d'ordre électrique, mécanique, thermique et/ou climatique. Suivant leurs utilisations ils peuvent également être exposés à des contraintes radiochimiques.

La contrainte électrique en courant contribue, par effet Joule, à l'échauffement du câble et se traduit donc par une élévation de température. La contrainte électrique en tension se traduit par un champ électrique radial 50 Hz de l'ordre de quelques kV/mm qui est à l'origine de pertes dans le diélectrique.

Les contraintes mécaniques ont lieu majoritairement lors de la mise en œuvre du câble via les techniques de poses utilisées. Le câble n'étant pas destiné à bouger, peu de contraintes mécaniques surviennent ensuite. Quelques contraintes peuvent cependant subsister comme le fluage qui provient de la disposition des supports du câble, et la flexion due à un rayon de courbure faible.

Les contraintes thermiques sont plus difficiles à estimer. La température du câble a pour origine la puissance fournie et la puissance cédée à l'extérieur. La puissance est fournie principalement dans l'âme du câble. La puissance cédée à l'extérieur dépend de la température environnante mais également des dimensions et caractéristiques thermiques des matériaux constitutifs du câble.

La puissance fournie dans le diélectrique est basée sur les valeurs maximales suivantes à 70°C : une permittivité relative de 8 et un facteur de pertes tan delta de 1000. 10^{-4} (1).

La température du câble en fonctionnement n'est pas homogène dans sa longueur. Elle peut en effet être inférieure à la température maximale prévue en certains endroits. Le premier facteur expliquant cela est la variation de la température environnante. Ainsi, un câble dont le cheminement passera par des zones chauffées (intérieur d'un bâtiment) puis par l'extérieur ne sera pas soumis en tous points aux mêmes contraintes de température environnante. De même la température environnante sera plus élevée lors d'un passage dans des conduits confinés dont la déperdition thermique est moindre. La température du câble reste conforme aux prévisions initiales à condition que les propriétés diélectriques et les coefficients d'échange thermique n'évoluent pas.

Les contraintes thermiques sont donc fortement liées aux températures ambiantes. Les contraintes climatiques peuvent également jouer un rôle en modulant l'hygrométrie ambiante. On ne s'intéressera pas ici aux intempéries (pluie, neige…) car les câbles concernés ne sont jamais à l'air libre et sont sensés ne jamais être trempés dans de l'eau. Toutefois une augmentation de la teneur en eau a été mesurée sur des câbles retirés du service (2).

1.2. Autres types de câbles

Les câbles unipolaires tels que décrits précédemment et qui font l'objet de notre étude ne constituent pas les seuls types de câbles haute tension utilisant du PVC comme matériau d'isolation. Il existe en effet également des câbles tripolaires dont une structure assez répandue est présentée Figure 2.

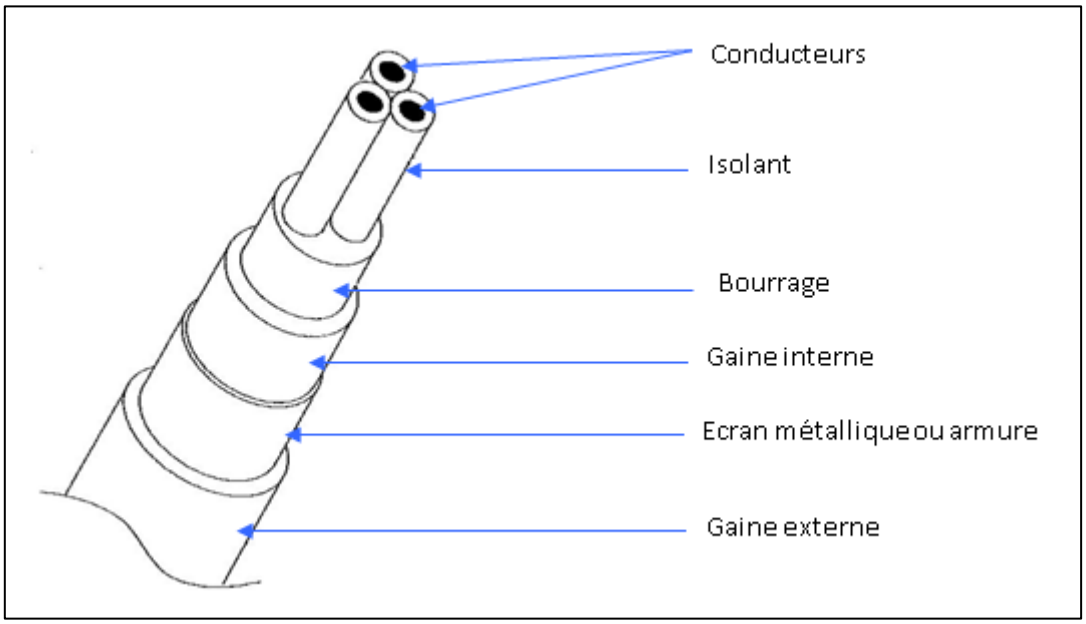


Figure 2 : représentation schématique d'un câble tripolaire (3)

La principale différence provient du fait que le câble est dans ce cas constitué non plus d'une âme conductrice mais de trois. Chaque âme est alors recouverte d'un isolant PVC et les trois ensembles « âme – isolant » sont pris dans le bourrage. Le rôle de celui-ci est de remplir les interstices entre les conducteurs tout en permettant de donner à l'ensemble une forme déterminée (cylindrique).

L'écran métallique (ou armure) est présent et s'intercale entre deux gaines. La première recouvre le bourrage (gaine interne) et la seconde (gaine externe) a pour rôle la protection mécanique du câble.

Certains câbles de ce type sont constitués de PVC, à la fois pour l'isolant mais également pour les deux gaines. Le bourrage est quant à lui un élastomère, généralement de l'EPDM (éthylène-propylène-diène monomère).

L'évolution des propriétés des différents PVC utilisés dans ce type de câble a fait l'objet d'une étude EDF R&D / ENSAM au début des années 90 (3).

2. Le poly(chlorure de vinyle)

2.1. Généralités

Le poly(chlorure de vinyle) ou PVC pour Poly Vinyl Chloride, est un polymère thermoplastique de synthèse constitué de carbone, d'hydrogène et de chlore. Découvert en 1835, son utilisation industrielle remonte à 1926.

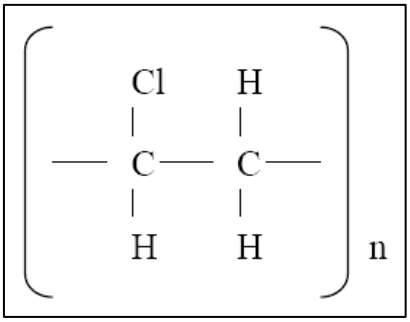


Figure 3 : formule du PVC

D'après l'article consacré au PVC (4) : « L'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages. Le PVC est présent dans tous les secteurs économiques :

- bâtiment (57 % des usages pour l'Union européenne) ;
- emballage ;
- électricité / électronique ;
- biens de consommation ;
- santé ;
- transports.

C'est le troisième polymère le plus employé dans le monde et représente 20 % de la consommation mondiale totale des plastiques, soit de l'ordre de 37 millions de tonnes en 2012. »

2.2. Synthèse, fabrication

Le PVC est un polymère synthétique obtenu par polymérisation par voie radicalaire du chlorure de vinyle monomère (CVM) de formule CH_2=CHCl.

La polymérisation par voie radicalaire du PVC conduit à des macromolécules linéaires ou peu ramifiées de masses moléculaires moyennes déterminées en fonction des utilisations envisagées. Dans le cas de PVC destiné aux câbles on utilise des résines PVC de masse molaire en masse moyenne

de l'ordre de 80000 g/mol. La masse molaire étant liée à la viscosité, son choix est important dans l'optique de la mise en œuvre des câbles par extrusion.

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du PVC :

- En émulsion
- En masse
- En suspension
- En microémulsion
- En solution

Quel que soit le procédé, le PVC se présente alors sous forme d'une poudre blanche (résine). Cette résine n'est jamais utilisée telle quelle. Elle nécessite en effet d'être formulée afin de permettre une mise en œuvre optimale. La formulation consiste à mélanger divers adjuvants jouant un rôle spécifique non seulement pour la mise en œuvre de la résine mais également dans l'utilisation future qui lui sera faite.

2.3. Formulation

La formulation permet l'utilisation et la mise en œuvre d'une substance active grâce à l'utilisation d'additifs. Elle vise le meilleur compromis entre les propriétés et la qualité du produit fini, sa facilité de mise en œuvre et son coût (5).

Le PVC pur est inutilisable dans le cas d'une application comme isolant électrique pour un câble. En effet la température de transition vitreuse du PVC ($Tg,_{PVC}$) est assez élevée (78°C) et c'est donc un matériau vitreux rigide à température ambiante. Il est donc nécessaire de le chauffer pour permettre sa mise en œuvre. Ceci nécessite l'incorporation de stabilisant thermique afin d'empêcher la dégradation par déshydrochloruration du polymère (Voir §2.3.3). C'est également lors de cette mise en œuvre que seront incorporés un ou plusieurs plastifiants visant à diminuer la température de transition vitreuse afin de rendre le matériau plus souple et permettre son utilisation à température ambiante.

Il existe plusieurs constituants qu'il est possible de retrouver dans un mélange PVC pour câbles. Ceux-ci sont, par ordre de teneur décroissante :

- les plastifiants (un ou plusieurs) ;
- les charges ;
- les stabilisants thermiques ;
- les antioxydants ;
- les agents de mise en œuvre.

Toute la science d'un formulateur sera de rechercher le compromis idéal entre tous ces constituants afin d'obtenir un produit fini aux propriétés en adéquation avec son utilisation. Dans le cadre d'un isolant PVC, les propriétés électriques seront à prendre en compte de manière prioritaire dans la formulation des mélanges.

La quantité et la diversité des différents additifs qu'il est possible d'utiliser avec du PVC rendent difficile une description précise de ce matériau en terme de formulation ou de propriétés. La suite de ce chapitre va donc énumérer les principaux adjuvants rencontrés dans les formulations de PVC.

2.3.1. Les plastifiants

Le principal rôle des plastifiants est de diminuer la température de transition vitreuse (Tg) du PVC par une diminution des forces d'interactions entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Il en résulte l'obtention d'un matériau présentant un comportement souple à température ambiante.

- **Propriétés des plastifiants :**

Un plastifiant doit remplir deux conditions élémentaires :

- il doit être miscible avec le polymère considéré. En d'autres termes, il doit être solvant de ce polymère ;
- il doit avoir une température de transition vitreuse inférieure à celle du polymère considéré.

Dans le cadre de l'application isolation électrique, les plastifiants utilisés dans la formulation du PVC doivent également répondre à des exigences plus spécifiques qui guident leur choix d'utilisation. Ces exigences sont :

- une compatibilité avec la résine PVC (limitation du phénomène d'exsudation, i.e. du ressuage en surface du plastifiant) ;
- une tension de vapeur la plus faible possible (limitation du phénomène d'évaporation) ;
- le plastifiant doit être difficile à extraire par des liquides susceptibles d'entrer en contact avec le matériau ;
- il doit être non migrant (migration = passage du polymère à un autre matériau avec lequel il est en contact) ;
- enfin il doit être résistant à l'oxydation et proposer des propriétés électriques en accord avec la fonction d'isolation (résistivité, constante diélectrique, tangente δ, rigidité diélectrique).

Ces critères ont permis de sélectionner des grandes catégories de composés servant régulièrement de plastifiant pour le PVC.

- **Les différentes catégories de plastifiants :**

Il existe deux grands types de plastifiants : les esters et les phosphates.

- Les esters

On distingue parmi les esters les phtalates, qui sont les plus courants, mais aussi les adipates et les sébaçates.

<u>- Les phtalates :</u> ce sont les plus utilisés dans le cas du PVC. Leur structure chimique permet en effet un bon compromis entre les différentes exigences d'un plastifiant (pouvoir solvatant, volatilité,…)

<u>Formule générale</u> :

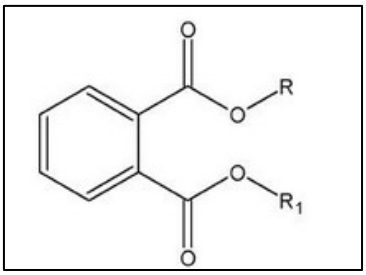


Figure 4 : formule générale d'un phtalate

R = R_1 = C_nH_{2n+1} groupement aliphatique linéaire ou branché, avec $1 \leq n \leq 13$

Dans le cas de l'isolation des câbles on utilise des phtalates avec $8 \leq n \leq 13$. Ceux-ci présentent en effet l'intérêt d'avoir une résistivité électrique élevée associée à une faible volatilité et une bonne tenue au vieillissement. Plus particulièrement, le dioctyl phtalate (DOP), le diisooctyl phtalate (DIOP), le diisononyl phtalate (DINP) et le diisodécyl phtalate (DIDP) sont les plastifiants les plus utilisés dans la formulation de PVC pour isolation (6).

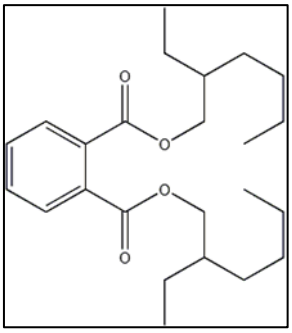


Figure 5 : exemple de plastifiant phtalate : le DOP

D'autres types d'esters sont également utilisés en tant que plastifiant du PVC pour des applications particulières :

- Les adipates : utilisés pour améliorer la résistance au froid

- les sébaçates : propriétés équivalentes à celles des adipates avec cependant une meilleure tenue à long terme.

- Les phosphates

Formule générale :

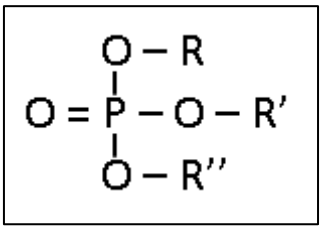


Figure 6 : formule générale d'un phosphate

Dans le cas des plastifiants, R, R' et R'' peuvent être identiques ou différents ainsi qu'aromatique ou aliphatique. Les phosphates confèrent au PVC une bonne résistance à la combustion. Cependant ils contribuent à l'altération des caractéristiques diélectriques de celui-ci, restreignant leur utilisation à la formulation du PVC pour gaine (7).

- Mode d'action des plastifiants

Ils permettent d'obtenir un mélange polymère + plastifiant dont la température de transition vitreuse présentera une valeur intermédiaire entre celle de la résine pure et celle du plastifiant utilisé. Deux types de plastifiants existent : les plastifiants « internes » et les plastifiants « externes ». Les plastifiants internes sont liés chimiquement au polymère tandis que les plastifiants externes n'établissent que des liaisons physiques faibles. Les plastifiants internes étant moins efficaces (8) et non utilisés avec les isolants électriques ils ne seront pas décrits par la suite.

Pour qu'un plastifiant agisse sur le long terme, il est nécessaire d'utiliser un composé peu volatil présentant donc une masse molaire relativement élevé (généralement supérieure à 350 $g.mol^{-1}$). On utilise ainsi des esters ou des phosphates auxquelles on greffe des longues chaines alkyles ($\geq C_8$). A noter qu'il existe également des plastifiants polymères mais qui ne sont pas utilisés dans le cas du PVC.

La théorie la plus répandue pour expliquer le mécanisme de plastification est celle où le plastifiant vient s'insérer dans le réseau macromoléculaire, rompant ainsi des liaisons physiques (liaisons de type liaison hydrogène, de Van Der Waals,…) responsables de la cohésion (Figure 7). Les mouvements

des segments de chaînes de la phase amorphe sont de cette manière favorisés, conduisant à une diminution de la température à laquelle ils peuvent apparaître (Tg).

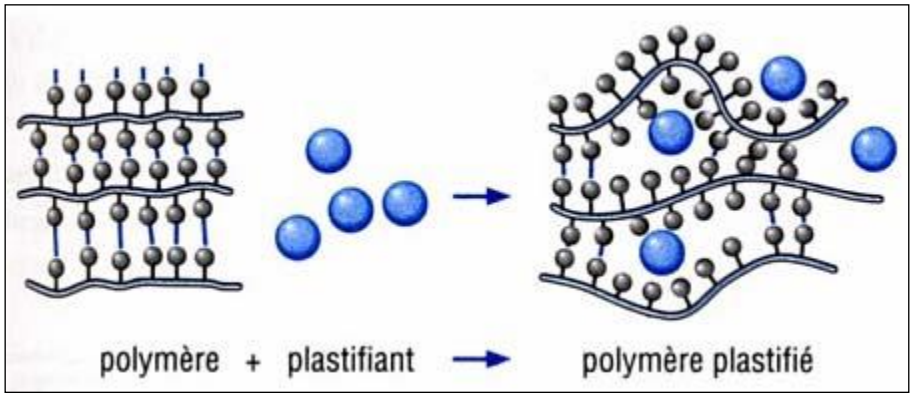


Figure 7 : Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire (9)

2.3.2. Les charges

Sont désignées par « charges » toutes substances inertes ajoutées à un polymère dans le but d'en modifier les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'en améliorer l'état de surface ou d'en réduire le prix de revient (du produit fini). Il s'agit généralement de substances minérales (principalement des carbonates de calcium) mais elles peuvent parfois être également végétales (4), (10).

Les critères auxquelles doivent répondre les charges sont les suivants (3):

- compatibilité avec le PVC, pas d'impuretés ;
- mouillabilité et bonne dispersion dans la matrice polymère ;
- uniformité (qualité et granulométrie) ;
- prix de revient bas ;
- faible action abrasive.

En général, les charges minérales permettent une amélioration des propriétés diélectriques, par un effet « barrière » au transport des charges électriques ou aux arborescences électriques, ainsi qu'une augmentation du transfert thermique. Ce dernier effet permet d'améliorer la tenue en température du matériau en augmentant sa conductivité thermique.

2.3.3. Les stabilisants

Les mécanismes de dégradation du PVC étant de différentes natures (cf. §5), il est possible d'imaginer un stabilisant « idéal » qui combinerait plusieurs fonctions :

- blocage des chlores labiles (ralentissement de la déshydrochloruration) ;
- absorption du HCl libre, inhibition de la catalyse de la déshydrochloruration ;
- blocage des radicaux à l'origine de l'oxydation du PVC ;

- blocage des polyènes conjugués, diminution de la coloration.

La plupart des stabilisants sont en fait des mélanges d'additifs permettant de répondre à ces fonctions par des modes d'action spécifiques à chacun.

Tout comme les plastifiants, le choix des stabilisants est guidé par un certain nombre de critères. Parmi ceux-ci on peut citer : les performances propres, la compatibilité (avec la mise en œuvre, avec les autres additifs), la volatilité (la plus faible possible), la tenue à long terme.

Trois grandes familles de stabilisants sont aujourd'hui utilisées :

- les stabilisants à base de plomb ;
- les organoétains ;
- les métaux mixtes (savons métalliques).

Ces stabilisants sont généralement accompagnés de costabilisants organiques et inorganiques.

Les stabilisants au plomb sont les plus anciens et les plus employés. Ils possèdent en effet de nombreux avantages tels qu'une bonne efficacité dans des conditions d'utilisation très diverses ou, plus intéressant dans le cas de l'isolation électrique, une grande résistivité. Les stabilisants les plus utilisés ainsi que leurs formules sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Structures chimiques des stabilisants au plomb (11)

Nom	Formule chimique	Concentration en plomb (%)
Sulfate tribasique	$3\ PbO\ .\ PbSO_4\ .\ H_2O$	83,6
Phosphite dibasique	$2\ PbO\ .\ PbPO_3\ .\ ½\ H_2O$	83,7
Phtalate dibasique	$2\ PbO\ .\ Pb(OOC)_2C_6H_4$	76,0
Stéarate dibasique	$2\ PbO\ .\ (C_{17}H_{35}COO)_2Pb$	51,0
Stéarate neutre	$(C_{17}H_{35}COO)_2Pb$	27,0
Carbonate dibasique	$2\ PbO\ .\ PbCO_3$	80,2

Le mécanisme d'action des stabilisants thermiques au plomb est double :

- d'une part il vient complexer le PVC en substituant un chlore labile par le groupement qui le constitue (carboxylate dans l'exemple ci-dessous)
- d'autre part il est capable de neutraliser le HCl libéré lors de la réaction de déshydrochloruration

La Figure 8 schématise les mécanismes de stabilisation du PVC :

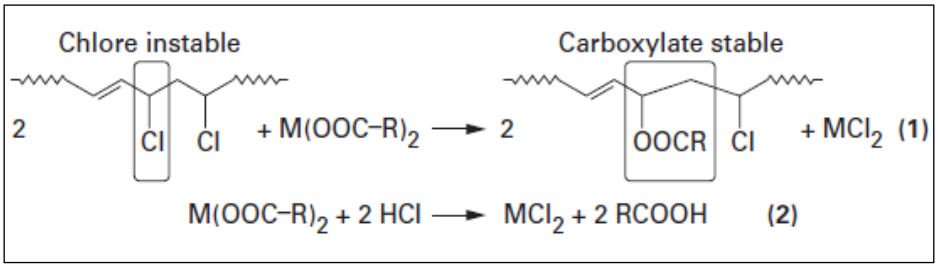


Figure 8 : stabilisation du PVC par un carboxylate (M = métal, par ex. du plomb) ; (1) : substitution et (2) : piégeage (11)

La réaction de stabilisation conduit à la création de deux produits : le chlorure métallique ainsi qu'un acide carboxylique. Le rôle éventuel de ces produits de réaction dans la conductivité du matériau reste à déterminer, notamment celui de l'acide carboxylique qui, s'il est dissocié peut conduire à la présence d'ions dans le matériau.

2.3.4. Autres adjuvants

En plus des différents additifs décrits précédemment, d'autres adjuvants peuvent être utilisés dans la formulation du PVC à des teneurs faibles (en général inférieure à 1% en masse) suivant les propriétés finales désirées.

- Antioxydants :

Le PVC, comme tous les polymères hydrocarbonés est sujet à l'oxydation. Cette dégradation peut conduire à la coupure de la chaine macromoléculaire et à la formation de sous-produit d'oxydation (cf. chapitre 4) ou alors à la réticulation du matériau (11).

Les antioxydants utilisés sont généralement identiques aux stabilisants thermiques cités plus haut.

Les plastifiants pouvant également être sensibles à l'oxydation, on relève parfois la présence de Bisphénol A, présent comme antioxydant des plastifiants.

- Agents de mise en œuvre :

L'utilisation de lubrifiant est rendue nécessaire par le process de mise en œuvre du PVC qui fait intervenir des forces de frottement entre le polymère et les parois des appareils utilisés.

Les lubrifiants utilisés sont des paraffines et des cires de polyéthylène.

- Colorants et pigments

Les colorants et pigments ne sont pas utilisés dans le cas des câbles unipolaires mais le sont dans les câbles tripolaires afin de différencier les phases.

2.4. Cas des câbles HTA

Comme cité précédemment la formulation du PVC est un domaine vaste et varié. Par conséquent il n'existe pas de formulation universelle correspondant à un domaine d'utilisation.

Nous donnons ci-dessous quelques exemples de formulations de PVC utilisé comme isolant dans des câbles.

Benhabiles (3) a utilisé du PVC dont la composition était la suivante : 25% de didécylphtalate (DDP) comme plastifiant, 12% d'oxyde d'antimoine (effet retardant contre les flammes), 8% de phtalate dibasique de plomb et 1,2% de stéarate dibasique de plomb comme stabilisants thermiques, 0,1 % de Topanol CA (antioxydant) et enfin 10% de kaolin calciné (charge).

La plupart des auteurs de publications étudiant le PVC pour l'isolation électrique n'utilisent pas autant d'additifs. La formulation des échantillons qu'ils étudient se limite à des charges, des plastifiants et des stabilisants thermiques.

D'autres exemples de formulation sont les suivants :

- 22% de dioctylphtalate (DOP, plastifiant), 5% de stéarate/phtalate de plomb (stabilisants), 12% de kaolin comme charge et 1% de bisphénol comme antioxydant (12) ;
- 22% de DOP, de la craie comme charge ($CaCO_3$), stabilisants thermiques à base de plomb et antioxydant (6) ;
- 19% de DOP, 15% de $CaCO_3$, 9% de paraffine chlorée et 3 à 5% de stabilisants thermiques à base de plomb (sulfate et/ou stéarate de plomb) (13) (14).

Il apparaît clairement que dans le cas du PVC destiné à l'isolation électrique le ou les stabilisants thermiques sont à chaque fois des composés à base de plomb. Le plastifiant, s'il est souvent du dioctylphtalate, est lui sujet à plus de variation.

3. Propriétés électriques des isolants

3.1. Diélectriques : bases théoriques

3.1.1. Définition générale

- Diélectrique : substance dont la propriété électromagnétique fondamentale est d'être polarisable par un champ électrique.

- Isolant : substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents.

Quand un matériau a pour fonction l'isolation, ses propriétés électriques ont une grande importance. Résistivité, permittivité diélectrique, rigidité diélectrique et pertes diélectriques sont les propriétés les plus importantes. Elles seront développées par la suite.

3.1.2. Résistivité

Lorsqu'on parle d'un isolant, il convient de parler de la résistivité ρ (Ω.m), reliée à la conductivité σ ($S.m^{-1}$) par la relation σ = 1/ρ. La résistivité est alors un bon indice de performance du matériau.

La résistivité est la traduction de l'aptitude du matériau à s'opposer au passage du courant quand celui-ci est soumis à une contrainte en tension.

On peut différencier la résistivité de surface de la résistivité transversale (ou de volume). Dans le cadre d'isolant de câble, nous ne nous intéresserons qu'à la résistivité de volume.

La résistivité transversale pour un échantillon plan est donnée par la relation suivante :

$$\rho_V = \frac{S}{e} R$$

Avec ρ_V en Ω.m
S la surface de l'électrode de mesure (m²)
e l'épaisseur de l'échantillon (m)
R la résistance électrique de l'échantillon (Ω)

On considère un matériau comme isolant quand sa résistivité a une valeur supérieure à 10^{11} Ω.m. Pour le PVC, la résistivité va de 10^{11} Ω.m à 10^{17} Ω.m suivant la formulation (la résistivité a tendance à diminuer avec le taux de plastifiant).

Pour comprendre la résistivité et ses variations il faut regarder les phénomènes de conductivité dans le matériau.

La conductivité dans les polymères provient du déplacement sous l'action d'un champ électrique de deux types de porteurs de charges. On trouve d'une part des charges électroniques et d'autre part des charges ioniques.

- La conductivité électronique

Elle est rendue possible par l'existence :

- De longues séquences de doubles liaisons conjuguées : les électrons, moins liés, se déplacent plus facilement sous l'action d'un champ électrique ;
- De liaisons hydrogènes intermoléculaires qui permettent le passage des porteurs de charges d'une molécule à une autre.

- La conductivité ionique

D'après (15), il existe trois sources principales d'ions dans le PVC :

- Les impuretés (source la plus importante), qui migrent sous l'action d'un champ électrique;
- L'agitation thermique qui est à l'origine de dissociation ionique. Le nombre d'ions augmente de façon exponentielle avec la température
- Les radiations, qui peuvent être l'origine de la formation d'ions

Dans les polymères la conductivité ionique ne dépend pas uniquement du nombre d'ions. Il faut également s'intéresser à la mobilité des ions en présence. Celle-ci est tributaire de la viscosité du polymère. Elle augmente également avec la température.

Il existe des phénomènes caractéristiques d'une conductivité ionique : le transport de matière (dégagement gazeux, dépôt de matière aux électrodes), et l'apparition d'effets de polarisation avec déviation de la loi d'Ohm.

Différents paramètres sont susceptibles d'influencer la conductivité :

- La température :

Trois types différents de comportement de la variation de la conductivité des polymères avec la température ont été observés (Figure 9).

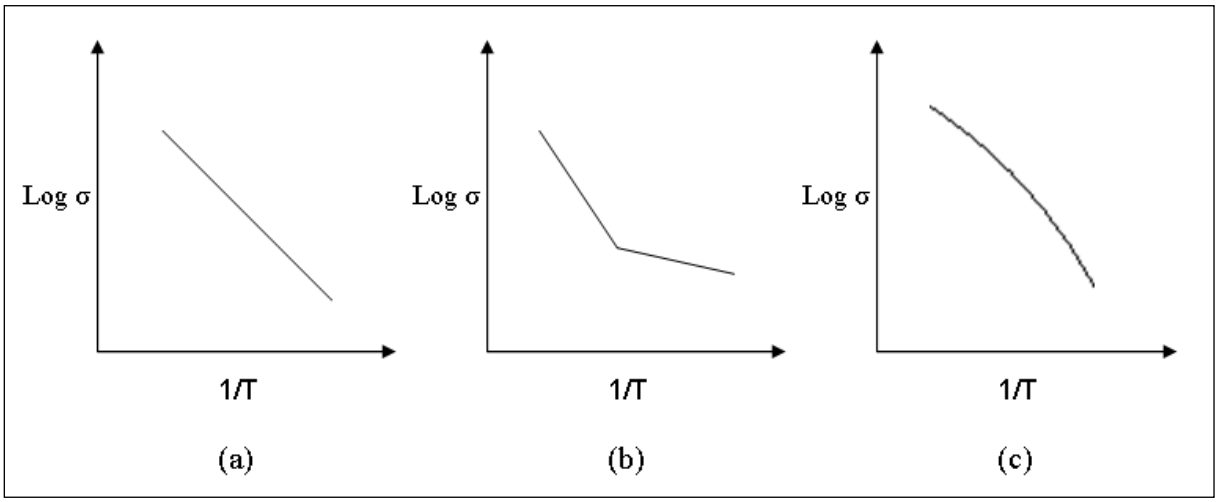


Figure 9 : représentation graphique des différents types de comportement de variation de conductivité avec la température (3)

Dans la majorité des cas on peut appliquer la loi d'Arrhenius pour relier la conductivité à la température. On obtient alors une relation de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 . \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

Dans ce cas, le tracé de log(σ)=f(1/T) sera une droite (**(a)** sur la Figure 9). Ea est l'énergie d'activation et σ_0 une constante. Cette relation peut être considérée comme toujours vraie sur un intervalle réduit de température.

Parfois l'évolution de la conductivité avec la température présente une température de transition (graphe (b) Figure 9). On peut alors écrire la variation de σ avec T en considérant deux portions linéaires, d'où la relation :

$$\sigma = \sigma_1 . \exp\left(-\frac{E'a}{kT}\right) + \sigma_2 . \exp\left(-\frac{E''a}{kT}\right)$$

Enfin certains polymères présentent une évolution de la conductivité avec la température telle que celle représentée sur le graphe (c) de la Figure 9. Ce type d'évolution peut être décrit par la relation :

$$\log(\sigma) = \log[\sigma_0(T)] - \frac{Ea(T)}{kT}$$

- L'humidité :

La présence de molécule d'eau diminue la résistivité du polymère. Les variations observées sont de proportions variables suivant la nature des échantillons. La variation de la résistivité en fonction de la teneur en eau H (rapportée au produit sec) peut prendre deux formes :

$$\rho = \rho_0 \exp(-\alpha H) \quad (1) \qquad\qquad \rho = \rho_0^{'}.H^{-n} \quad (2)$$

L'équation (1) correspond plutôt au faible taux d'absorption d'eau tandis que l'équation (2) s'applique lorsque le taux d'hydratation est plus élevé (16).

- Masse molaire :

La conductivité électronique augmente généralement avec la masse molaire. La conductivité ionique est peu influencée par ce facteur sauf quand elle est inférieure à 10000 $g.mol^{-1}$ (car dans ce cas meilleure mobilité des ions et volume libre plus important).

- Cristallinité, réticulation :

La conductivité diminue quand la cristallisation et quand la réticulation augmentent. Cela s'explique par une diminution de la mobilité des ions, du nombre de porteurs et du volume libre.

3.1.3. Polarisation dans les polymères

La polarisation joue un rôle très important dans les matériaux diélectrique. Elle contribue en effet à la valeur de la permittivité relative (ε_R) et influence sa variation avec la fréquence ou la température. Elle influe également sur le facteur de perte diélectrique (tan δ). La dissipation d'énergie provient en effet essentiellement de la relaxation des différentes polarisations.

Il existe quatre grands types de polarisation (17) :

- <u>La polarisation électronique :</u>

Elle est liée au déplacement sous l'action d'un champ du nuage électronique entourant l'atome. Elle est observée dans le domaine des fréquences optiques (10^{15} Hz) ;

- <u>La polarisation atomique :</u>

Les électrons d'une liaison covalente se déplacent naturellement vers l'atome le plus électronégatif. Il se crée de cette manière un dipôle induit qui, sous l'effet d'un champ, se déplace et donne naissance à une polarisation atomique. Ce type de polarisation est observée jusqu'à des fréquences de 10^{12} Hz ;

- La polarisation de Debye (ou d'orientation) :

Ce type de polarisation est observé lorsque les molécules considérées possèdent un moment dipolaire permanent. Sous l'effet d'un champ et si la mobilité moléculaire le permet, les molécules vont s'orienter dans le sens du champ électrique appliqué. Ce type de polarisation est observée jusqu'à des fréquences de 10^8 Hz ;

- La polarisation interfaciale (ou par charge d'espace) :

Observée aux basses fréquences, elle apparait dans les matériaux hétérogènes et provient de l'accumulation de charges aux interfaces des différentes phases présentes, lorsque ces phases ont des conductivités et des permittivités différentes. C'est par exemple le cas pour des polymères semi-cristallins ou chargés.

Ces phénomènes de polarisation existent car les groupements polaires ou les charges ne s'orientent pas instantanément lorsqu'on applique un champ électrique au matériau. Il en découle que, dans le cas des polymères, des phénomènes de relaxation multiples se produisent. Ceux-ci correspondent à des mouvements moléculaires d'origines coopératifs, partiellement coopératifs et locaux et sont classés α, β, γ… (Par ordre de fréquence d'apparition croissante à température constante ou de température décroissante à fréquence constante).

3.1.4. Permittivité et pertes diélectriques

La permittivité diélectrique est une propriété physique qui décrit la réponse d'un matériau lorsqu'on lui applique un champ électrique.

Les polymères sont des diélectriques imparfaits : lorsqu'on les place dans un champ électrique, il se produit des phénomènes de polarisation avec des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques. Lorsque le champ appliqué est un champ électrique alternatif, la polarisation ne suit pas instantanément le champ. Ce phénomène de relaxation diélectrique est à l'origine de pertes diélectriques.

On peut modéliser ce type de système par un circuit électrique constitué d'une résistance en parallèle avec un condensateur (Figure 10).

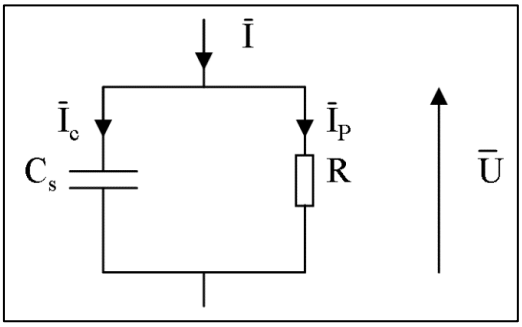


Figure 10 : schéma équivalent pour un diélectrique imparfait

On peut tracer un diagramme de Fresnel pour ce type de circuit (Figure 11) :

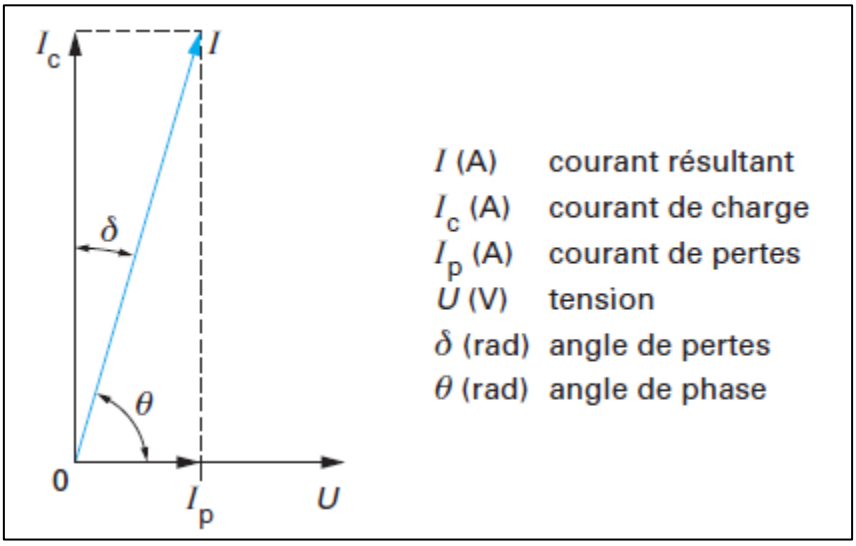


Figure 11 Diagramme de Fresnel d'un condensateur contenant un diélectrique imparfait. [20]

On peut alors écrire : $\bar{I} = \bar{I}_C + \bar{I}_P$

Les courants $\bar{I}_C$ et $\bar{I}_P$ sont donnés par : $\bar{I}_C = j\omega C_S \bar{U}$ et $\bar{I}_P = \dfrac{\bar{U}}{R}$.

Avec : ω = 2πf (rad/s) la pulsation du courant alternatif ;

f (Hz) la fréquence ;

C_S (F) la capacité statique ;

R (Ω) la résistance.

On obtient finalement : $\bar{I} = (\varepsilon' - j\varepsilon'')j\omega C_0 \bar{U}$

Avec : $\varepsilon' = \dfrac{C_S}{C_0}$ la permittivité relative (ε_r) ; $\varepsilon'' = \dfrac{1}{RC_0\omega}$ l'indice de perte ;

et $(\varepsilon' - j\varepsilon'') = \varepsilon^*$ la permittivité relative complexe.

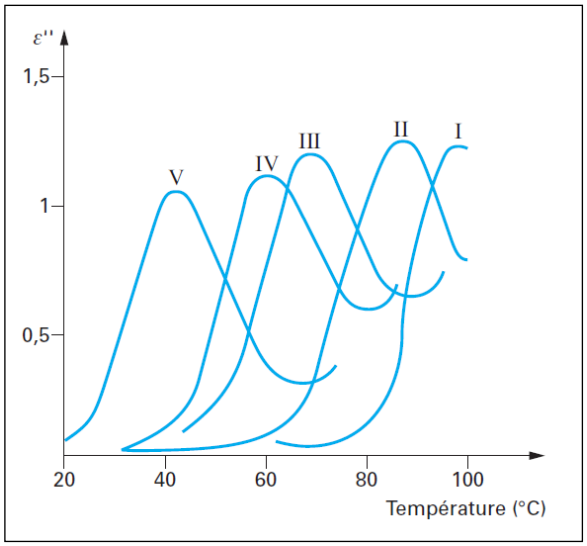
L'angle δ sur le diagramme de Fresnel est appelé angle de pertes diélectriques.

La tangente de cet angle de perte est appelé facteur de dissipation diélectrique et est donné par la relation : $\tan\delta = \frac{|I_P|}{|I_C|} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$.

La tangente de l'angle de pertes quantifie les dissipations d'énergie dans le matériau, qui ont pour principale conséquence un échauffement. Pour comprendre et interpréter la permittivité et tan δ, il faut étudier la polarisation diélectrique.

Il est possible de représenter graphiquement les variations de ε" et de tan δ en fonction de la température et/ou de la fréquence. Dans le cas des polymères amorphes tels que le PVC, les spectres de relaxation diélectriques sont relativement simples. Le pic de relaxation α est associé au phénomène de transition vitreuse (il est cependant souvent décalé en température car la mesure est variable avec la fréquence). L'addition de plastifiant déplace ce pic vers des températures inférieures.

La Figure 12 montre l'impact de la teneur en plastifiant sur les pertes diélectriques :



% de plastifiant :

I : 0%

II : 3%

III : 9%

IV : 12%

V : 20%

Figure 12 : ε'' = f(T) à 50Hz du PVC pour différentes teneurs en plastifiant

D'autres paramètres peuvent influencer les pertes diélectriques. En particulier la présence d'impuretés électrolytiques ou d'eau peut accroitre les pertes par augmentation de la conductivité. De même la présence de charges conduit à une augmentation des pertes par l'introduction d'une polarisation interfaciale.

3.2. Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique, représente la valeur maximum du champ électrique que le matériau peut supporter avant l'apparition d'un arc électrique. En champ uniforme, elle s'exprime comme le

rapport entre la tension à laquelle se produit la perte de la propriété d'isolation et la distance séparant les électrodes :

$$E = \frac{U}{e}$$

Avec :	e (m)	distance entre électrodes
	U (V)	tension pour laquelle le claquage se produit
	E (V/m)	rigidité diélectrique

Différents types de phénomènes peuvent conduire à la rupture diélectrique d'un matériau macromoléculaire. Il existe des effets thermiques dus aux pertes diélectriques. Ces pertes induisent en effet un échauffement qui provoque la formation de nouvelles fonctions (par oxydation, déshydrochloruration). Celles-ci sont elles mêmes source de nouvelles pertes. La quantité de chaleur produite devient alors supérieure à la quantité de chaleur évacuée et le matériau s'échauffe alors jusqu'à sa destruction provoquant le claquage.

La rupture diélectrique des solides est un phénomène destructif qui modifie, de façon irréversible, la structure du matériau. Elle dépend d'un grand nombre de paramètres, comme la géométrie des échantillons ainsi que la procédure d'application de la tension.

La valeur intrinsèque de la tenue diélectrique des solides est la plus haute qui soit et peut, en théorie, atteindre les 1000 kV/mm. En pratique, les valeurs réelles sont beaucoup plus faibles. Le plus souvent, la rupture va survenir le long d'une surface, ou bien être causée par l'érosion due à des décharges partielles dans des cavités, ou encore se propager à partir d'un défaut. Dans ce dernier cas on observe une structure arborescente appelée arborescence électrique.

3.3. Méthodes de caractérisations électriques / diélectriques

3.3.1. Mesure de résistivité

Le premier type de mesure qu'on peut réaliser pour caractériser électriquement un matériau est une mesure de résistivité. Les méthodes les plus couramment utilisées pour mesurer des résistances élevées sont des méthodes soit directes, soit de comparaison.

Le principe des méthodes directes est de mesurer simultanément la tension continue qu'on applique à la résistance inconnue ainsi que le courant qui la traverse, puis d'utiliser la loi d'Ohm pour déterminer la résistance et la résistivité.

Les méthodes de comparaison établissent le rapport de valeur de la résistance inconnue à celle d'une résistance connue.

3.3.2. Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique d'analyse diélectrique. Elle est basée sur la mesure de l'impédance complexe d'un échantillon en fonction du temps, de la température et/ou de la fréquence. Cette méthode permet d'avoir accès à la valeur de la permittivité d'un matériau ou encore au facteur de perte tan δ.

Le principe de la mesure est le suivant : une tension sinusoïdale est appliquée à l'échantillon. La tension U_S aux bornes du matériau et l'intensité sinusoïdale I_S qui le traverse sont mesurées à l'aide d'un appareil.

On peut alors exprimer l'impédance par la relation :

$$Z^* = Z' + iZ'' = \frac{U_S}{I_S}$$

La permittivité diélectrique est alors donnée par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{2\pi . f . Z^*(f) . C_0}$$ avec C_o la capacité à vide.

Le facteur de perte est : $\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{Z'}{-Z''}$

Cette méthode de caractérisation permet également de faire apparaitre les différents phénomènes se produisant lorsque le matériau est soumis à une tension alternative. Ainsi, à fréquence croissante, le premier phénomène à apparaitre sera la conductivité ionique, puis les relaxations dipolaires : relaxation vitreuse (relaxation α), puis les relaxations mettant en jeu des entités plus locales (relaxation β, puis γ,…)

4. Propriétés des matériaux à base de PVC

4.1. Propriétés physico-chimiques

Ce chapitre traitera des propriétés physico-chimiques du PVC plastifié, qu'il est important de différencier du PVC pur, ou résine PVC, rarement utilisé sous cette forme et pour lequel nous ne donnerons aucune valeur.

La diversité des formulations, visant à adapter le polymère à son utilisation, implique des propriétés dont les valeurs seront des intervalles de valeurs plutôt que des valeurs précises.

Pour connaître précisément les propriétés d'un PVC particulier, les valeurs peuvent être mesurées en suivant des méthodes normalisées (4) (18) (19).

- Masse volumique :

La masse volumique du PVC varie en moyenne entre 1,0 et 2,0 g/cm^3 à température ambiante.
Un PVC plastifié souple a une masse volumique d'environ 1,2 à 1,3 g/cm^3. Cependant l'addition de charges a pour effet d'augmenter cette masse volumique qui atteint des valeurs de l'ordre de 2,0 g/cm^3.

- Propriétés mécaniques : mesurées à température ambiante (23°C) et 50% d'humidité relative

- Module d'Young en flexion :

Pour un PVC plastifié, le module d'Young varie très largement. Il sera cependant inférieur à 1500 MPa. Cette valeur est celle retenue, notamment par l'AFNOR, pour la distinction entre un PVC plastifié et un non plastifié.

- Contrainte à la rupture en traction :

La valeur de la contrainte à la rupture varie également avec la formulation du PVC et principalement en fonction de la teneur en plastifiant. Elle se situe pour la plupart des PVC plastifié dans une gamme allant de 10 MPa à 25 MPa. Sa valeur peut également varier en fonction de la vitesse de sollicitation.

- Allongement à la rupture en traction

De la même manière que pour la contrainte à la rupture il n'existe pas de valeur typique de l'allongement à la rupture d'un PVC plastifié. Celui-ci varie avec la teneur en plastifiant et la vitesse de sollicitation. Il est de l'ordre de 500% pour les PVC plastifiés.

- Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse du PVC dépend fortement du taux de plastifiant incorporé. Ainsi, de 78°C pour du PVC pur on peut atteindre des Tg négatives pour des PVC très plastifiés (jusqu'à -40°C). De plus la valeur de la Tg peut parfois être difficile à déterminer précisément. En effet lorsque le PVC est très plastifié elle s'étale parfois sur plusieurs dizaines de degrés. Il est ainsi tout à fait possible d'avoir un domaine de transition vitreuse allant par exemple de -20°C à 20°C.

- Propriétés thermiques :

- Conductivité thermique : environ 0,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ (dépend des charges) ;
- Capacité thermique massique : environ $1,0.10^{3}$ $J.kg^{-1}.K^{-1}$;
- Coefficient de dilatation linéique : entre 5.10^{-5} et 8.10^{-5} K^{-1} pour un PVC non plastifié.

- Propriétés chimiques :

Le PVC non plastifié possède une excellente résistance à de nombreux produits chimiques. Il résiste ainsi parfaitement aux acides et aux bases, aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques.

Le PVC plastifié est plus sensible à certains agents chimiques. Plus particulièrement il est sensible aux hydrocarbures aromatiques, aux solvants cétoniques et chlorés, aux esters et aux cétones qui peuvent engendrer un gonflement.

La résistance aux agents chimiques du PVC plastifié dépend du type et de la quantité de plastifiant utilisé pour sa formulation. Il peut également être sujet à des problèmes de migration de plastifiant (cf. chapitre 5.1) et est relativement peu hydrophile (absorption d'eau pendant 24 h de 0,14 à 0,4 % pour une épaisseur de 3 mm à 20°C (17)).

4.2. Propriétés électriques : cas général

Les propriétés diélectriques varient avec le taux de plastifiant. Le tableau 2 donne les valeurs caractéristiques pour un PVC peu plastifié et un PVC très plastifié.

Tableau 2 Caractéristiques diélectriques du PVC à 50Hz, Tamb (20)

PVC	Résistivité transversale ρ_t (Ω.cm)	Rigidité diélectrique E (kV/mm)	Permittivité relative ε_r	Tangente δ (x 10^{-4})
Peu plastifié	10^{15} à 10^{17}	16 à 60	3,5 à 4	70 à 400
Très plastifié	10^{11} à 10^{15}	10 à 40	5 à 9	800 à 1500

On remarque que le PVC présente des valeurs de permittivité et de tangente δ relativement élevées pour un isolant. A titre de comparaison le polyéthylène moyenne densité a une valeur de permittivité relative comprise entre 2,25 et 2,35 et une tangente δ comprise entre 1.10^{-4} et 4.10^{-4} (à 50Hz).

Pour ces raisons l'utilisation du PVC comme matériau d'isolation a rapidement été restreinte à des câbles basses et moyennes tensions (jusqu'à 10 kV) alors que l'utilisation de polyéthylène réticulé a été généralisée pour les câbles hautes tensions.

4.3. Propriétés électriques : cas des câbles électriques

Application aux câbles électriques et spécification des valeurs de référence EDF R&D :

4.3.1. Constante d'isolement Ki

La résistance d'isolement R d'un câble est déterminée à partir de la mesure de courant lorsqu'on applique une tension continue à un échantillon. L'appareil utilisé est un mégohmmètre qui indique directement la valeur R permettant ensuite de remonter à la résistivité ρ du câble puis à la constante d'isolement Ki, paramètre utilisé comme référence dans les spécifications et cahiers des charges des câbles.

A partir de la valeur de la résistance d'isolement R mesurée, la résistivité volumique et la constante d'isolement Ki sont calculées de la manière suivante :

$$\rho = \frac{2\pi.l.R}{\log\frac{D}{d}} \qquad \text{et} \qquad Ki = \frac{l.R.10^{-11}}{\log\frac{D}{d}} = \frac{\ln 10}{2\pi}\rho.10^{-11} = \rho \times 0{,}367.10^{-11}$$

Avec : ρ : résistivité volumique en Ω.cm

l : longueur du conducteur, en cm

D : diamètre extérieur de l'enveloppe isolante, en mm

d : diamètre intérieur de l'enveloppe isolante, en mm

R : résistance d'isolement mesurée, en Ω

Ki : constante d'isolement, en MΩ.km

Les valeurs références de Ki définies pour le type de câble étudié sont les suivantes :

Pour une tension de 3000V le cahier des charges d'EDF impose (21) :

- Ki ≥ 3000 MΩ.km à 20°C ;
- Ki ≥ 20 MΩ.km à 60°C ;
- Ki ≥ 1,5 MΩ.km à 80°C.

4.3.2. Facteur de perte et permittivité

Les valeurs du facteur de perte et de permittivité relative généralement admises et utilisées pour les calculs thermiques chez EDF R&D, à la température maximale théorique (70°C), sont les suivantes :

$$200.10^{-4} \leq \tan\delta \leq 1000.10^{-4} \text{ et } \varepsilon_r \approx 8 \quad (1)$$

5. Mécanismes et études du vieillissement du PVC

La durabilité de ce matériau est limitée dans le temps. Différents mécanismes tels que la déshydrochloruration, l'oxydation ou encore la migration de plastifiant prennent une place importante dans le vieillissement de ce polymère. Ce chapitre va traiter des différents mécanismes de vieillissement auxquels est soumis un matériau PVC au cours de son utilisation. Le sujet de la dégradation du PVC a fait l'œuvre de nombreuses publications et continue d'être au cœur de nombreuses controverses (10) (22) (11) (15).

5.1. Migration des adjuvants

Le PVC pur est un polymère rigide à température ambiante. Il est donc nécessaire d'y ajouter un taux important de plastifiant pour permettre une mise en œuvre et une utilisation de celui-ci (§ 2.3.*1*). Comme présenté précédemment un plastifiant est choisi, entre autre, pour sa compatibilité avec le polymère. Cependant la solubilité plastifiant/PVC n'est jamais parfaite. Il en résulte des problèmes de déplacements des plastifiants dans la matrice PVC. En effet les composés utilisés possédant une forte mobilité, ils peuvent facilement migrer vers l'extérieur. Le problème du devenir des plastifiants dans la matrice polymère s'est donc posé.

La migration du ou des plastifiants dans la résine est contrôlée par leur diffusion au sein du polymère, quelle que soit la température, plutôt que par d'autres facteurs tels que leur viscosité ou des phénomènes de capillarité (23).

La diffusion est affectée par de nombreux facteurs tels que la masse moléculaire du polymère, les conditions et procédés de plastification (homogénéité du matériau), l'environnement extérieur, la nature et les propriétés du ou des plastifiants.

La migration correspond au déplacement du plastifiant dans un matériau en contact avec le PVC. Il peut s'agir, par exemple, de l'inter diffusion du plastifiant du PVC et du plastifiant d'un autre polymère en contact avec celui-ci ou de la migration du plastifiant vers un matériau en contact. La migration est donc un phénomène induit avant tout par des paramètres d'équilibre des potentiels chimiques. Elle est ensuite contrôlée par la diffusion des plastifiants à travers le matériau (24).

La perte de plastifiant correspond quant à elle à la sortie de ces derniers du matériau. Ceux-ci présentent en effet des tensions de vapeur permettant l'apparition de ce phénomène. L'origine de cette perte est donc la non miscibilité du plastifiant avec le PVC (24), (25). La perte physique des plastifiants est contrôlée par deux phénomènes distincts : la diffusion du cœur vers la surface et le

passage des molécules à travers l'interface polymère/environnement. Ces deux faits ont lieu simultanément, mais l'étape la plus lente contrôle la cinétique (26) :

- Si la perte de l'additif est contrôlée par la diffusion (Figure 13-a), son évolution est alors linéaire en fonction de la racine carrée du temps et son profil est parabolique ;
- Si, par contre, la perte de l'additif est contrôlée par l'évaporation (Figure 13-b), son évolution est linéaire en fonction du temps et son profil est plat.

Là encore, ces phénomènes sont dépendants de plusieurs facteurs. Si l'on considère le cas de l'isolation d'un câble unipolaire, la perte de plastifiant devrait être peu importante. En effet l'isolant se retrouve confiné entre différentes barrières (âme, rubans semi-conducteurs, écran métallique, gaine…) si bien que son évaporation potentielle est très limitée (21) (12) (13) (14). Des mesures de taux de plastifiant ont mis cela en évidence, en montrant que le taux relevé pour de ce type de câbles était resté constant ou quasiment égal au taux initialement présent dans la formulation (2).

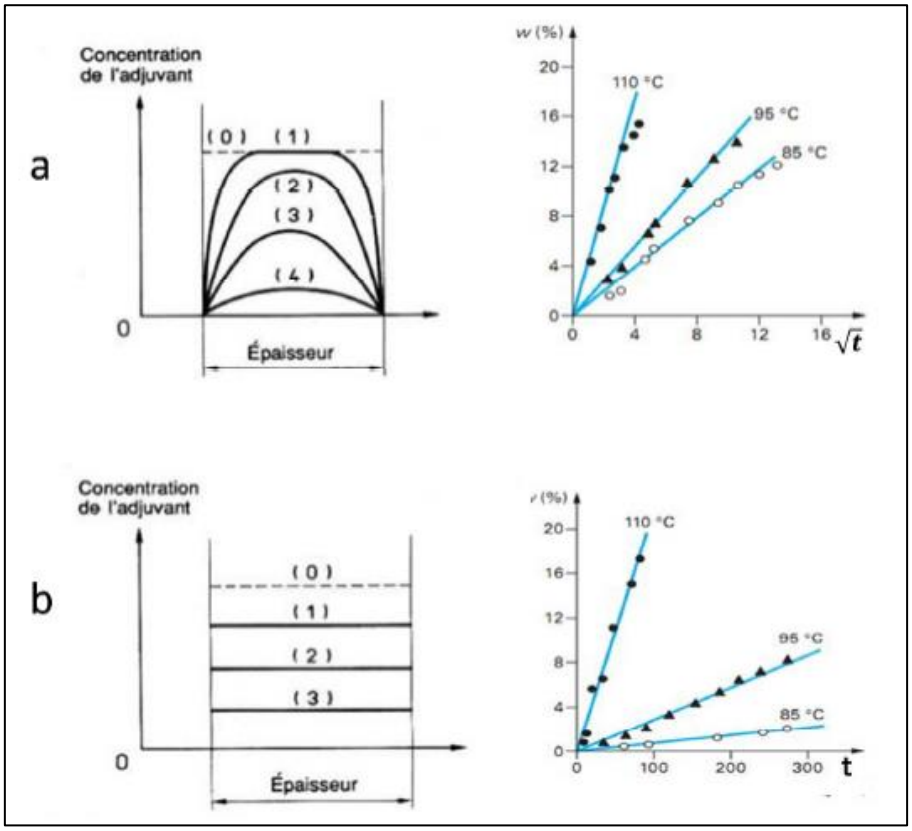


Figure 13 : profil du plastifiant dans l'épaisseur du matériau en fonction du temps (gauche) et perte globale de l'additif (droite). (a) : contrôle par la diffusion, (b) : contrôle par l'évaporation

A l'inverse, il est possible de trouver des effets de migration de plastifiant dans le cas de câbles dont l'isolant est directement en contact avec un matériau polymère. C'est principalement le cas pour les câbles constitués de plusieurs âmes, c'est-à-dire contenant plus d'une âme conductrice, chacune

étant isolée par du PVC, le tout englobé dans un matériau de bourrage (la plupart du temps un élastomère de type EPDM). Le câble tripolaire présenté au § 1.2. en est un exemple. Avec des câbles de ce type la migration des plastifiants a été observée lors de chaque expertise menée par EDF R&D (21). Il s'agit plus précisément de l'inter-diffusion des plastifiants du PVC avec ceux de la gaine interne. Comme illustré sur la Figure 14, il a été montré qu'une partie des plastifiants contenus dans la gaine interne diffuse et se retrouve dans l'isolant et que, parallèlement, des plastifiants de l'isolant se retrouvent dans la gaine interne, cela malgré le bourrage (3). Cette étude permet également de valider l'effet « barrière » de l'écran métallique qui empêche le passage des plastifiants.

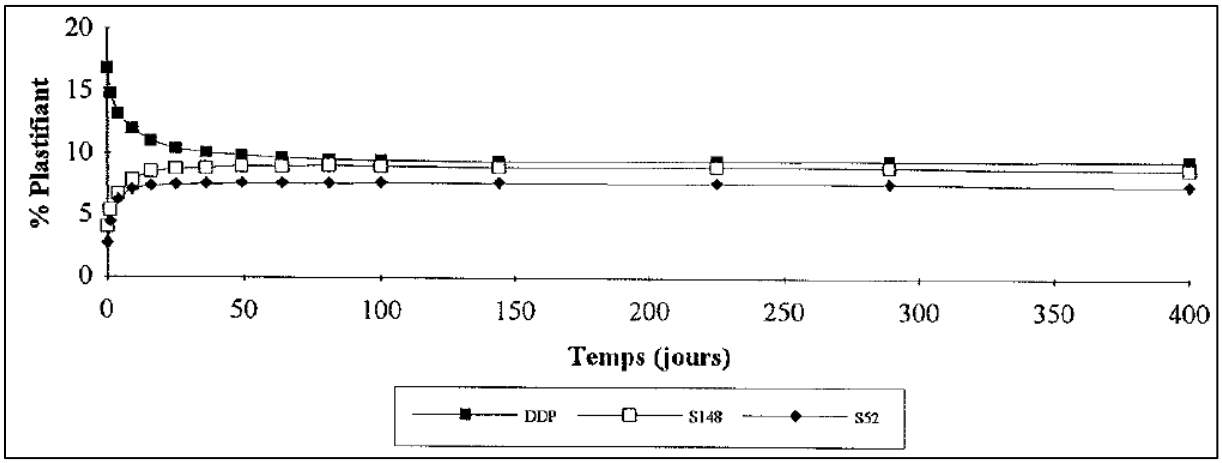


Figure 14 : concentration en plastifiant dans l'isolant en fonction du temps, à 75°C. DDP : plastifiant de l'isolant; S148 et S52 : plastifiants de la gaine interne (3)

- **Impact sur les propriétés électriques**

L'évolution de la résistivité du PVC en fonction de la teneur en plastifiant a fait l'objet d'études approfondies dans les années 1990 au sein d'EDF R&D. Elles ont permis de relier la résistivité à la teneur en plastifiant en montrant que lorsque le PVC perd du plastifiant, sa résistivité augmente (27). Ceci est dû au fait que le plastifiant seul a une résistivité inférieure à celle de l'isolant seul. Cependant, la migration des plastifiants de l'isolant est accompagnée de l'arrivée de plastifiants de la gaine interne. Or cette gaine n'étant pas prévue pour une fonction d'isolation, les plastifiants utilisés ont des résistivités moins bonnes que celles des plastifiants présents initialement dans le PVC isolant (21). La conséquence de l'inter diffusion est donc une baisse globale de la résistivité de l'isolant PVC comme le montre la Figure 15 (3). Ce phénomène a lieu dans le cas des câbles tripolaires avec bourrage et écran commun mais n'est pas envisageable pour les câbles unipolaires.

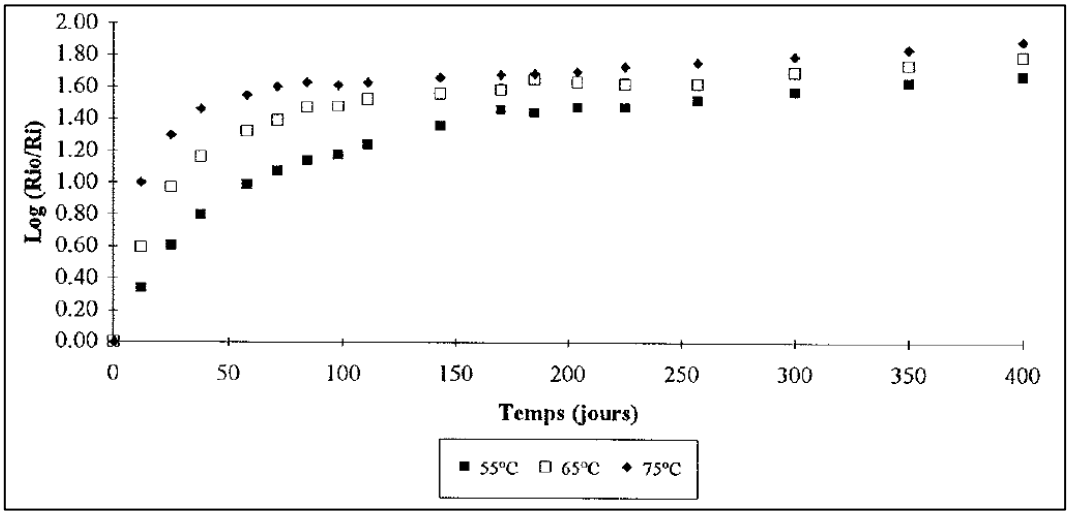


Figure 15 : évolution de la résistance d'isolement de l'isolant de câbles vieillis à différentes températures

5.2. Déshydrochloruration

Le deuxième mécanisme de vieillissement étudié est le phénomène de déshydrochloruration du PVC. Celui-ci est rendu possible malgré la forte énergie de la liaison carbone – chlore à cause de défauts de structure et prend place principalement pendant l'étape de polymérisation (15).

Ce chlore labile va ainsi pouvoir partir pour former de l'acide chlorhydrique (HCl) et laisser place à une double liaison. Cette réaction se produit suite à un apport d'énergie qui peut provenir d'un effet thermique (échauffement) ou d'une irradiation (par exemple lumineuse ou radioactive) non étudiée ici.

La déshydrochloruration du PVC est une réaction auto catalytique. En effet la double liaison créée se trouve en alpha d'un atome de chlore, le plaçant en position allylique ce qui le rend instable. L'élimination d'une nouvelle molécule d'HCl va avoir lieu rapidement, donnant lieu à la création d'une nouvelle double liaison (figure 7). Le caractère auto catalytique de ce mécanisme est attribué à la présence d'HCl libre (28), (29).

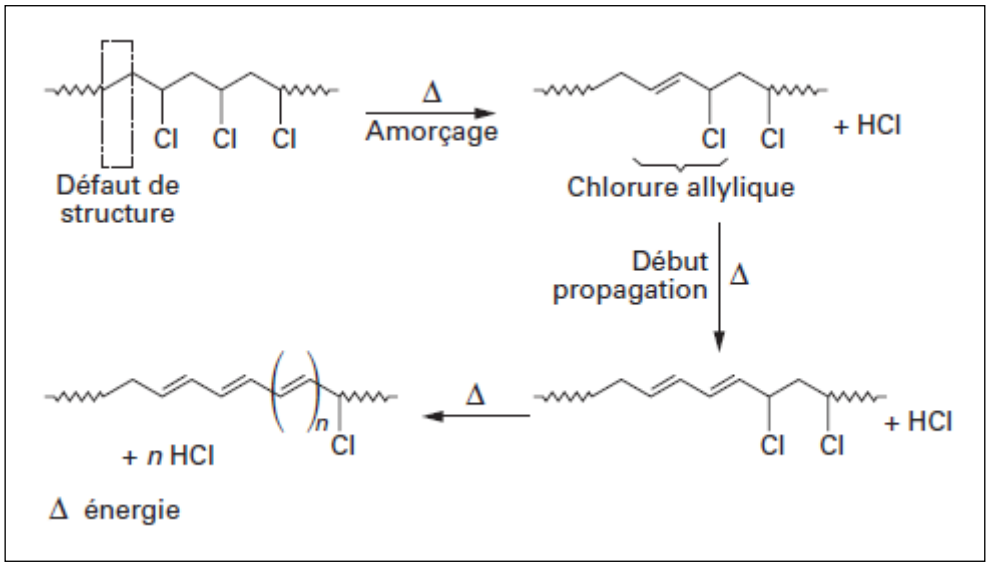


Figure 7 : Mécanisme de déshydrochloruration du PVC (11)

Le mécanisme de déshydrochloruration a toujours été controversé. Si le mécanisme radicalaire présenté ci-dessus a souvent été utilisé il est intéressant de préciser qu'un mécanisme ionique ainsi qu'un mécanisme moléculaire ont également été proposés (22), (30).

Des analyses thermogravimétriques, couplées à un spectromètre infrarouge, confirment que l'acide chlorhydrique fait partie des premiers produits de dégradation du PVC avec les plastifiants (6), (31).

L'étude du comportement du PVC en fonction de la température permet d'avoir des précisions sur les mécanismes et les paramètres de la déshydrochloruration. Cependant les valeurs de température seuils ainsi que les énergies d'activation obtenues sont très variables. Cette disparité provient des différents protocoles utilisés lors des expérimentations mais également des différences de formulation des PVC caractérisés. De plus, si la déshydrochloruration est le phénomène de perte de HCl de la chaine PVC, sa caractérisation et sa détection sont rendues possible de différentes manières. En effet, ce vieillissement conduit aussi bien à la création de doubles liaisons, de produits de réaction avec le stabilisant, phénomènes qui ne sont pas nécessairement obtenus à chaque départ d'une molécule de HCl. Ceci rend donc difficile l'évaluation de l'état de dégradation du matériau

On peut donc caractériser la déshydrochloruration en mesurant la quantité de HCl qui s'échappe effectivement du PVC (32) ou alors quantifier le stabilisant thermique ayant réagi (par exemple par coulométrie (33)) lorsque le matériau en contient. Idéalement ces deux mesures seraient couplées car la libération d'HCl peut avoir lieu même en présence de stabilisant.

Ainsi, on trouve différentes valeurs de températures dans la littérature à partir desquelles la déshydrochloruration se produit.

Pour du PVC pur, celles-ci sont relativement proches : à partir de 100°C (34), à partir de 93°C (35).

L'étude de PVC formulés conduit à des valeurs plus dispersées. Des analyses thermogravimétriques, couplées à un détecteur infrarouge, ont montré qu'un PVC formulé soumis à une rampe de température de 5K/min ne commence à libérer de l'HCl qu'au-dessus de 200°C (6). Par ailleurs, des études de vieillissement ont montré que la déshydrochloruration pouvait se produire à des températures plus faibles en maintenant celles-ci pendant des temps plus ou moins longs. Ainsi, sans stabilisants thermiques, elle peut apparaitre en moins de 5h à 160°C et après une quinzaine d'heures à 140°C. La Figure 16 montre l'incidence de la température et du stabilisant sur la déshydrochloruration (32). A une température supérieure à 200°C, la totalité des chlores présents initialement dans un PVC formulé peuvent disparaître en 30 minutes (36) (6).

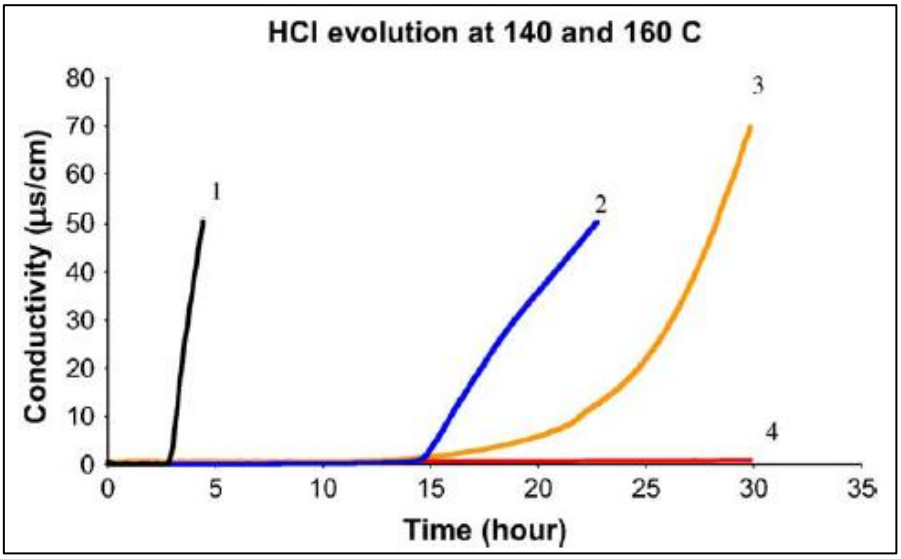


Figure 16 : Perte de HCl de films chauffés à 140°C et 160°C; [1] : 160°C sans stabilisant thermique; [2] : 140°C sans stabilisant thermique; [3] : 160°C avec stabilisant ; [4] : 140°C avec stabilisant (32)

Les temps d'induction relevés en fonction des températures appliquées ouvrent quelques questionnements. En effet, il est difficile de savoir s'ils correspondent au temps nécessaire à la consommation totale des stabilisants à la température considérée ou au temps nécessaire avant un emballement de la déshydrochloruration, suite auquel les stabilisants ne sont plus assez efficaces pour capter la totalité des HCl libérés.

La température à laquelle se produit le dégagement de HCl n'est donc pas une donnée fixe et parfaitement définie. Elle est fortement dépendante des paramètres de formulation (notamment de

l'efficacité du stabilisant thermique) ainsi que des conditions auxquels est soumis le matériau (température et durée d'exposition).

La Figure 17 et la Figure 18 illustrent ces propos :

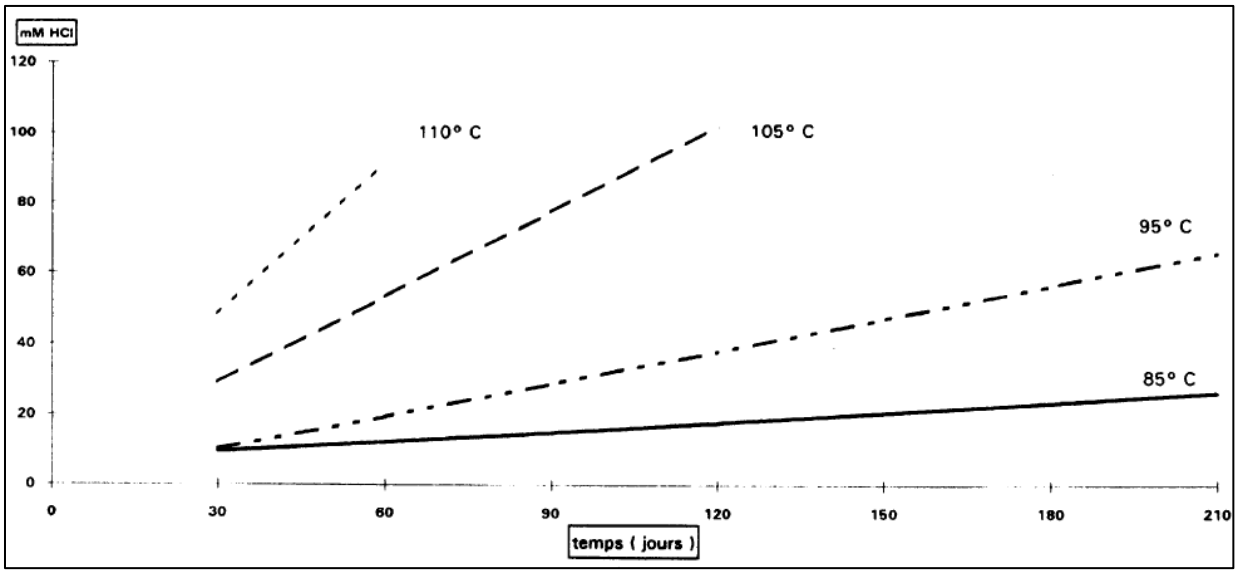


Figure 17 : Consommation de stabilisant thermique lors de vieillissements à différentes températures d'une même formulation, dosé par coulométrie (21)

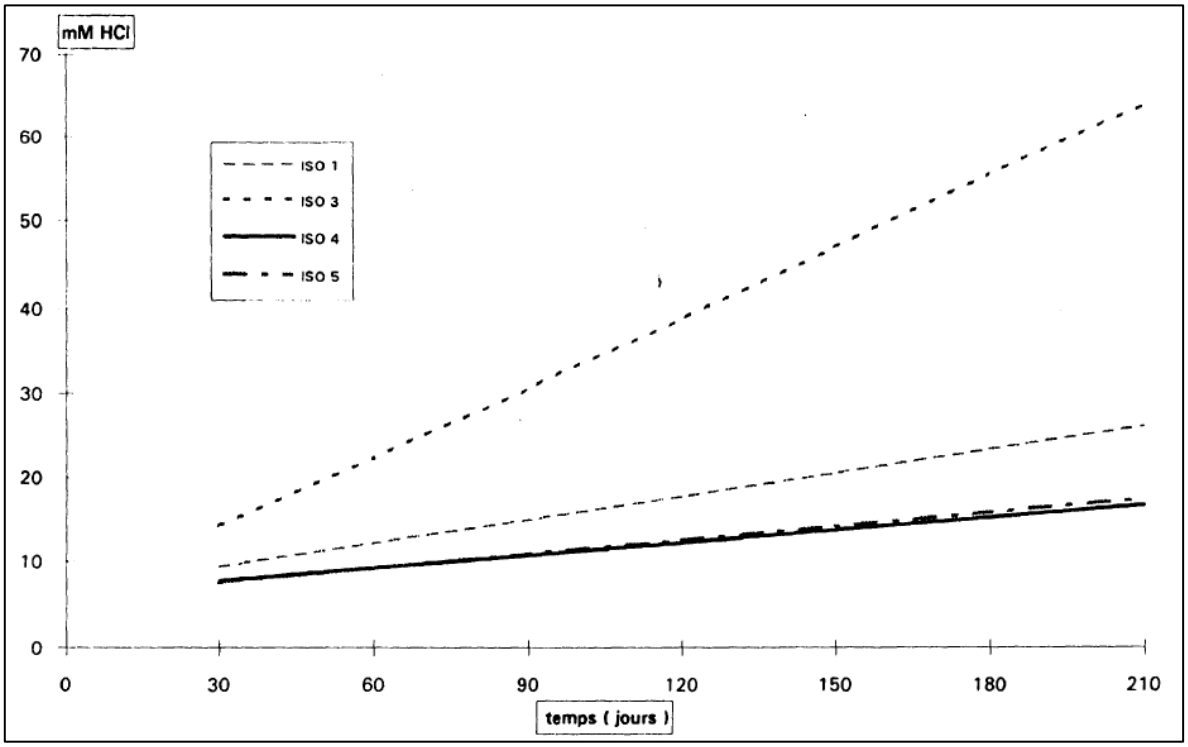


Figure 18 : Consommation de stabilisant thermique lors d'un vieillissement à 85°C pour différentes formulations, dosé par coulométrie (21)

Des analyses par spectrométrie UV-visible et spectrométrie Raman peuvent également être conduites pour suivre l'apparition des doubles liaisons accompagnant la libération d'HCl dans la résine (37), (38). La Figure 19 donne l'exemple de spectres UV obtenus sur un PVC non dégradé (pas de doubles liaisons conjuguées) et un PVC ayant subi un traitement thermique (39) :

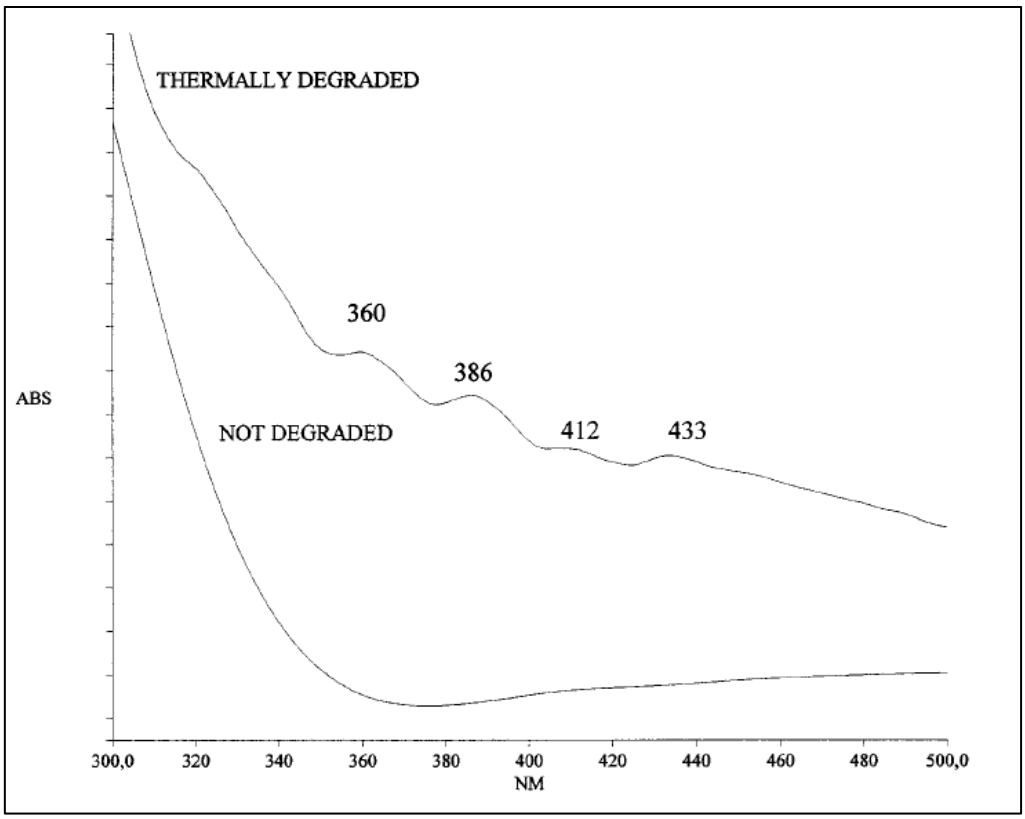


Figure 19 : comparaison des spectres UV d'un PVC non dégradé et dégradé thermiquement

5.3. Oxydation

Les défauts de structure présents dans la résine PVC rendent également possible l'apparition de phénomènes d'oxydation du polymère.

Contrairement à la déshydrochloruration qui conduit à un dégagement d'acide chlorhydrique et à la formation de doubles liaisons, l'oxydation conduit à des coupures dans la chaine macromoléculaire et à la constitution de sous-produits d'oxydation.

Pendant la mise en œuvre, la formation de macro-radicaux est responsable de l'apparition de mécanismes de réticulation, entrainant une augmentation de la viscosité du polymère. Quand il s'agit du produit fini, ce phénomène entraine la perte des propriétés mécaniques originelles du matériau.

Il est généralement admis que le mécanisme d'oxydation découle d'une réaction en chaine (Figure 20). Des radicaux sont générés après une coupure de chaine homo ou hétérolytique puis la propagation se fait via l'oxygène de l'air (11).

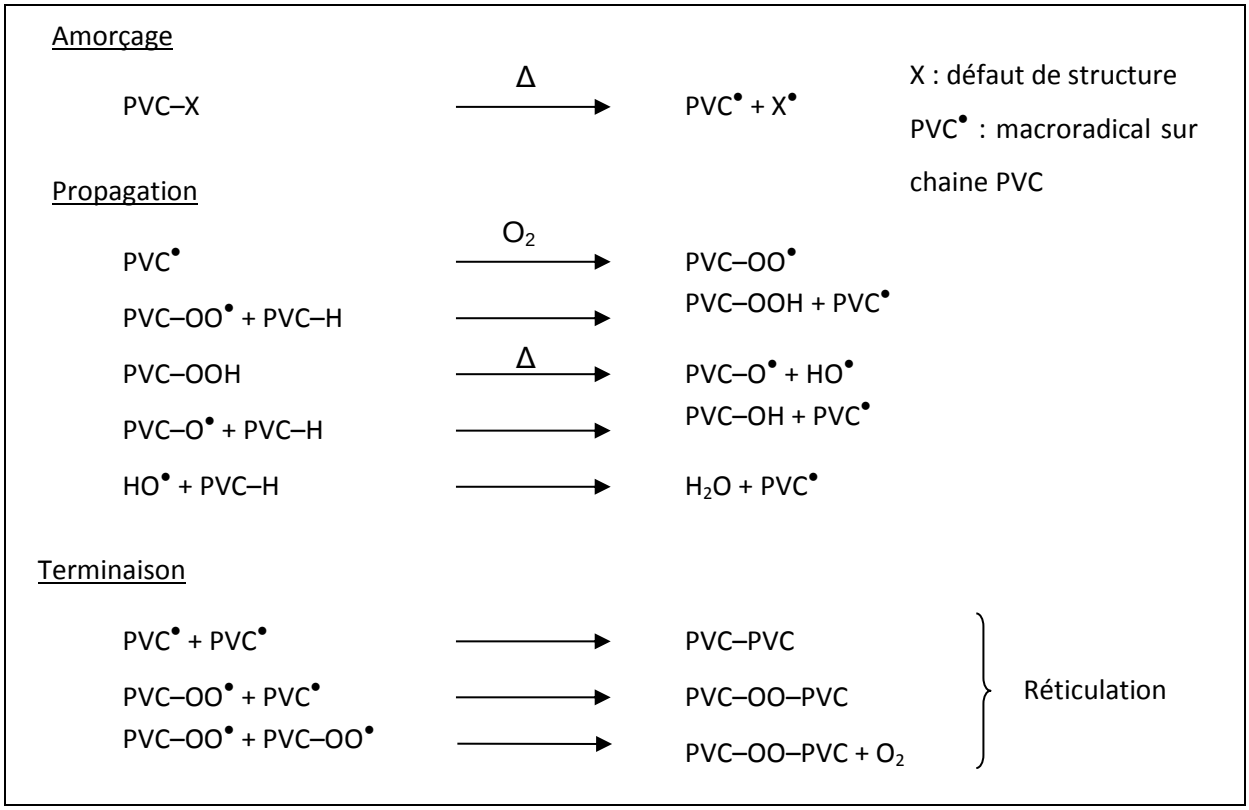


Figure 20 : mécanisme d'oxydation du PVC (11)

Si l'oxydation du PVC entraine, par la présence de radicaux dans le matériau, une accélération du mécanisme de déshydrochloruration, une forte perte d'acide chlorhydrique n'entraine pas d'accélération du phénomène d'oxydation (39). Certains auteurs ont montré que l'oxydation dans l'air reste un phénomène mineur non seulement à température ambiante (40) mais également à des températures comprises entre 160 et 190°C (41), loin des températures considérées pour les câbles étudiés (70°C maximum).

5.4. Relaxation structurale

Le vieillissement physique d'un polymère peut se traduire par un phénomène de relaxation structurale quand il est sans transfert de masse. Lors de la mise en œuvre un polymère est souvent dans un état hors équilibre ou dans un état métastable. À température ambiante ce polymère va donc avoir tendance naturellement à revenir vers un état d'équilibre. Le vieillissement physique par relaxation structurale traduit cette mise en mouvement des chaînes macromoléculaires. Celui-ci, lors du passage de la transition vitreuse, permet de libérer de la mobilité dans la phase amorphe. Ce

phénomène apparait donc sous forme d'un endotherme (point D de la Figure 21) sur un thermogramme DSC qui se superpose au changement de ligne de base lors du passage de Tg.

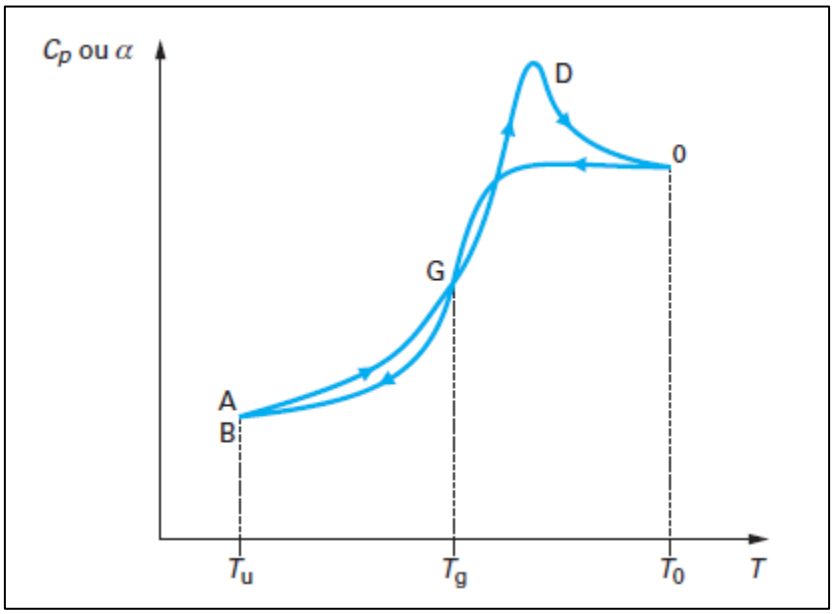


Figure 21 : variation de chaleur massique C_p ou de coefficient de dilatation volumique lors d'un cycle de diminution de température de T_0 vers T_u, suivi d'un isotherme à T_u puis d'une augmentation de température de Tu à T_0.

Ce mode de caractérisation du vieillissement physique est important dans notre étude car il pourra nous permettre d'accéder aux températures d'utilisation du matériau.

5.5. Autres études de vieillissement

Il existe des études plus globales s'intéressant à l'évolution des propriétés électriques du PVC en fonction du vieillissement sans pour autant chercher à les relier à un type de dégradation (27) (42). Notamment, l'évolution du facteur de perte, de la résistivité et de la permittivité ont été étudiés. Les résultats obtenus sont présentés Figure 22, Figure 23 et Figure 24. Il faut noter que les vieillissements ont été réalisés sur les plaques de PVC et non sur des câbles (42).

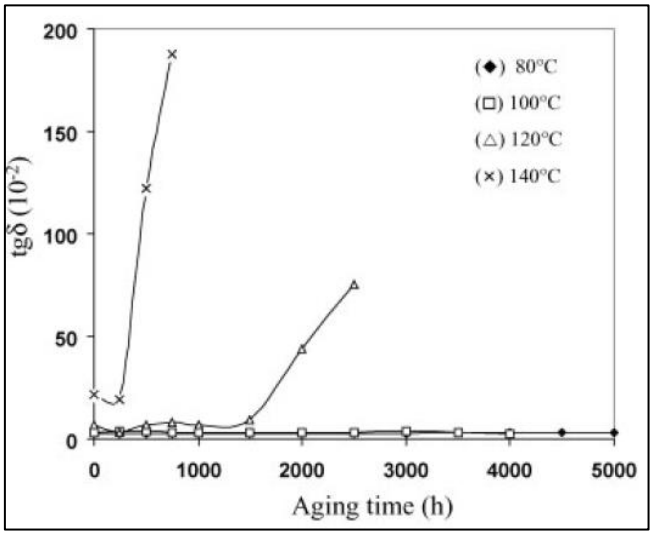


Figure 22 : Evolution de tan delta en fonction du temps à différentes températures de vieillissement, à 50Hz et 2kV

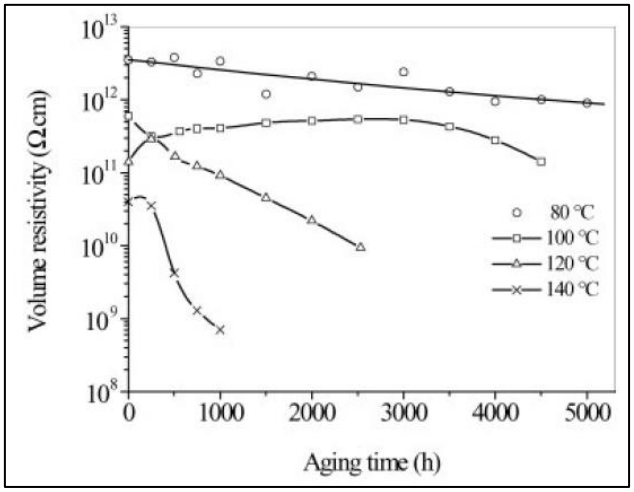


Figure 23 : Evolution de la résistivité en fonction du temps à différentes températures de vieillissement, mesurée sous 500V DC

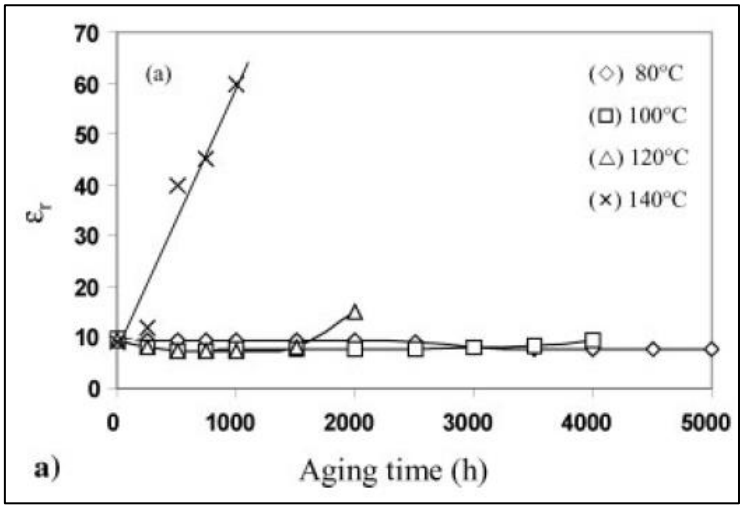


Figure 24 : Evolution de la permittivité en fonction du temps à différentes températures de vieillissement, mesurée à 50Hz et 2kV

L'évolution de la résistivité, qui diminue avec le temps, peut surprendre à la vue du système étudié et de ce qui a été dit précédemment. En effet on s'attend plutôt à une augmentation de la résistivité liée à une perte des plastifiants. Le comportement observé est expliqué par les auteurs par un effet conjoint lié à une diminution de la viscosité ainsi qu'à une relaxation des liaisons qui rend les porteurs de charges plus mobiles. Ceci tend donc à diminuer la résistivité du matériau. La déshydrochloruration pourrait également être impliquée dans ce comportement par la création de doubles liaisons facilitant encore plus la mobilité des charges.

5.6. Expertise matériaux EDF R&D

Les différentes analyses réalisées au MMC pour l'expertise de câbles provenant du même site que les câbles N1 et N2 sont les suivantes (2) :

- Essais mécaniques de traction
- Essais physico-chimiques : taux d'humidité et taux de plastifiants

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons prélevés à la fois dans la gaine et dans l'isolant et sur des échantillons de différents tronçons ainsi que sur un échantillon de référence vieilli « sur étagère », c'est-à-dire jamais utilisé sur site.

Les résultats obtenus lors de cette expertise sont donnés dans le Tableau 3 et le Tableau 4 :

Tableau 3 : récapitulatif des résultats d'analyses mécaniques en traction, expertise MMC

	Référence	N1	N4	N4 bis
Elongation ε (%)	200 ± 13	238 ± 11	214 ± 16	240 ± 6
Contrainte à la rupture σ_r (MPa)	19,5 ± 1,9	19,2 ± 0,8	18,4 ± 0,95	19,9 ± 0,6
constante d'isolement Ki (MΩ.km)	3141	474	332	

Tableau 4 : récapitulatif des résultats physico-chimique, expertise MMC

	Taux d'humidité (%)		Taux de plastifiants (%)	
	Gaine	Isolant	Gaine	Isolant
Référence	**0,15**	**0,125**	**25,6**	**22,5**
N1	**0,2**	**0,186**	**25,9**	**24,1**
N4	**0,245**	**0,162**	**24,9**	**24,1**
N4 bis	**0,185**	**0,169**	**24,2**	**23,3**

Le câble « référence » est un câble de même structure que les câbles étudiés mais n'ayant jamais été utilisé : sa fabrication remonte à la même période que les autres échantillons mais il est resté stocké sur touret. Les échantillons N4 et N4 bis sont des échantillons provenant du même ensemble de trois câbles monophasés que les échantillons N1 et N2 caractérisés dans cette étude, mais étaient situés à des emplacements différents sur le trajet des câbles.

Ces mesures montrent que par rapport aux échantillons de référence :

- la contrainte à la rupture n'a pas évolué ;
- l'allongement à la rupture a augmenté de 5 à 20% mais les variations restent dans l'erreur de mesure ;
- la teneur en eau de l'isolant a augmenté de 30%
- le taux de plastifiant de l'isolant est légèrement différent mais ceci est probablement dû à la formulation initiale ;
- la constante d'isolement n'est pas directement tributaire du taux de plastifiant.

5.7. Expertises EDF R&D sur différents câbles retirés du service

Plusieurs expertises ont également été réalisées préalablement à cette thèse sur des câbles retirés du service. Les conclusions de ces expertises sont les suivantes (43) :

- Les mesures en laboratoire sur les câbles SILEC prélevés sur site ont indiqué qu'après un vieillissement accéléré en étuve, la résistance d'isolement des câbles incriminés tendait à atteindre de façon asymptotique la valeur de 1.9 MΩ.km à 20 °C. SILEC a montré par ailleurs qu'il n'y avait pas de risque d'emballement thermique de l'isolant et que la tenue diélectrique était suffisante.
- Des baisses d'isolement ont également été constatées en 1991 sur un câble de section 630 mm² fabriqué par TREFICABLE PIRELLI. Les mesures physico-chimiques n'ont pas révélé d'anomalies susceptibles de provoquer la baisse d'isolement. Ce câble comporte également un ruban semi-conducteur graphité.
- Au travers des études menées, l'hypothèse la plus probable retenue pour expliquer les baisses d'isolement observées sur site est celle de l'incompatibilité entre le ruban semi-conducteur graphité et l'isolant PVC. Il y aurait migration de produits conducteurs, servant à agglomérer le noir de carbone au ruban nylon, vers l'isolant PVC. Cependant, aucune étude ou analyse complémentaire n'a mis en évidence ce phénomène. Aussi, cette incompatibilité potentielle est donc à considérer avec prudence.

Ces différentes expertises ainsi que le recensement des mesures sur les différents sites où des câbles PVC sont utilisés montrent l'extrême disparité des situations. Des câbles identiques (même constructeur), mis en service en même temps, au même endroit et ayant été alimentés de façons identiques et simultanées peuvent présenter des écarts important de leur constante d'isolement

après exploitation. L'illustration de ces constatations, présentée ci-dessous, provient d'un rapport d'expertise EDF R&D (44) :

- Mesures d'isolement réalisées sur site sur les câbles constituant les trois phases d'un même récepteur :

Tableau 5 : mesures d'isolement sur site des 3 phases alimentant un même récepteur

	Phases U et V	Phase W
R isolement	30 MΩ	100 MΩ
Constante isolement	23.3 MΩ.km	77.7 MΩ.km

- Mesures du facteur de perte tan δ montrant les mêmes différences :

Tableau 6 : tan δ mesurées sur site des 3 phases alimentant un même récepteur

	2,5 kV	3,8 kV	5,8 kV
Phase U	407×10^{-3}	407×10^{-3}	407×10^{-3}
Phase V	356×10^{-3}	357×10^{-3}	357×10^{-3}
Phase W	68×10^{-3}	68×10^{-3}	68×10^{-3}

Ces résultats font clairement état d'une altération des phases U et V. Cependant les valeurs de tan δ, stables en fonction du niveau de tension, ne laissent pas supposer a priori de dégradations liées à la présence d'eau dans les câbles.

- Mesures en laboratoire EDF R&D de tronçons provenant de ces câbles :

Tableau 7 : mesure en laboratoire du facteur de perte et de la constante d'isolement de tronçons de câbles retirés du service

échantillon	L (m)	tan δ x 10^{-3} à 6 kV	Ki (MΩ.km)
GL400	34	48	3141,1
N1	61	95,9	474,1
N2	61	849	16,7
N3	61	754	15,9
N1-H	48.1	346	101,7
N2-H	47.7	379	56,4
N3-H	48.6	396	57,4
N4-H	19.1	91	332,5
N5-H	7.5	84,7	326,4

Le câble référencé GL400 est un câble unipolaire de section d'âme 630 mm^2 n'ayant jamais été utilisé. Les câbles N1, N2 et N3 proviennent d'une même liaison, mais sans que l'on sache s'ils faisaient partie de la même phase. Les échantillons N1-H à N5-H proviennent d'une même liaison, sans information sur la phase également.

Les essais de tenue diélectrique et de montée au claquage montrent une bonne tenue en tension de tous les câbles mais pas de différence significative entre ceux présentant une constante d'isolement très faible et ceux moins altérés :

- Pas de claquage lors de l'application de trois fois la tension nominale à 0,1 Hz pendant 30 minutes et 50 Hz pendant 4h ;
- Tension de claquage, à 50 Hz, supérieure à 50 kV (tension nominale : 3,8kV).

Ces résultats sont rassurants d'un point de vue de l'exploitation des câbles et laissent penser qu'un claquage lors de l'utilisation est peu probable et ce même pour des câbles de constante d'isolement faible. Il faut cependant les nuancer par le fait qu'ils ont été réalisés à température ambiante et donc loin des 70°C théoriques atteints lorsque les câbles sont sous tension.

L'inventaire de tous les câbles isolés au PVC et présentant un défaut d'isolement lors des mesures sur site a permis de confirmer la tendance à la baisse de la constante d'isolement, mais n'a pas permis de mettre en évidence un facteur commun à tous ces câbles (45).

6. Conclusions et choix du mode de vieillissement artificiel

6.1. Conclusions

Le PVC est un polymère courant utilisé depuis de nombreuses années. Il a ainsi été parmi les premiers matériaux synthétiques à être employé pour l'isolation électrique en remplacement du papier imprégné. Cependant l'apparition de matériaux possédant de meilleures caractéristiques l'a d'abord restreint à une utilisation pour l'isolation de matériels fonctionnant en moyenne tension (jusqu'à 10kV) avant que l'on renonce à de son utilisation comme isolant dans des câbles. Il reste cependant très utilisé comme matériau de gainage.

Les différents modes de dégradation du PVC ont été considérés dans cette première partie. Il en ressort que certaines dégradations semblent jouer un rôle dans l'évolution constatée de ses propriétés. La déshydrochloruration, la perte et/ou migration de plastifiants, l'oxydation et la pénétration d'eau sont ainsi les phénomènes sur lesquels notre étude va s'orienter.

Cependant, dans le cas du PVC servant à l'isolation électrique de câble, on peut estimer que le rôle de l'oxydation reste mineur. En effet l'isolant est confiné et entouré par de nombreuses barrières limitant très fortement la diffusion de l'oxygène jusqu'au matériau. De la même manière la migration et l'inter diffusion de plastifiants semble être un phénomène peu présent dans le cas de câbles unipolaires. Il n'est cependant pas à exclure car une exsudation des plastifiants reste possible.

L'étude des différents travaux effectués sur le vieillissement du PVC ont permis de dégager plusieurs techniques d'analyse pertinentes pour évaluer l'état de dégradation du PVC.

Il est ainsi possible de caractériser le matériau du point de vue de sa structure chimique grâce à des analyses de spectroscopie infrarouge ou ultraviolet, ainsi que de chromatographie. La morphologie et la structure physique peut être étudiée grâce à des méthodes d'analyses telles que l'analyse thermogravimétrique et la DSC. La mobilité moléculaire peut être étudiée par les propriétés thermomécaniques (analyse dynamique mécanique, analyse thermo mécanique).

Parallèlement il est possible de réaliser des caractérisations électriques et diélectriques sur le PVC : spectroscopie diélectriques, mesures de courant, mesures de décharges partielles, de rigidité diélectrique. Le but est ainsi de mettre en relation les évolutions observées au niveau du vieillissement physico-chimique avec les évolutions des propriétés électriques du PVC. Les analyses électriques/diélectriques pouvant être réalisées aussi bien sur le PVC lui-même que directement sur des échantillons de câbles, il sera ainsi possible de mettre en évidence d'éventuels problèmes liés au vieillissement non pas du PVC, mais du câble dans son ensemble.

6.2. Choix du mode de vieillissement artificiel

Compte tenu de l'étude bibliographique, mais également des premières caractérisations électriques et diélectriques d'EDF R&D d'échantillons vieillis en service et de l'utilisation des câbles sur site, le vieillissement artificiel choisi sera un vieillissement purement thermique. Celui-ci sera réalisé sous air en enceinte ventilée. L'hygrométrie ne sera pas modifiée et l'isolant ne subira pas d'irradiation ni d'oxydation forcée. Les échantillons vieillis seront des tronçons de câbles afin de se rapprocher de la situation originale. Le vieillissement artificiel appliqué est défini plus précisément au chapitre 2, §7.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales spécifiques

Ce chapitre vise à présenter et référencer les câbles étudiés, leur préparation pour les différentes expérimentations ainsi que les vieillissements auxquels ils ont été soumis.

Par la suite seront présentées les techniques expérimentales spécifiques utilisées pour les caractérisations électriques et physico-chimiques des câbles et de leur isolant PVC.

1. Câbles étudiés et échantillonnage

1.1. Structure

Les câbles étudiés ont la particularité d'être des câbles monophasés unipolaires. Cela signifie que chaque câble ne contient qu'un conducteur. La Figure 25 ci-dessous présente la structure type de ce genre de matériel :

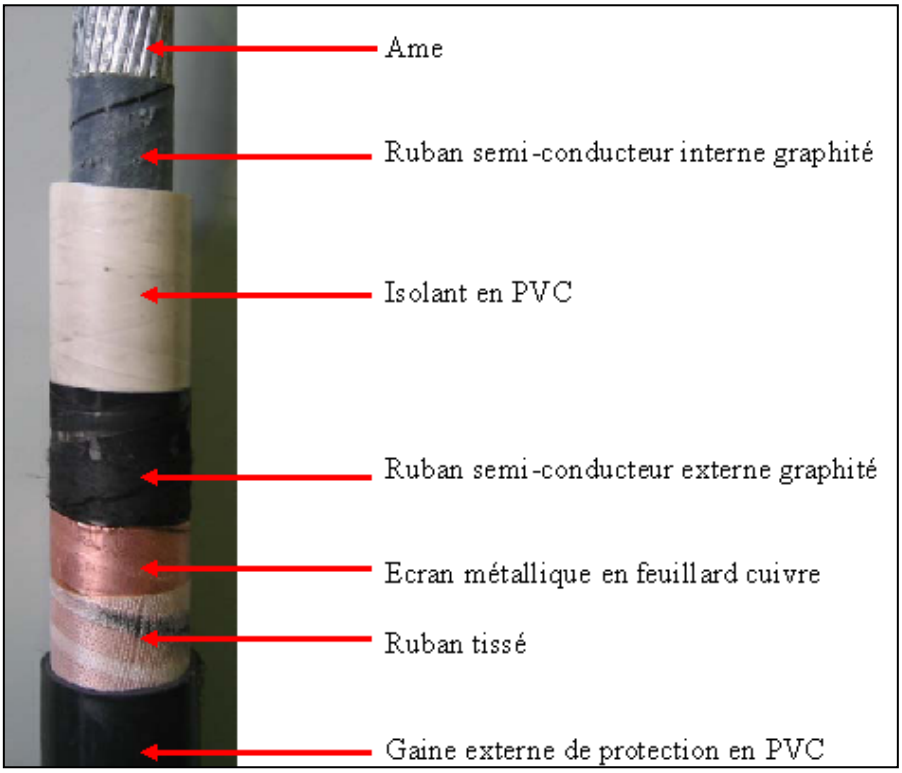


Figure 25: structure type d'un câble unipolaire à isolation PVC

Les divers éléments constituant un câble sont les suivants, du centre vers l'extérieur :

- âme : en aluminium ou cuivre ; sa section dépend du courant transporté ;
- semi-conducteur interne : ruban graphité enrubanné ou matériau semi-conducteur extrudé ;
- isolant : en PVC;
- semi-conducteur externe : identique au semi-conducteur interne ;
- écran métallique : en cuivre, rubané.
- ruban tissé en fibre de verre ;
- gaine externe : en PVC.

Certains câbles étudiés présentent une variation au schéma présenté : ils sont constitués, en plus des éléments précédents, d'une armure métallique supplémentaire qui recouvre la gaine externe. Cette armure métallique est elle-même recouverte d'une seconde gaine en PVC. Ces éléments supplémentaires ont pour fonction de mieux protéger le câble.

1.2. Echantillons pour essais électriques

La plupart des câbles HTA unipolaires à isolation PVC sont encore en fonction dans les différents sites où ils ont été posés. À la demande d'EDF R&D, certains prélèvements ont été réalisés et on dispose donc de plusieurs longueurs de câbles provenant de différents sites. Ces prélèvements sont stockés sur tourets sur le site d'EDF et sont tous de grandes longueurs (entre 10m et 50m environ). Ces longueurs sont adaptées à des mesures pour expertises EDF mais ne conviennent pas aux moyens d'essais du G2Elab pour lesquels des échantillons plus courts sont nécessaires.

Il a donc fallu définir un intervalle de dimension des échantillons permettant de se placer dans les conditions optimales pour les mesures électriques. En se référant aux spécifications de l'appareil destiné à réaliser les mesures de spectroscopie diélectrique (Programma IDA200, cf. § 5.1), il est possible de déterminer des longueurs maximales et minimales à respecter afin d'avoir une gamme de valeurs mesurées ayant la meilleure précision possible.

Le manuel de l'appareil donne un intervalle de capacité compris entre 100 pF et 1 nF pour obtenir les mesures les plus précises. Les valeurs de permittivité relative du PVC étant comprises entre 5 et 9, il nous est possible de calculer pour chaque cas la longueur de l'échantillon à utiliser. Pour cela on utilise l'expression d'une capacité linéique entre deux conducteurs coaxiaux :

$$c_l = \frac{2\pi\varepsilon}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \times l = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \times l$$

Avec :

- c_l la capacité linéique (F) ;
- ε_0 la permittivité du vide ($F.m^{-1}$) ;
- ε_r la permittivité relative ;
- r_1 le rayon du conducteur interne (m) ;
- r_2 le rayon du conducteur externe (m) ;
- l la longueur du cylindre (m).

Le Tableau 8 ci-dessous donne les différentes valeurs de longueurs obtenues dans les quatre cas de figures évoqués précédemment :

Tableau 8 : valeurs de longueurs d'échantillons en fonction des capacités à respecter et des permittivités relatives théoriques

	c_l = 100 pF	c_l = 1 nF
ε_r = 5	0,167 m	1,67 m
ε_r = 9	0,093 m	0,93 m

Afin d'être certains de se placer dans les conditions optimales de mesure, il est donc nécessaire d'utiliser des échantillons dont la longueur est comprise entre 9,3 cm et 167 cm. Compte tenu des dimensions des étuves et enceintes prévues pour les essais et les vieillissements, les échantillons utilisés auront une longueur comprises entre 30 cm et 50 cm.

Les échantillons ont ensuite été préparés spécifiquement pour les mesures diélectriques. La Figure 26 présente les choix réalisés pour cette préparation.

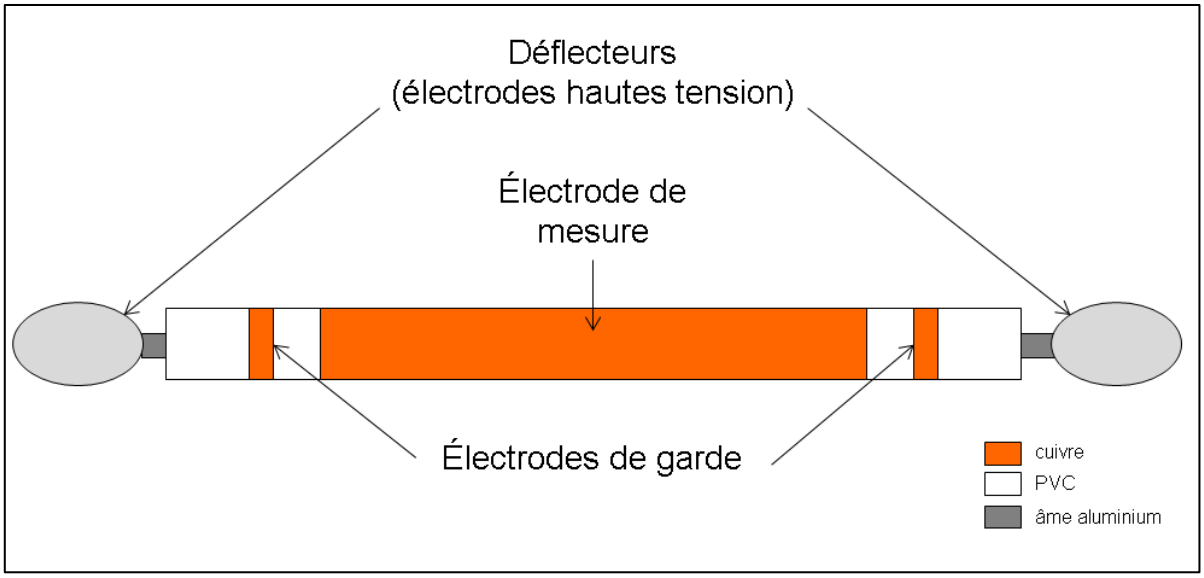


Figure 26 : schéma de principe de la préparation d'un câble pour mesure diélectrique

L'électrode de mesure ainsi que les électrodes de garde sont réalisées en laissant l'écran cuivre en place. L'électrode de mesure est, en outre, recouverte des autres éléments constituant le câble (ruban tissé et gaine externe). Ceux-ci n'apparaissent pas sur le schéma. Les électrodes de garde ainsi que les 3 à 5 cm de PVC de part et d'autre de celles-ci servent à se protéger d'éventuels courants de fuites qui perturberaient la mesure. Enfin les déflecteurs servent à diminuer le champ électrique aux extrémités où est appliquée la tension. La Figure 27 montre un câble préparé et connecté pour les mesures de spectroscopie diélectrique.

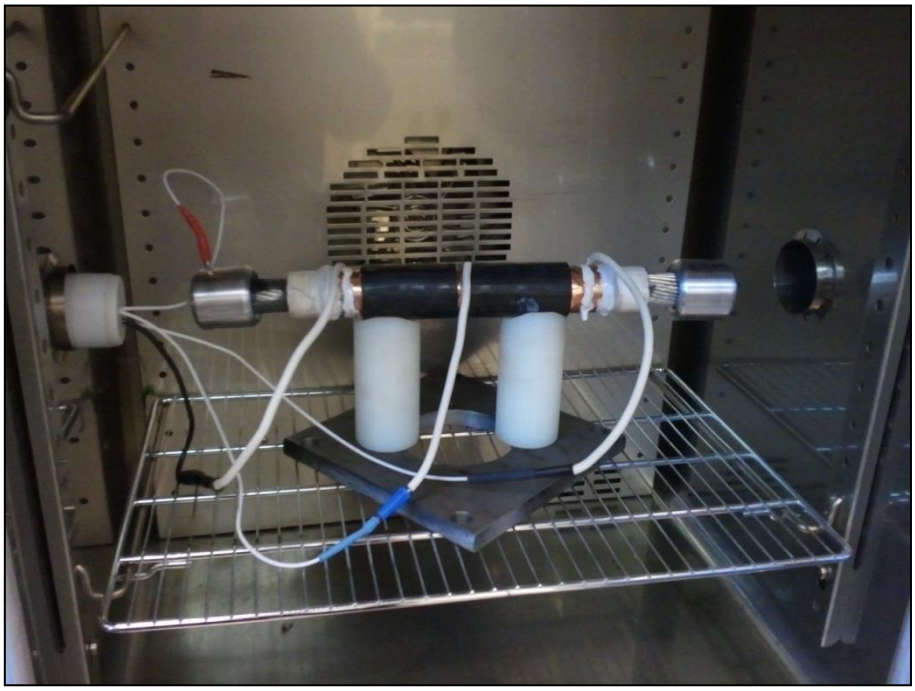


Figure 27 : câble préparé pour une mesure diélectrique

1.3. Listes des câbles échantillons

Le Tableau 9 ci-dessous répertorie les échantillons sélectionnés ainsi que leurs caractéristiques électriques mesurées par EDF R&D :

Tableau 9 : liste des câbles retenus pour essais diélectriques et valeurs obtenues lors de leurs expertises EDF R&D

site	réf. thèse	fabricant	longueur (m)	tanδ à 0,1 Hz / 6kV ($.10^{-3}$)	Ki (MΩ.km)
A	N1	Câbles de Lyon	61	95,9	474,1
	N2		61	849	16,7
B	C9	Silec	18	199	114,9
	C10		32	362	40,9
C	G1	Jeumont-Schneider	35	170	113,6
	G2		35	190	79,5

2. Analyses chimiques

Les techniques d'analyses chimiques utilisées sont l'analyse élémentaire et la coulométrie.

2.1. Analyses élémentaires

L'analyse élémentaire a été utilisée afin d'accéder à la composition du matériau. La liste des éléments recherchés par le biais de cette analyse sont donnés en annexe 1.

2.2. Coulométrie

La coulométrie est utilisée pour accéder à la teneur en ions chlorures présents dans les échantillons.

2.2.1. Principe

La dégradation du PVC par déshydrochloruration conduit à la formation de chlorure d'hydrogène HCl (chapitre 1, §5.2). L'apparition de ce HCl, libre et très réactif, dans le matériau a pour effet une autocatalyse du phénomène de vieillissement. Comme décrit au chapitre 1, §2.3.3, l'utilisation de stabilisants thermiques à base de plomb est la solution retenue pour limiter ce phénomène. Leur rôle est de fixer le chlorure d'hydrogène suivant la réaction :

$$PbX + 2\ HCl \rightarrow PbCl_2 + 2\ HX$$

Où X est l'anion du stabilisant (stéarate, phtalate…)

La coulométrie permet d'accéder à la consommation en stabilisants thermiques via une mesure de la concentration en ions chlorures libérés sous la forme $PbCl_2$.

Le principe repose sur l'électrogénération d'ion Ag^+ par une anode en argent, la précipitation de ces ions Ag^+ par réaction avec les ions chlorures Cl^- injectés puis la détection des ions Ag^+ en excès grâce à un circuit de mesure ampérométrique :

- Electrogénération : $Ag \rightarrow Ag^+ + 1\ e^-$
- Réaction : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$
- Détection : $Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag$

L'appareil utilisé est un MIPO 5 de marque ERALY (Figure 28). Il mesure la quantité de charge nécessaire à la consommation des ions chlorures injectés et donne le résultat en faraday (1 faraday = $9{,}65.10^4$ C). Sachant que pour 1 faraday produit on a consommé 1 mole de Cl^-, on en déduit alors la quantité d'ion Cl^- injectés puis la quantité de $PbCl_2$ correspondant. Connaissant la masse de PVC initialement dissoute et le volume de la prise d'essai on peut alors déterminer le nombre de HCl captés par les stabilisants, usuellement exprimé en $mmol.kg^{-1}$.

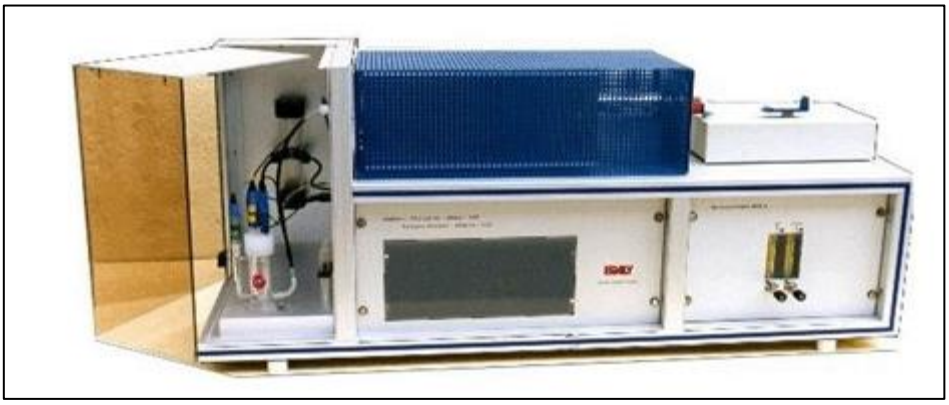


Figure 28 : appareil de coulométrie Eraly - MIPO 5

2.2.2. Préparations

Plusieurs préparations d'échantillons ont été testées pour les mesures de coulométrie. La première a été la méthode décrite dans les procédures EDF R&D (méthode 1):

- Dissolution d'une masse connue de PVC dans du tétrahydrofurane (THF) ;
- 2h de repos après dissolution totale du PVC ;
- Centrifugation de la solution (élimination des charges minérales) ;
- Prise d'essais dans le liquide surnageant ;
- Injection dans la cellule de mesure ;
- Lecture du résultat en faraday.

Par la suite les préparations des échantillons ont été basées sur ce mode opératoire mais avec quelques variations :

- Suppression de l'étage de centrifugation avec au contraire une agitation avant la prise d'essai (méthode 2) ;
- Après l'étape de centrifugation, séparation du surnageant et du culot pour réalisation de mesures séparées (méthode 3) ;
- Méthode 3 avec un passage du culot aux ultrasons (3 fois 5 minutes) avant mesure (méthode 4).

Enfin une dernière méthode demandant une préparation plus conséquente a été réalisée :

- Dissolution d'une masse connue de PVC dans du THF ;
- 2h de repos après dissolution totale du PVC ;
- Centrifugation / séparation du surnageant et du culot ;
- Lavage du culot au THF puis centrifugation de la solution 3 fois successivement ;

- Mise en solution du culot dans de l'eau à 90°C, sous agitation, avec deux passages aux ultrasons de 10 minutes.

La mise au point de ces différentes méthodes et les raisons associées seront discutées aux chapitre 3, §1.2.3.

3. Analyses structurales

Un certain nombre de techniques d'analyses ont été exploitées.

3.1. Microscopie et spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique expérimentale permettant l'identification de matériaux par la nature des fonctions chimiques qui les constituent. Son principe repose sur l'interaction entre une source polychromatique, émettant des photons dont la longueur d'onde se situe dans le domaine de l'infrarouge (i.e. entre 2,5 et 25 μm), et le matériau permettant la détection des différents modes de vibration des liaisons chimiques présentes.

Les analyses infrarouges sont réalisées avec un microscope infrarouge Thermo Scientific iN10MX permettant de réaliser des analyses en réflexion ou en transmission.

La spectroscopie infrarouge en mode transmission a été utilisée afin d'identifier nos échantillons en nous permettant de déterminer, en première approche, quel type de plastifiant ils contiennent et obtenir des informations sur sa composition (présence de stabilisants thermiques). Contrairement au mode ATR, la spectroscopie infrarouge en transmission est quantitative : l'intensité d'une bande vibrationnelle dépend de la concentration (loi de Beer-Lambert). Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la composition du matériau en fonction du vieillissement, comme par exemple en cas de migration des plastifiants.

Pour rappel, la loi de Beer-Lambert s'écrit:

$$A = \varepsilon . l . C$$

Avec :

- A : absorbance (sans unité) ;
- *l* : épaisseur de l'échantillon (cm) ;
- ε : coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) ;
- C : concentration de l'espèce absorbante ($mol.L^{-1}$).

Afin d'avoir un signal « correct » i.e. sans saturation, les coupes microtomiques utilisées avaient une épaisseur de 5 µm.

L'appareil utilisé permet aussi la réalisation de spectres IR en mode ATR (Attenuated Total Reflectance), pour lesquels on sonde à l'aide d'un cristal la surface du matériau sur une épaisseur de quelques microns. Le cristal utilisé pour l'accessoire ATR est un cristal en germanium (n=4). L'intérêt de cette technique par rapport à la transmission et la possibilité d'analyser un échantillon très épais sans aucune préparation. Son inconvénient est qu'elle n'est pas quantitative. Grâce à l'enregistrement possible d'une cartographie en surface de l'échantillon, le mode ATR a été utilisé pour balayer le matériau suivant l'épaisseur. Cette technique nous a donc permis d'analyser radialement une coupe du matériau.

3.2. Autres techniques d'analyse

Les autres techniques utilisées n'ayant pas nécessité de préparation spécifique, leur principe est donné en annexe :

- microscopie électronique à balayage / microanalyse par énergie dispersive des rayons X (annexe 3). Pour cette analyse, nous avons collaboré avec le Centre Technologique des Microstructures de l'Université Lyon 1 ;
- chromatographies (annexe 4), réalisées en partie en collaboration avec le laboratoire PIMM de l'ENSAM ParisTech ;
- spectroscopie ultraviolet (annexe 5).

4. Analyses thermiques

Plusieurs méthodes d'analyses thermiques ont été utilisées. Ces méthodes sont présentées en annexe :

- Analyse thermogravimétrique (ATG) : annexe 6 ;
- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : annexe 7 ;
- Analyse thermomécanique (TMA) : annexe 8.

5. Analyses électriques

5.1. Analyses diélectriques

L'analyse diélectrique a été réalisée avec un analyseur d'impédance Programma IDA200 (Figure 29a) permettant l'utilisation d'une tension jusqu'à 200 V_{eff}. L'utilisation d'un amplificateur haute tension (Figure 29b) permet l'extension de la gamme de tension à 20 kV_{eff}. La gamme de fréquence disponible est 1mHz-1kHz jusqu'à 200 V_{eff} et 1mHz-100Hz au-delà de 200 V_{eff}. Cet appareil alimente un système d'isolation électrique placé dans une étuve régulée en température de l'ambiante à 250°C.

Le dispositif permet donc de mesurer les propriétés diélectriques d'un tronçon de câble, à tension et température nominales, dans la gamme de fréquence de 1 mHz à 100 Hz.

a) b)

Figure 29 : Dispositif Programma IDA200: a) IDA200, b) IDA200 HVU (High Voltage Unit).

Les propriétés électriques du matériau étudié permettent de déterminer sa conductivité via les mesures de spectroscopie électrique : la valeur de conductivité à 1 mHz est identique à la valeur de conductivité mesurée en courant continu. La justification de cette extrapolation est présentée au chapitre 3, §1.4.1.

Lorsque les mesures ont été réalisées en température, le protocole défini pour ces mesures était le suivant :

- Mise en chauffe de l'étuve à la température choisie pendant 1h30 ;
- Mise en place de l'échantillon dans l'étuve et chauffage de l'échantillon pendant 1h30 ;
- Réalisation de la mesure (≈ 1h05) ;
- Si besoin : réglage de l'étuve sur une autre température (supérieure à la température précédente) ;

- Chauffage pendant 1h30 ;
- Réalisation de la mesure (≈ 1h05).

Dans le cas où les mesures sont réalisées sur des échantillons déjà chauds (en vieillissement artificiel), l'échantillon est d'abord refroidi à température ambiante avant d'être placé dans l'étuve conformément à la deuxième étape décrite ci-dessus.

5.2. Réflectométrie

Le principe de cette méthode est l'injection d'une onde dans un matériau qui, en présence d'une discontinuité électrique, verra une partie de son énergie renvoyée vers le point d'injection. Cette énergie est à l'origine d'un signal réfléchi qui peut alors être capté et analysé pour obtenir des informations sur la discontinuité.

Deux familles principales composent cette technique :

- la réflectométrie temporelle (Time Domain Reflectometry : TDR) ;
- la réflectométrie fréquentielle (Frequency Domain Reflectometry : FDR).

La méthode est la même dans les deux cas (injection d'un signal), la différence provient de la procédure d'injection et du traitement de la réponse. En TDR, c'est l'analyse des signaux réfléchis qui donne des informations sur le réseau tandis qu'en FDR c'est l'analyse de l'onde stationnaire qui donne accès à ces informations.

Les discontinuités électriques pouvant être détectées peuvent provenir de divers types de défauts. On peut distinguer deux grandes familles :

- les défauts francs, localisés, qui produisent un signal renvoyé de forte amplitude avec un coefficient de réflexion égal à ±1 (ex. : un court-circuit renvoie la totalité de l'énergie et inverse la polarité, un circuit ouvert renvoie la totalité de l'énergie et conserve la polarité) ;
- les défauts non francs qui peuvent être localisés ou répartis sur une certaine longueur. Pour ceux-ci les signaux renvoyés peuvent être très faibles (ex. : une variation d'impédance renvoie une partie de l'énergie et modifie la forme du signal).

Les essais ont été réalisés en utilisant deux appareils de mesures :

- un générateur d'impulsion courte de référence Agilent 81150A (Figure 30a), prêté par la société MB électronique, couplé à un oscilloscope numérique Lecroy Wave Runner 44Xi - 400 MHz (5MS/s) (Figure 30b) ;
- le système LIRA (Figure 31). Le LIRA (*Line Impedance Resonance Analysis*) est un système de diagnostic et de surveillance de l'état des câbles. La longueur du câble testé peut varier de quelques mètres à plusieurs centaines de kilomètres (d'après la documentation fabricant (46)), en fonction de la structure du câble et de l'atténuation électrique. Le système LIRA peut potentiellement surveiller la dégradation globale du câble, la dégradation progressive de l'isolation du câble lorsqu'il est utilisé dans des conditions environnementales sévères (haute température, humidité, rayonnement). Il peut aussi détecter la dégradation locale de l'isolant lorsque le câble est soumis à une contrainte mécanique ou à des conditions environnementales locales anormales. Dans ce dernier cas, le système LIRA peut localiser la partie dégradée avec une erreur de mesure inférieure à 0,3% de la longueur du câble. Le LIRA est fondé sur la théorie des lignes de transmission, grâce à l'estimation et à l'analyse de l'impédance de ligne complexe en fonction de la fréquence du signal appliqué.

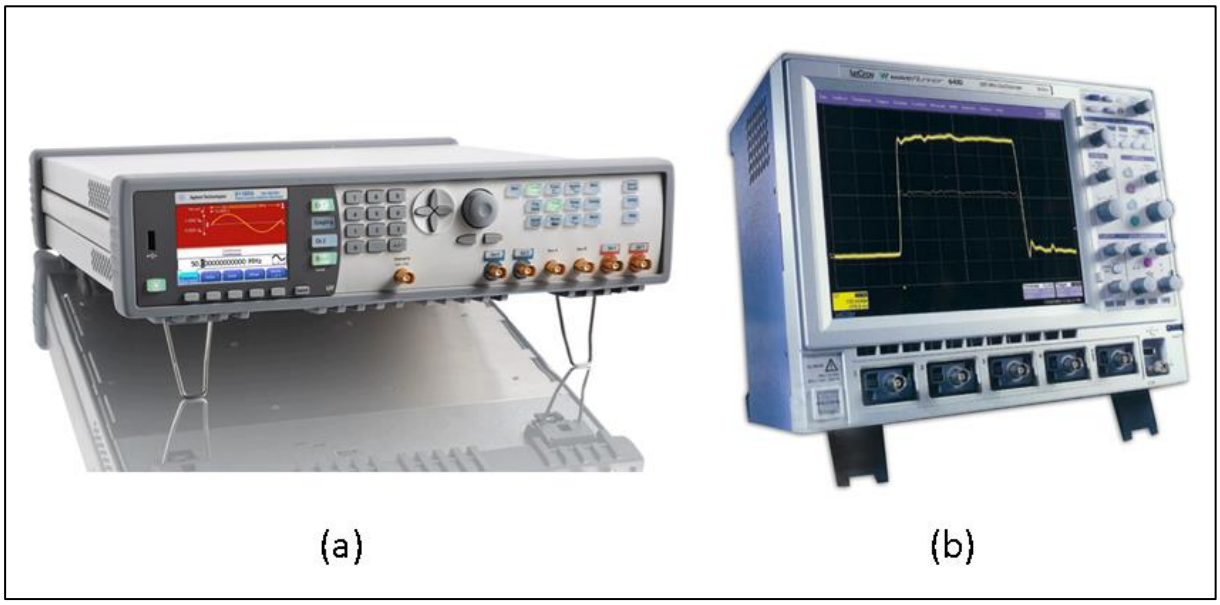


Figure 30 : (a) : générateur d'impulsion Agilent 81150A et (b) : oscilloscope numérique Lecroy Wave Runner 44Xi

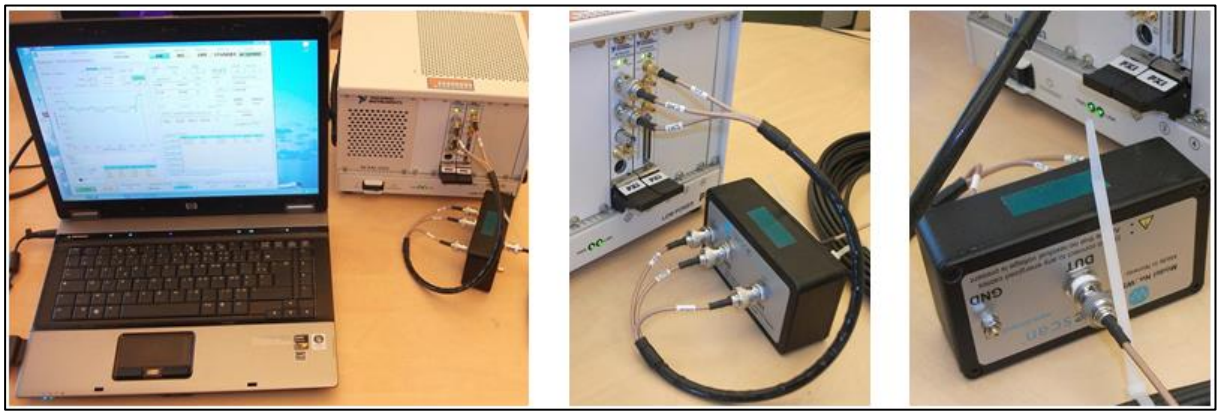


Figure 31 : système LIRA : à gauche : ordinateur et boitier de génération de signaux, modulateur au milieu et à droite

Les conditions de mesures en utilisant le générateur d'impulsion Agilent 81150A et l'oscilloscope sont les suivantes :

- Injection d'impulsion d'amplitude comprise entre 2 et $4V_{eff}$ et de largeur comprise entre 4,1ns (minimum de l'appareil) et 20ns.
- visualisation de la réflexion à l'écran de l'oscilloscope avec détermination des durées pour estimer la vitesse de propagation.

En complément des essais de réflectométrie avec l'Agilent, des essais de prise en main avec le LIRA ont été réalisés.

5.3. Décharges partielles

La mesure de décharges partielles est une technique qui permet notamment de détecter la présence de cavités dans le matériau ou un décollement entre le matériau et les couches qui l'entourent.

Les mesures sont réalisées à l'aide du dispositif mis en place au laboratoire et présenté Figure 32 . La détection des décharges partielles est réalisée avec un détecteur ICM system de Power Diagnostic.

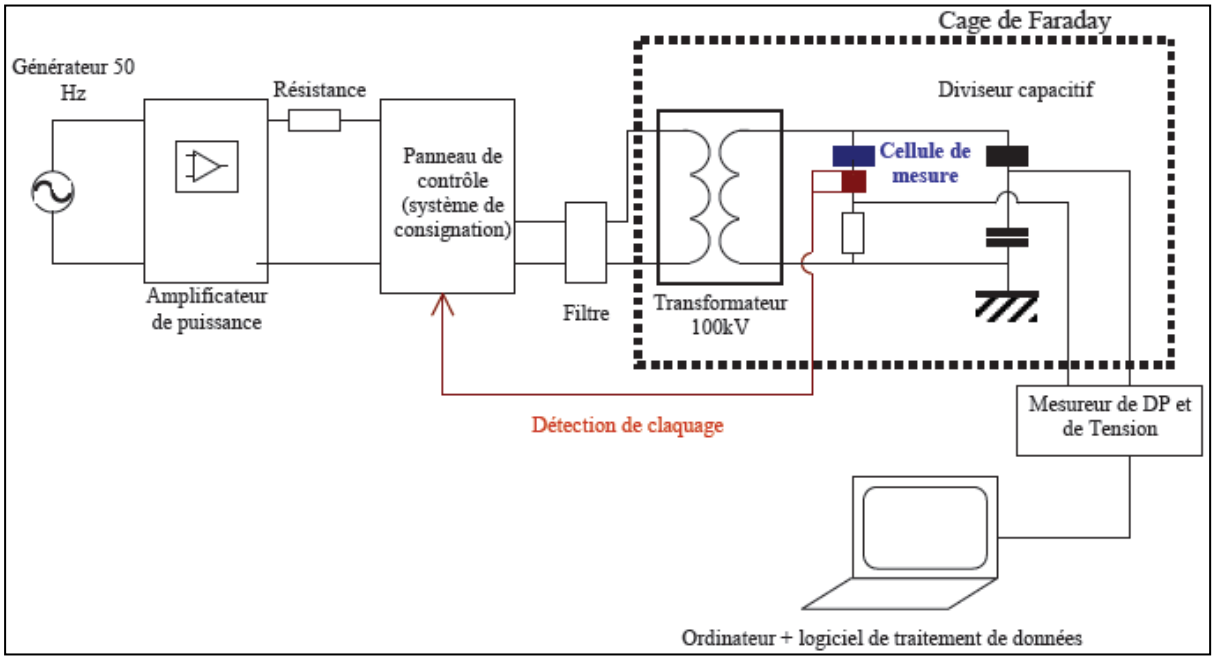


Figure 32 : dispositif de mesure des décharges partielles

Dans notre cas la cellule de mesure est le câble lui-même. Une préparation différente de celle réalisée pour les mesures au Programma IDA200 a dû être mise en place : suppression des électrodes de garde, prolongation des deux côtés du ruban de cuivre du câble par une couche de laque d'argent, recouverte à son extrémité par une bande de pâte à joint en silicone pour parer aux effluves. L'extrémité des câbles est toujours protégée pas les déflecteurs. Une extrémité d'un câble ainsi préparée, sans le déflecteur, est présentée Figure 33.

Figure 33 : extrémité d'un câble préparé pour les mesures de décharges partielles

6. Analyse de la mobilité moléculaire

Deux méthodes d'analyses ont été utilisées pour la caractérisation de la mobilité moléculaire des échantillons. L'étude de la mobilité moléculaire donne des informations sur les phénomènes de relaxation ou de restructuration dans le matériau et conduit ainsi à des informations sur le vieillissement. Ces méthodes sont présentées en annexes :

- Analyse diélectrique (Broadband Dielectric Spectroscopy) : annexe 9 ;
- Analyse mécanique dynamique (DMA) : annexe 8.

7. Vieillissements artificiels

7.1. Etuves de vieillissement

Les températures de vieillissement sont les suivantes : 85°C, 95°C et 105°C. Elles ont été choisies afin de se rapprocher des essais réalisés dans les années 90 par Metzger (85°C et 95°C). Le choix d'une température légèrement plus forte (105°C) a été guidé par le souhait d'accélérer encore les phénomènes « normaux » de vieillissement, sans pour autant impliquer de nouveaux phénomènes inhérents à une température trop élevée pour le PVC. Un vieillissement complémentaire à une température de 115°C a également été réalisé.

Le suivi de vieillissement s'effectue sur des périodes longues (des centaines de jours). Les trois températures de vieillissement, 85°C, 95°C et 105°C, sont donc appliquées dans trois étuves différentes.

Figure 34 : étuves de vieillissement thermique

7.2. Suivi du vieillissement

Le suivi des propriétés électriques des échantillons en vieillissement est réalisé par spectroscopie diélectrique à l'aide du Programma IDA 200.

La mesure consiste en un balayage en fréquences entre 1 mHz et 1 kHz, à 40V. Afin de se placer en condition d'exploitation, les mesures sont réalisées à la température maximale nominale de 70°C. Une mesure complémentaire est également réalisée à 30°C.

Les vieillissements étant faits à des températures supérieures aux températures de mesure, il a été nécessaire de mettre au point un protocole afin de s'assurer de l'équilibre thermique des câbles lors de la caractérisation. Le protocole, déjà présenté au paragraphe 5.a, est donné plus en détail pour un point de suivi du vieillissement :

- l'enceinte de mesure est allumée et réglée à 30°C ;
- au même moment, l'échantillon à caractériser est sorti de son enceinte de vieillissement et laissé à refroidir à température ambiante ;
- après 1h30 de refroidissement, l'échantillon est placé dans l'enceinte de mesure à 30°C ;
- attente pendant 1h pour la mise en température ;
- réalisation de la mesure à 30°C (≈ 1h05) ;
- lorsque la mesure est terminée, l'enceinte de mesure est réglée à 70°C ;
- attente pendant 1h30 pour la mise en température ;
- réalisation de la mesure à 70°C (≈ 1h05) ;
- lorsque la mesure est terminée, l'échantillon est sorti de l'enceinte de mesure et replacé dans son enceinte de vieillissement.

Plusieurs essais et mesures préliminaires ont été réalisés afin de s'assurer que ces temps de stabilisation sont suffisants pour atteindre les températures souhaitées.

Dans le cas des vieillissements artificiels, nous nous intéresserons plus particulièrement aux valeurs du facteur de pertes à 0,1Hz et à 50Hz ainsi qu'à la constante d'isolement (Ki).

Chapitre 3

Résultats des caractérisations physico-chimiques et électriques

1. Caractérisations physico-chimiques et électriques

1.1. Analyses structurales et physico-chimiques

1.1.1. Analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires réalisées au SCA sont récapitulés dans le Tableau 10. La plupart des éléments ont été recherché lors d'analyses élémentaires effectuées sur deux échantillons différents de chaque câbles (notée « 1ère » et « 2ème » dans le tableau). Certains éléments ont également fait l'objet d'une troisième mesure. Ces répétitions de mesures ont pour but de confirmer les valeurs obtenues et de s'affranchir d'une éventuelle valeur particulière en cas de défaut local.

Les différents éléments recherchés sont des constituants :

- de la matrice polymère PVC : carbone, hydrogène, chlore ;
- du ou des plastifiants : carbone, hydrogène ;
- du ou des stabilisants thermiques : carbone, hydrogène, plomb, zinc ;
- des divers autres additifs : anti-feu (antimoine), charges minérale (calcium) etc…, dont la présence pourrait être néfaste à la résistivité (fer, aluminium), ou ayant parfois été utilisés dans certaine formulation (titane, étain et magnésium).

Tableau 10 : résultats des analyses élémentaires (% massique)

		N1			N2		
		1ère	2ème	3ème	1ère	2ème	3ème
carbone	C	43,32	42,83		43,33	42,94	
hydrogène	H	5,74	5,7		5,57	5,67	
chlore	Cl	33,48	32,19		33,24	33,9	
plomb	Pb	4,47	4,38		4,37	4,22	
antimoine	Sb	1,7	2,28	2,14	1,33	2,09	2,3
calcium	Ca	0,34	0,17	0,18	0,13	0,19	0,18
fer	Fe	0,13	280ppm		0,11	270ppm	
zinc	Zn	< 100 ppm	< 100 ppm		< 100 ppm	< 100 ppm	
titane	Ti	< 100 ppm	< 100 ppm		< 100 ppm	< 100 ppm	
étain	Sn	< 100 ppm	< 100 ppm		< 100 ppm	< 100 ppm	
aluminium	Al		1,09	1,06		1,07	1,07
magnésium	Mg		< 100 ppm	110ppm			110ppm

Ces analyses montrent que les taux massiques des différents éléments sont proches dans les deux câbles. On remarque que l'addition des différents taux mesurés pour chaque câble n'atteint pas

100%. Ceci est normal du fait de l'absence de la mesure du taux d'oxygène (non réalisable par le SCA dans notre cas) et du taux de silicium.

D'un point de vu global, les résultats sont en adéquation avec ceux attendu pour un PVC de ce type qui est principalement composé de carbone, d'hydrogène et de chlore (matrice, plastifiants et stabilisant). Cependant quelques remarques sont à relever :

- le taux d'hydrogène et de chlore sont légèrement supérieurs dans le N1 (la dispersion des résultats est cependant à prendre en compte) ;
- le taux de plomb est également légèrement supérieur dans le N1 ;
- le faible taux de calcium tend à indiquer que les charges minérales sont d'un autre type pour N1 et N2.

1.1.2. Spectroscopie et microscopie infrarouge

1.1.2.1. Spectroscopie infrarouge

Des analyses infrarouges sur des coupes d'épaisseur 5 µm ont été réalisées. L'utilisation de coupes fines a été nécessaire pour nous permettre une analyse en transmission (pics IR saturés dans le cas d'échantillons plus épais).

La Figure 35 présente la comparaison d'un spectre de l'échantillon N1 avec un PVC pur de référence :

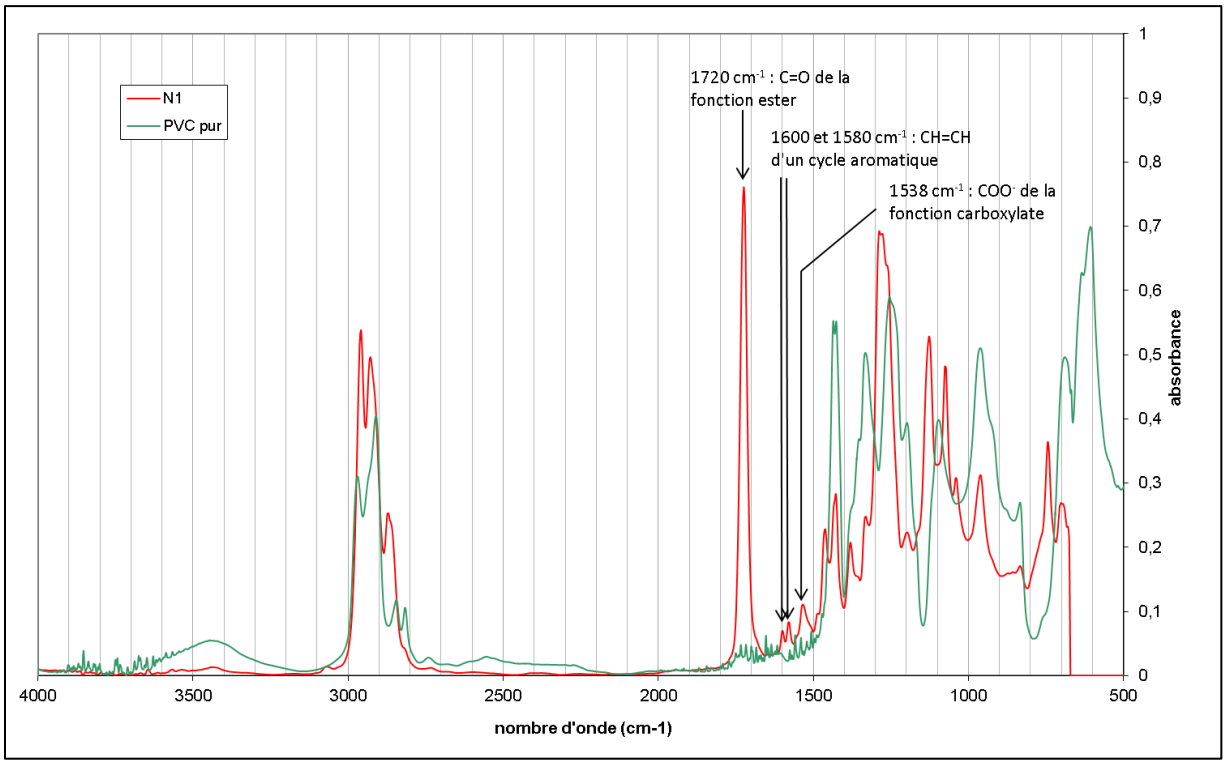


Figure 35 : comparaison des spectres IR en transmission de l'échantillon N1 et d'un PVC pur

Ces spectres donnent plusieurs indications :

- ils permettent de confirmer que notre matériau appartient bien à la famille des PVC.
- ils indiquent qu'il y a bien présence de plastifiant dans l'échantillon N1, grâce à la bande vibrationnelle se trouvant à 1720 cm^{-1}, caractéristique des liaisons C=O des plastifiants de type phtalates (élongation), ainsi que les bandes à 1127 cm^{-1} et 1288cm^{-1} caractéristique des liaisons C-O de l'ester ;
- les bandes à 1580 et 1600 cm^{-1} confirment la présence de plastifiants de type phtalates : vibration des liaisons CH=CH d'un cycle aromatique ;
- ils montrent la présence d'un stabilisant thermique dans l'échantillon N1 grâce à la bande à 1535 cm^{-1} : vibration de la fonction carboxylate COO^- ;

La Figure 36 compare les spectres obtenus pour les échantillons N1 et N2 :

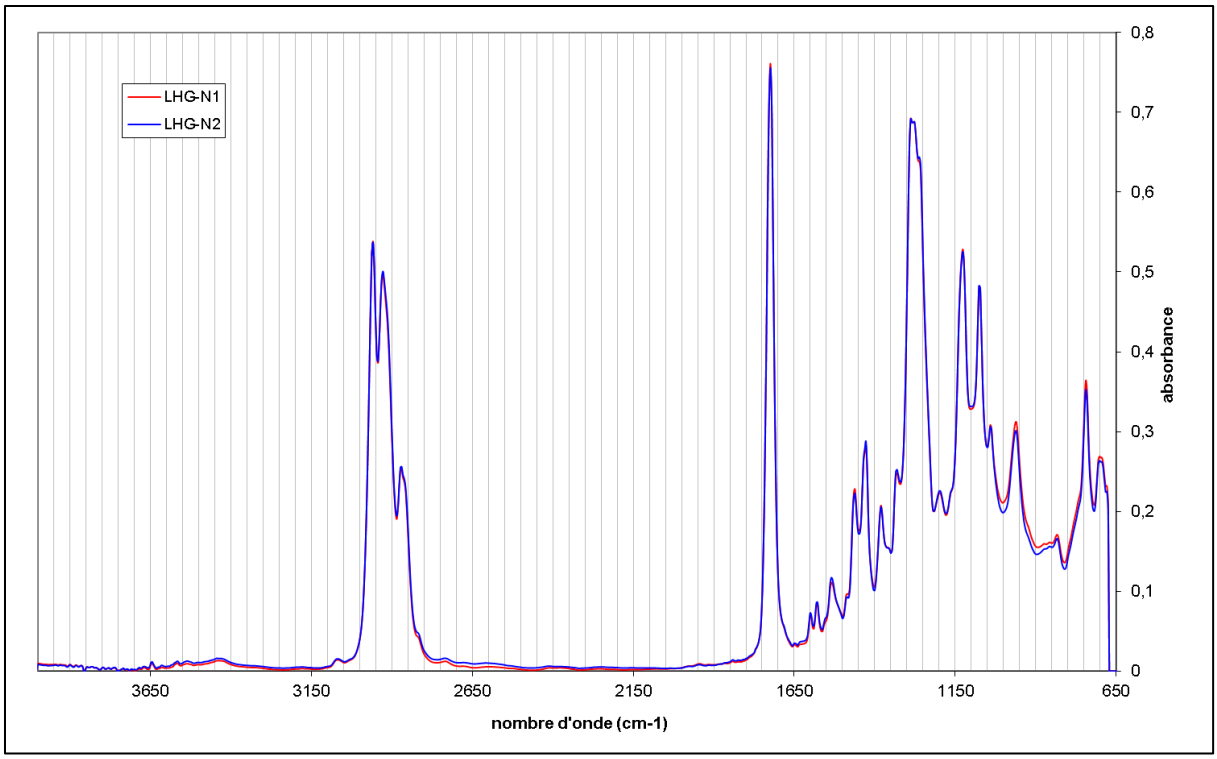


Figure 36 : Comparaison des spectres infrarouges de coupes d'épaisseur 5microns

Ces spectres apportent les informations suivantes :

- la présence de plastifiants dans N2 également (bandes à 1580 cm^{-1}, 1600 cm^{-1} et 1720 cm^{-1});
- N2 contient aussi un stabilisant thermique (bande à 1535 cm^{-1}) ;
- la méthode en transmission étant quantitative, cette comparaison met en évidence que les deux échantillons testés ont des compositions similaires (bandes de même intensité).

La présence du pic à 1535cm^{-1} indique que le PVC contient des stabilisants thermiques mais en aucun cas nous ne pouvons savoir si ces stabilisants ont réagi ou non. En effet ce pic caractéristique correspond à la présence d'un composé carboxylate dans le matériau. Or, la réaction de stabilisation ne modifie pas la présence de cette fonction carboxylate via l'introduction d'acides carboxylique (chapitre 1, §2.3.3). De ce fait, la fonction carboxylate sera toujours présente dans le matériau que le stabilisant ait réagi ou non.

1.1.2.2. Microscopie infrarouge

Le microscope infrarouge nous a permis de réaliser une série de spectre en mode ATR sur une coupe de PVC en partant du bord intérieur (côté âme), jusqu'au milieu de l'isolation. Dans un second temps nous avons commencé du milieu jusqu'au bord extérieur et ce toujours avec le même pas d'espace (125µm).

Les spectres obtenus avec l'échantillon N2 sont représentés sur la Figure 37 et sur la Figure 38 :

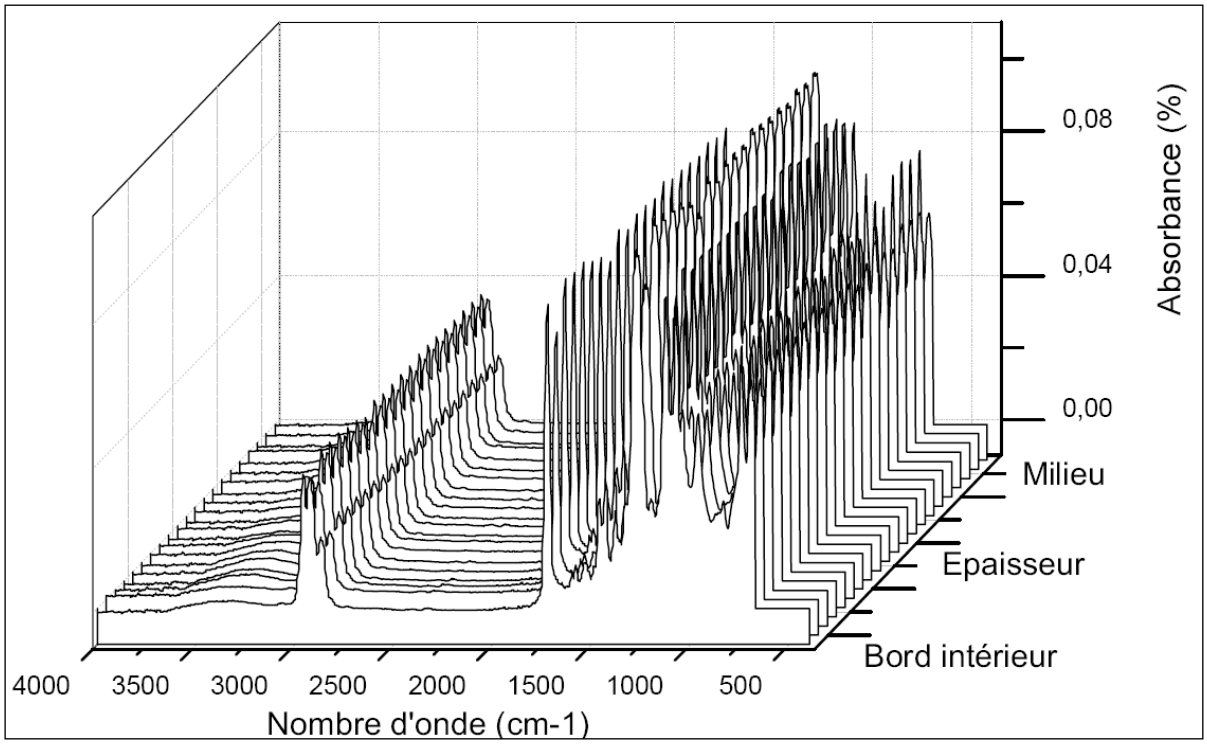


Figure 37 : spectres infrarouges en ATR de N2 suivant l'épaisseur, du bord intérieur vers le milieu

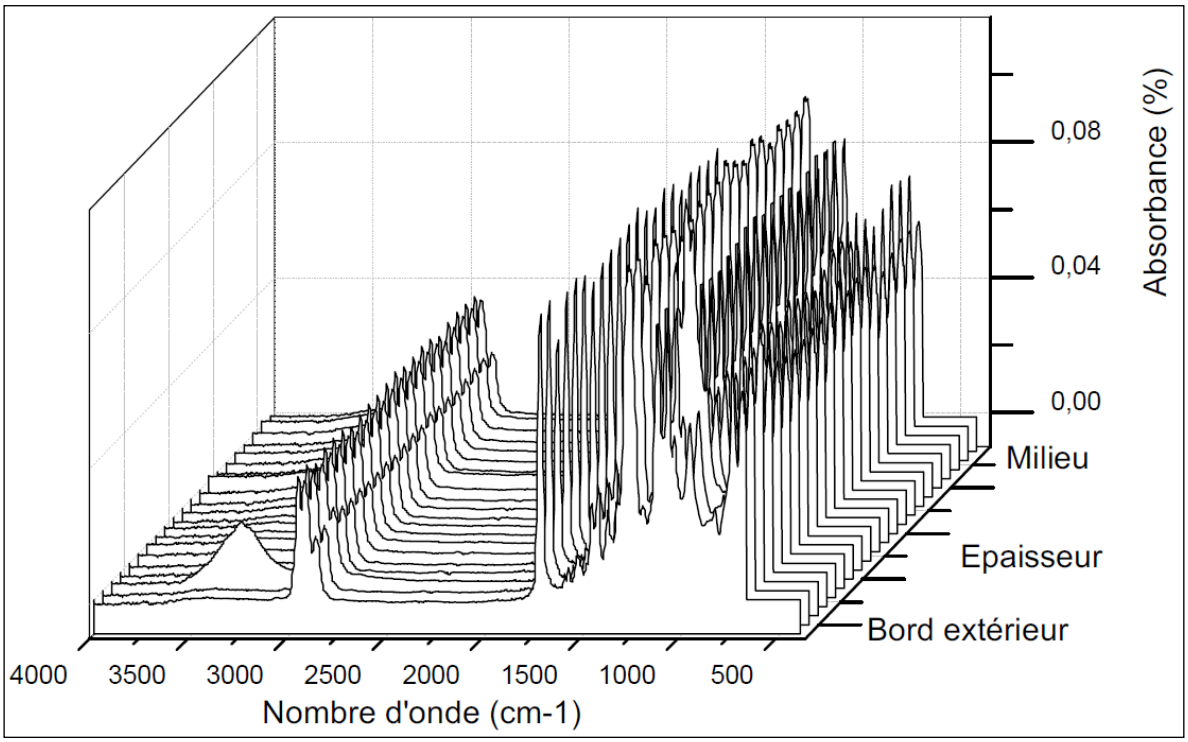


Figure 38 : spectres infrarouges en ATR de N2 suivant l'épaisseur, du bord extérieur vers le milieu

Les Figure 37 et Figure 38 mettent en évidence l'absence de variation de composition du PVC lorsque le matériau est sondé suivant l'épaisseur. En particulier le pic attribué au plastifiant, déjà identifié Figure 35 à 1720cm^{-1}, présente une intensité constante lorsque le matériau est parcouru d'un bord à l'autre.

Le pic apparaissant à 3500 cm^{-1}, Figure 38 bord extérieur, est attribué à une impureté présente à la surface de l'échantillon. C'est probablement du noir de carbone provenant du ruban semi-conducteur transféré lors de la manipulation de l'échantillon. Cela permet de mettre en exergue la sensibilité de cette méthode.

1.1.3. Coulométrie

1.1.3.1. Analyses selon la procédure en vigueur

Les premières mesures de coulométrie ont été menées avant les analyses MEB-EDX et ont été faites suivant la procédure en vigueur chez EDF R&D (chapitre 2, §2.2.2). Les résultats obtenus lors de ces premiers essais sont donnés dans le Tableau 11. Le calcul du taux de consommation des stabilisants est donné en annexe 11.

Tableau 11 : résultats des premiers essais de coulométrie sur les échantillons N1 et N2

		F (nFaraday)	n massique Cl^- (mmol/kg)	moyenne	consommation stabilisant
N1	**essai 1**	6,51	2,69	2,68	1,25%
	essai 2	6,23	2,58		
	essai 3	6,68	2,76		
N2	**essai 1**	7,1	2,87	2,78	1,30%
	essai 2	6,88	2,78		
	essai 3	6,6	2,67		

Les résultats obtenus montrent des valeurs très faibles de concentration en ions chlorures correspondant donc à des valeurs très faibles de consommation de stabilisants thermiques. Ces résultats sont plutôt inattendus par rapport à ceux présentés par Metzger (7). De plus, la distinction entre les échantillons N1 et N2 est inexistante.

1.1.3.2. Analyses sans centrifugation

Suite à ces résultats peu conformes à ce qui était attendu, une deuxième série de mesure a été réalisée en modifiant la procédure en supprimant l'étape de centrifugation. Les résultats de cette série de mesure sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : résultats de la deuxième série de mesure de coulométrie

	n massique Cl^- (mmol/kg)	Écart type	Consommation stabilisant
N1	4,16	0,11	1,94%
N2	4,35	0,24	2,03%

Cette deuxième série de mesure montre que, lorsque l'étape de centrifugation est supprimée, les taux d'ions chlorures mesurés sont supérieurs de 50%. Ils restent cependant faibles et la distinction entre les échantillons N1 et N2 est quasi inexistante.

La différence de 50% observée entre ces deux essais peut s'expliquer par le biais des résultats obtenus en analyse MEB-EDX. En effet, la présence d'agglomérats de $PbCl_2$ a été mise en évidence par cette technique (voir §1.1.5). La centrifugation de la solution, avant la mesure, faisait décanter ces agglomérats possédant un élément lourd (Pb) avec les charges minérales et supprimait de ce fait une source importante d'ions chlorures qui n'étaient alors plus mesurés par la coulométrie.

1.1.3.3. Analyses comparatives des extraits liquide et solide

Afin d'évaluer l'importance du rôle de la centrifugation, une série de mesure a été réalisée où l'on a comparé les taux de Cl^- dans le surnageant et dans le dépôt solide.

Le Tableau 13 résume les résultats obtenus lors de ces essais.

Tableau 13 : résultats de la troisième série de mesure de coulométrie

	Echantillon	n massique Cl^- (mmol/kg)	Ecart type
N1	surnageant	1,68	0,02
	précipité	8,44	0,92
N2	surnageant	1,6	0,03
	précipité	7,44	0,03

Ces résultats montrent l'importance que peut avoir la centrifugation dans la mesure du taux d'ions chlorures dans nos matériaux. En effet les taux de chlorure sont 5 fois plus importants dans les précipités que dans les surnageants. Cela étaye également l'existence de particules solides contenant du $PbCl_2$ donc que celles-ci décantent lorsqu'une centrifugation est faite avant la mesure.

1.1.3.4. Analyses d'échantillons sur-vieillis

Enfin une série de mesure a été réalisée avec des échantillons sur-vieillis 57 jours à 120°C. Ceux-ci présentent un changement de coloration typique de la déshydrochloruration (Figure 39). En parallèle, des nouvelles mesures ont été réalisées sur la même solution que celle utilisée pour l'essai N°2 mais après plusieurs mois afin de vérifier s'il existe un effet dû aux agrégats de $PbCl_2$ (cristallisation supplémentaire qui aurait fait diminuer le taux). Le Tableau 14 présente ces différents résultats.

Tableau 14 : résultats obtenus lors de la quatrième série de mesure de coulométrie

	Echantillon	$[Cl^-]$ moyenne (mmol/kg)	Ecart type
N1	juin-12	4,16	0,11
	oct-12	4,06	0,14
	(120°C pendant 57 jours)	117,54	2,04
N2	juin-12	4,35	0,24
	oct-12	4,3	0,04
	(120°C pendant 57 jours)	113,93	1,07

Ces analyses confirment que la déshydrochloruration se produit effectivement dans les matériaux lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de température et que la coulométrie est une technique adéquate pour évaluer le taux d'ions chlorures présent dans le matériau. Il n'y a, à priori, pas d'incidence liée au stockage des matériaux (pas d'évolution du taux après 5 mois). Il est difficile de différencier les échantillons N1 et N2 et donc de relier la différence de résistance d'isolement à une déshydrochloruration dissemblable.

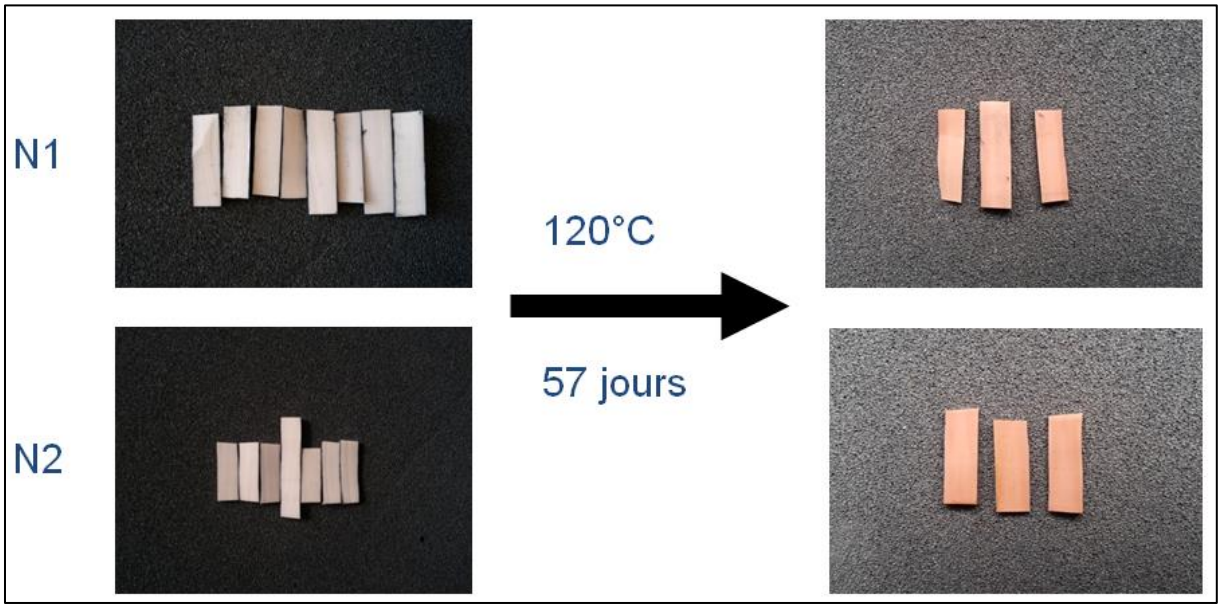


Figure 39 : changement de coloration d'échantillon N1 et N2 après 57 jours à 120°C

1.1.3.5. Coulométrie : conclusions et perspectives

Les mesures de coulométrie n'ont pas permis de valider de façon formelle un vieillissement par déshydrochloruration. Néanmoins, suite aux analyses successives, une forte présomption d'une sous-estimation des taux de chlorures dans les matériaux émerge liée à la présence d'agglomérats de $PbCl_2$. Ces derniers ne sont en effet pas solubilisés Lors de la mise en solution du PVC dans le THF, et il est fort probable que la mesure de coulométrie ne permette pas de doser leurs constituants. La mesure réalisée serait alors limitée à la réaction des ions chlorures présents en surface tandis que ceux restant à l'intérieur des agglomérats ne seraient pas mesurés. Cette hypothèse est étayée par le fait que, lorsque la mesure est réalisée sur le précipité, celle-ci doit être faite sur une durée plus longue. En effet, la mesure après 15 minutes n'est toujours pas stabilisée alors que quelques minutes suffisent pour obtenir une mesure stable sur les échantillons sur-vieillis.

1.1.4. Chromatographies liquide (HPLC) et d'exclusion stérique (SEC)

1.1.4.1. Identification des plastifiants par HPLC

La chromatographie d'exclusion stérique a tout d'abord été utilisée afin de pouvoir identifier la nature exacte des plastifiants utilisés dans la formulation des câbles étudiés.

A cette fin, l'identification du ou des plastifiants se fait en deux temps : après dissolution du PVC dans le THF, une première chromatographie est réalisée nous donnant un pic correspondant au plastifiant. Par la suite on réalise des chromatographies avec différents plastifiants qui nous permettent d'obtenir des temps d'élutions définis. Par comparaison, on peut alors identifier quel plastifiant est

contenu dans le matériau injecté. Ces analyses ont été réalisées au sein du laboratoire PIMM de l'ENSAM Paristech.

La spectroscopie infrarouge ayant permis de déterminer que les plastifiants sont des phtalates, la chromatographie en phase gazeuse permet maintenant de préciser de quel type de phtalate il s'agit pour chacun des produits étudiés.

La Figure 40 présente les résultats obtenus avec un échantillon N2 et un échantillon C10 ainsi que les plastifiants présentant des temps d'élutions similaires.

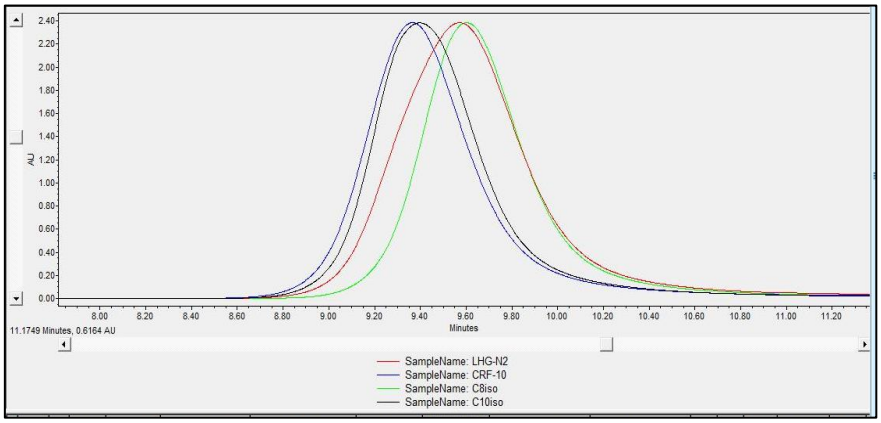


Figure 40 : chromatographies des échantillons N2, C10 et des plastifiants correspondants

Nous avons réalisé une approche semblable avec des échantillons N1 et C9.

Dans le cas des câbles N1 et N2 nous avons identifié des phtalates avec une chaîne aliphatique de type C8 iso. Le plastifiant est donc le diisooctyl phtalate :

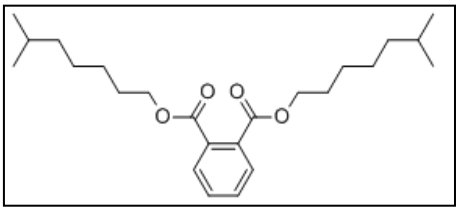


Figure 41 : diisooctyl phtalate, plastifiant du PVC des câbles N1 et N2

Dans le cas des câbles C9 et C10, les phtalates identifiés présentent une chaîne aliphatique légèrement plus longue : C10 iso. Le plastifiant est le diisodecyl phtalate.

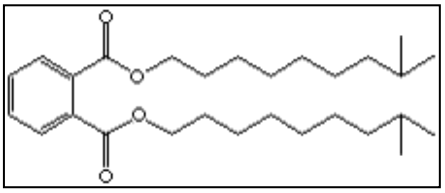


Figure 42 : diisodecyl phtalate, plastifiant du PVC des câbles C9 et C10

1.1.4.2. *Mesures de masses molaires (SEC)*

La chromatographie d'exclusion stérique a permis d'accéder à la mesure des masses molaires des échantillons disponibles.

Une première série de mesures a été réalisée sur les échantillons N1 et N2 après dissolution dans du THF puis filtration avant injection.

Les Figure 43 et Figure 44 montrent les réponses des différents détecteurs en fonction du volume de rétention.

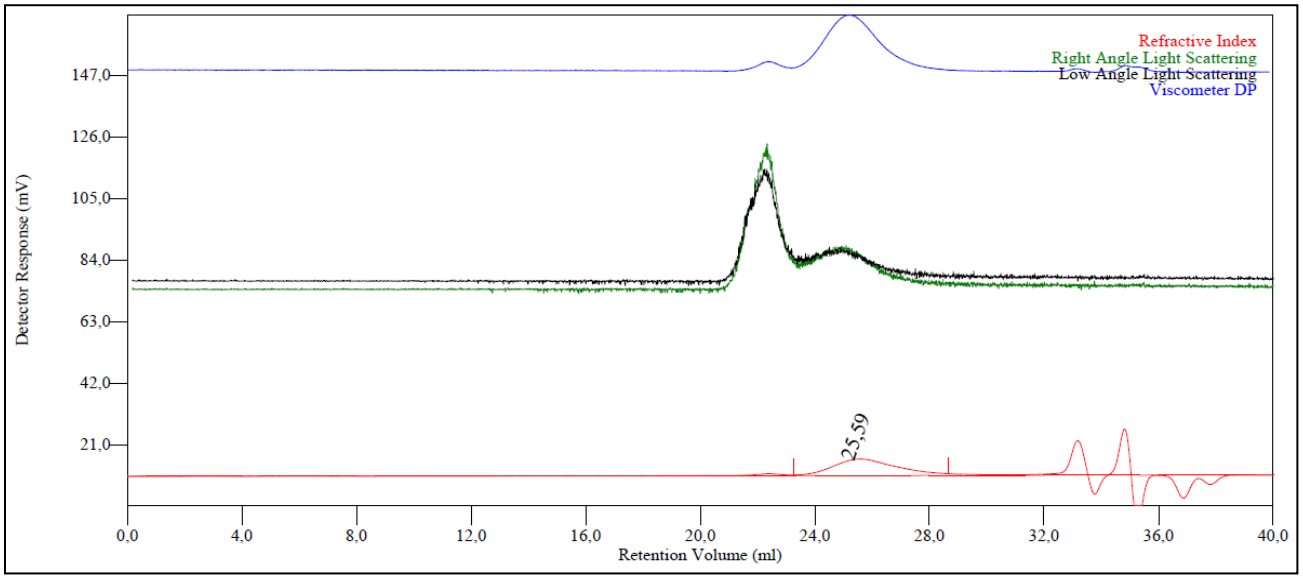


Figure 43 : chromatographe d'exclusion stérique, essai 1, échantillon N1

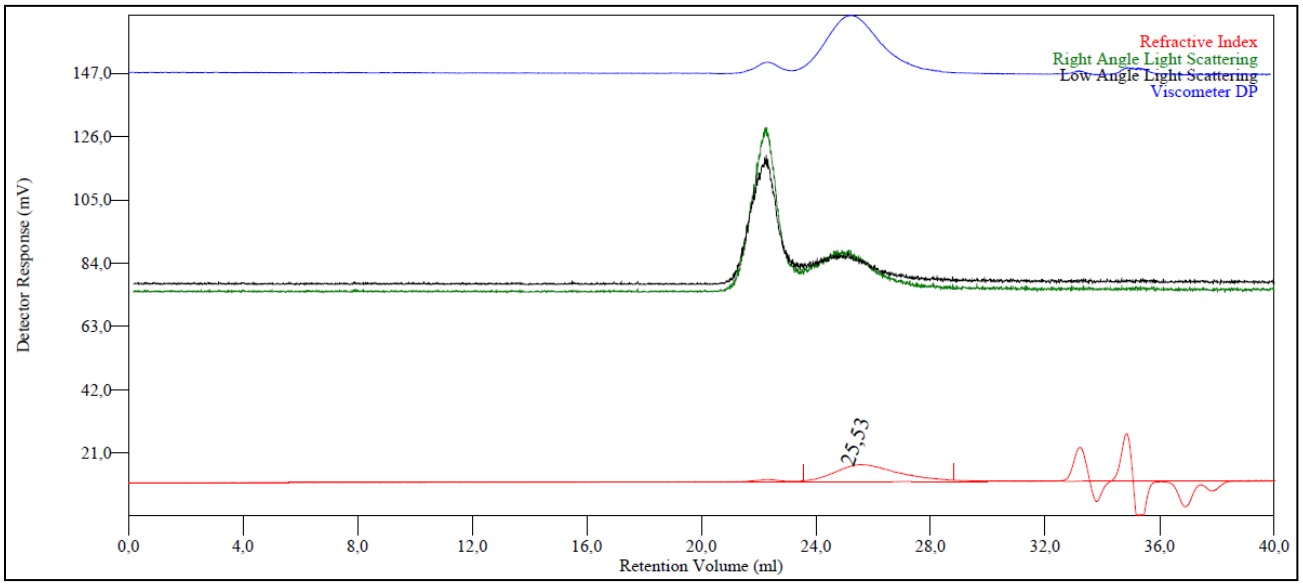


Figure 44 : chromatographe d'exclusion stérique, essai 1, échantillon N2

Les différentes réponses des détecteurs montrent un premier pic de détection avant celui utilisé pour déterminer les masses molaires.

Les masses molaires moyennes en nombre et en masse (en équivalent PS) obtenues par ces analyses sont données dans le Tableau 15.

Tableau 15 : masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en masse (Mw) obtenues, essai 1

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
N1	69 624	107 922	1,550
N2	58 124	90 544	1,558

Une seconde série de mesure a été menée pour essayer de décaler le pic de détection dû aux réponses des détecteurs. L'échantillon injecté provient d'une solution préalablement centrifugée avant filtration, ceci afin d'éliminer le plus possible les charges présentes ainsi que d'éventuels amas pouvant perturber la mesure. Les Figure 45 et Figure 46 présentent les résultats de cette seconde série de mesure.

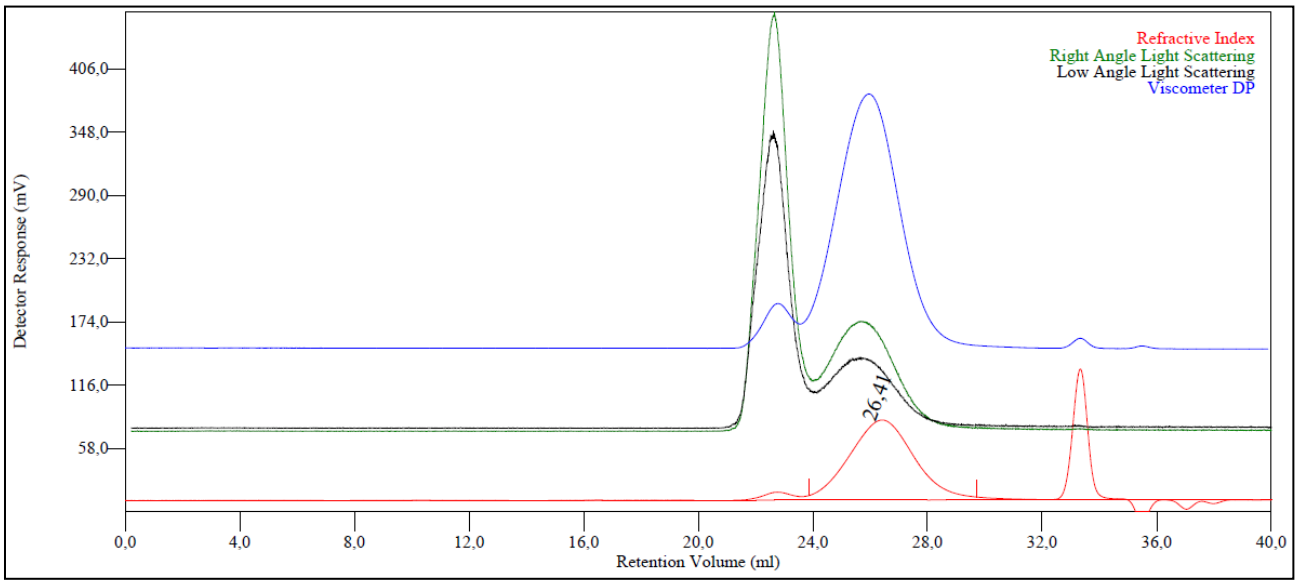


Figure 45 : chromatographe d'exclusion stérique, essai 2, échantillon N1

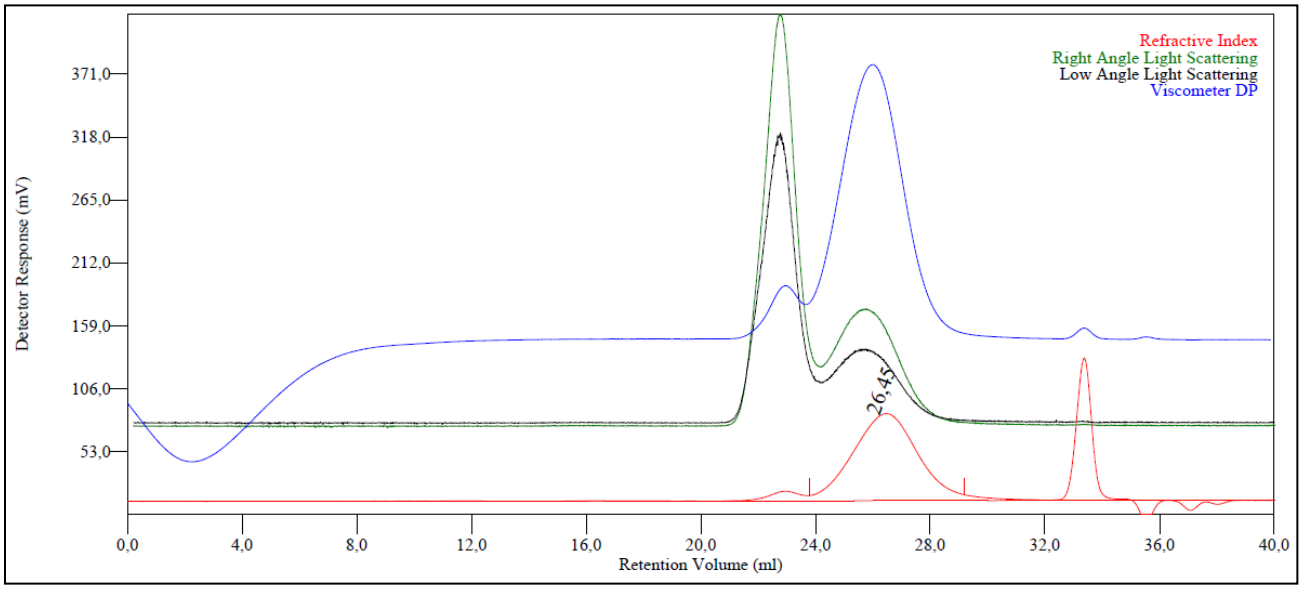


Figure 46 : chromatographe d'exclusion stérique, essai 2, échantillon N2

Malgré le passage par l'étape supplémentaire de centrifugation, un premier pic de détection est toujours présent lors de ce second essai.

Les masses molaires moyennes en nombre et en masse (en équivalent PS) obtenues par cette mesure sont données dans le Tableau 16.

Tableau 16 : masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en masse (Mw) obtenues, essai 2

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
N1	76 219	110 029	1,444
N2	70 177	103 875	1,480

1.1.5. MEB-EDX

Cette technique permet non seulement l'observation de la surface du matériau mais également de réaliser une micro-analyse élémentaire.

La Figure 47 présente les images obtenues lors de l'observation des échantillons N1 et N2.

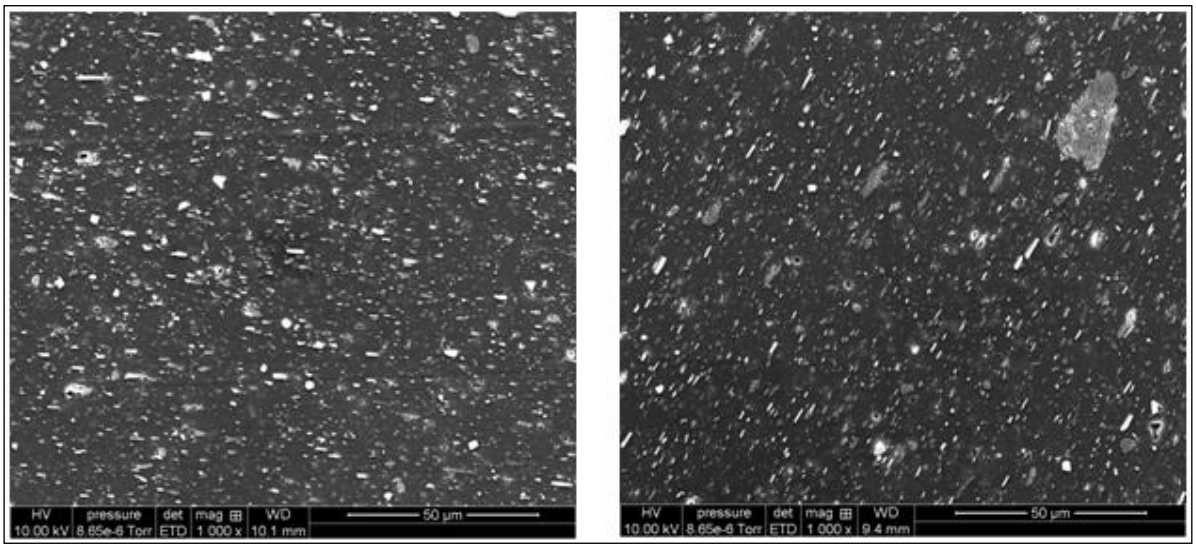


Figure 47 : image MEB obtenue sur des coupes des échantillons N1 (à gauche) et N2 (à droite)

La Figure 47 montre une très forte hétérogénéité avec la présence de nombreuses particules réparties dans le matériau.

Ces photos, au même titre que celles des Figure 50 et Figure 54, font apparaître en particulier parmi ces particules :

- d'une part, des bâtonnets ayant des longueurs de quelques microns (typiquement 1 à 5 µm) et des diamètres moyens 3 à 4 fois plus petits que leurs longueurs. Ces bâtonnets apparaissent en blanc sur ces photos ;

- d'autre part, des formes grisâtres, irrégulières, à l'aspect rugueux, dont la plus grande dimension peut atteindre plusieurs dizaines de microns. Il s'agit très probablement de charges minérales.

L'analyse par EDX permet d'accéder à la composition globale de l'échantillon observé. Les spectres obtenus pour les échantillons N1 et N2 sont donnés Figure 48 et Figure 49 respectivement.

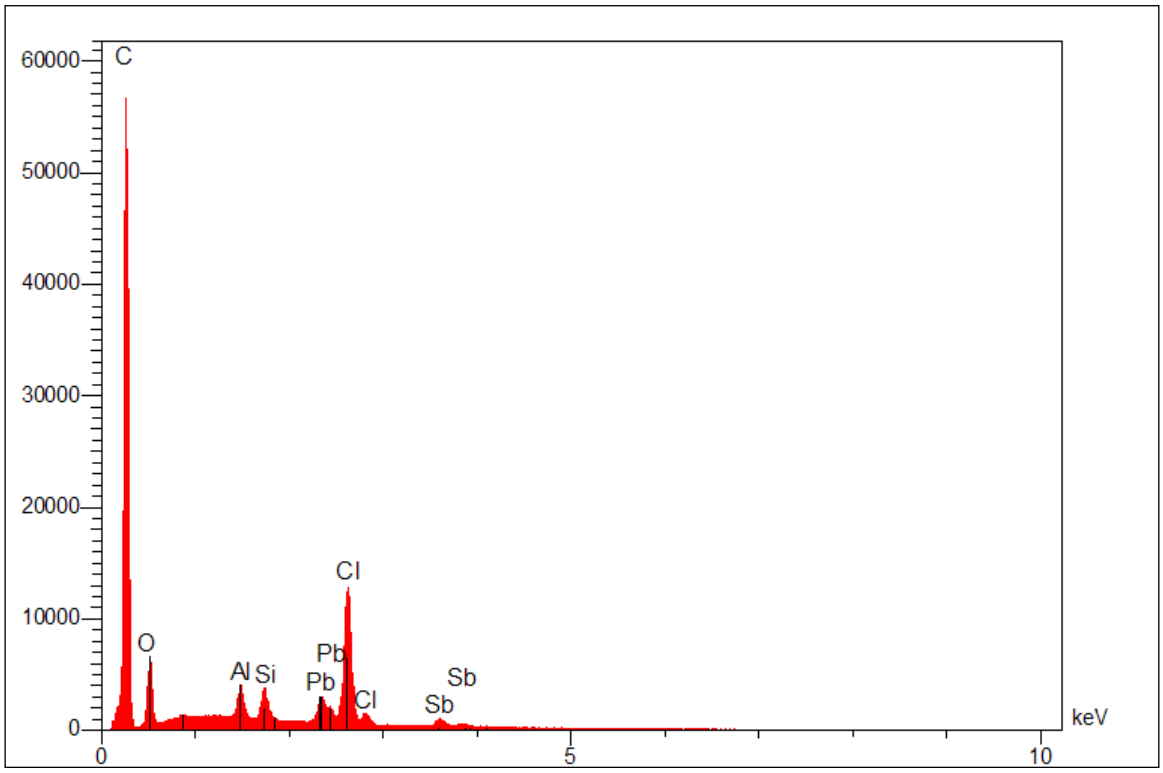


Figure 48 : spectre EDX obtenu après analyse de l'échantillon N1

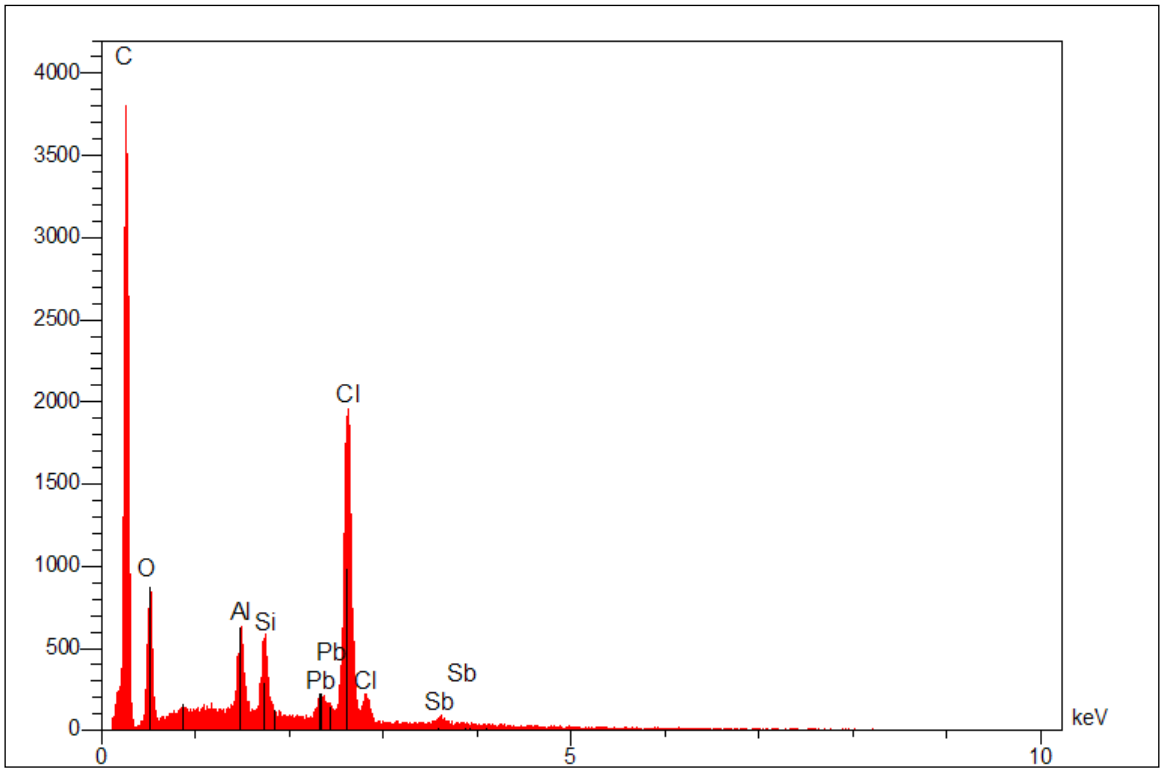


Figure 49 : spectre EDX obtenu après analyse de l'échantillon N2

Les Figure 48 et Figure 49 montrent la présence des mêmes éléments dans les deux échantillons de matériau. Ces spectres sont qualitatifs et nécessiteraient un traitement non réalisable avec l'appareil utilisé pour devenir quantitatif.

Pour aller plus en avant dans l'exploitation de cette méthode, il est possible de réaliser des analyses EDX plus localisées en sélectionnant des points précis à analyser afin de déterminer leur composition. Cela permet d'accéder directement à des informations sur la nature des particules observées.

La Figure 50 présente une image MEB réalisée sur un échantillon N1 indiquant les différents points ciblés pour la microanalyse par EDX numérotés de 1 à 6.

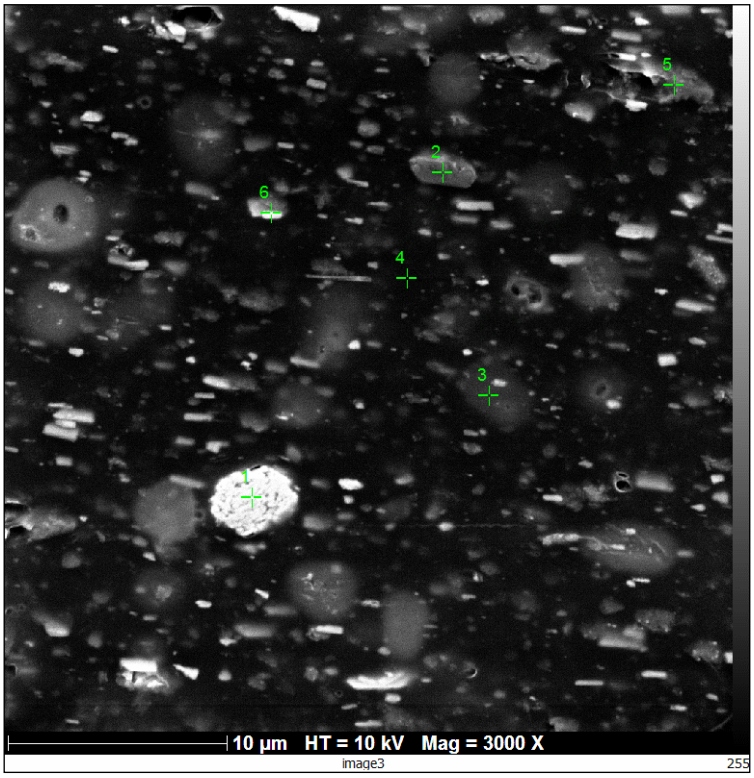


Figure 50 : image MEB de l'échantillon N1 avec la numérotation des points ciblés pour l'analyse EDX

La zone 1 apparaît comme un agglomérat des bâtonnets déjà observés et plus précisément comme un assemblage de bâtonnets disposés parallèlement les uns aux autres.

La Figure 51 indique que ces bâtonnets apparaissant d'une couleur blanche sur les images MEB, sont principalement constitués de plomb (Pb) et de chlore (Cl). On peut raisonnablement estimer que ces agglomérats sont le résultat de la réaction de stabilisation de la déshydrochloruration, réaction donnant lieu à la formation de $PbCl_2$. La présence de telles particules permettrait d'expliquer les résultats inattendus des mesures de coulométrie présentés dans le paragraphe 1.1.3.

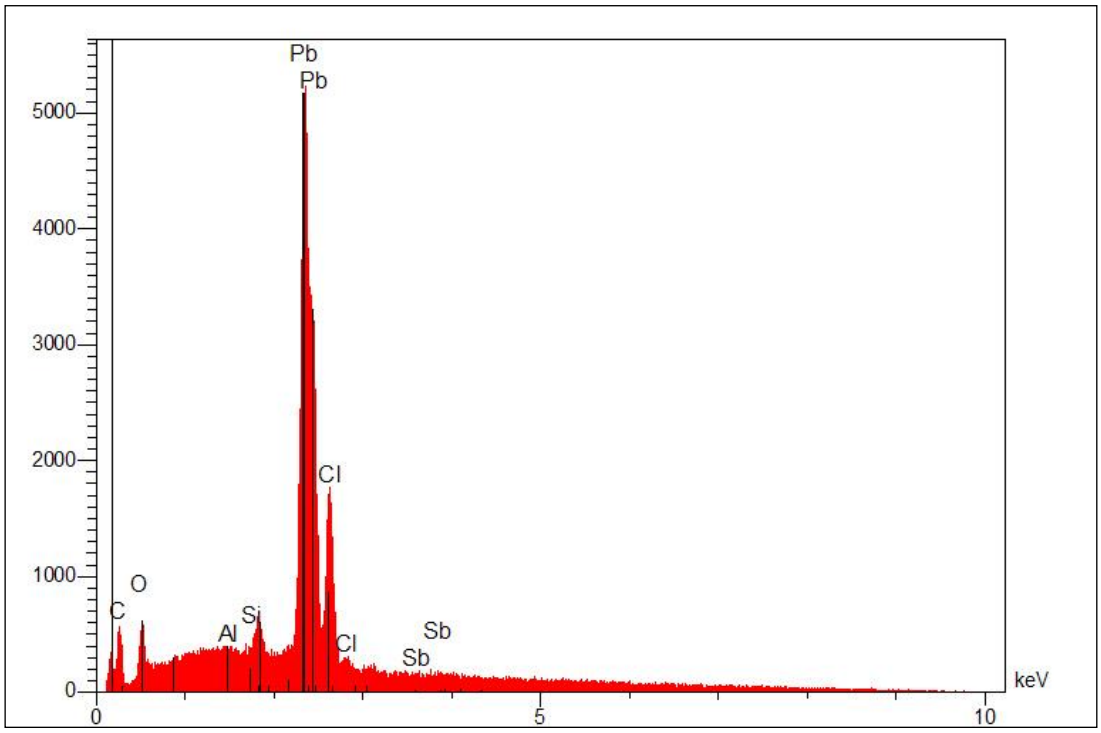


Figure 51 : spectre EDX correspondant au point n°1 de la Figure 50

La Figure 52 nous montre que la cible n°4, prise dans la masse uniforme noire de la Figure 50, correspond à la matrice polymère PVC du matériau : à cet emplacement, la composition est principalement du carbone et du chlore en accord avec l'unité monomère –(CH_2-CHCl)– du PVC (l'hydrogène n'apparait pas dans les spectres EDX).

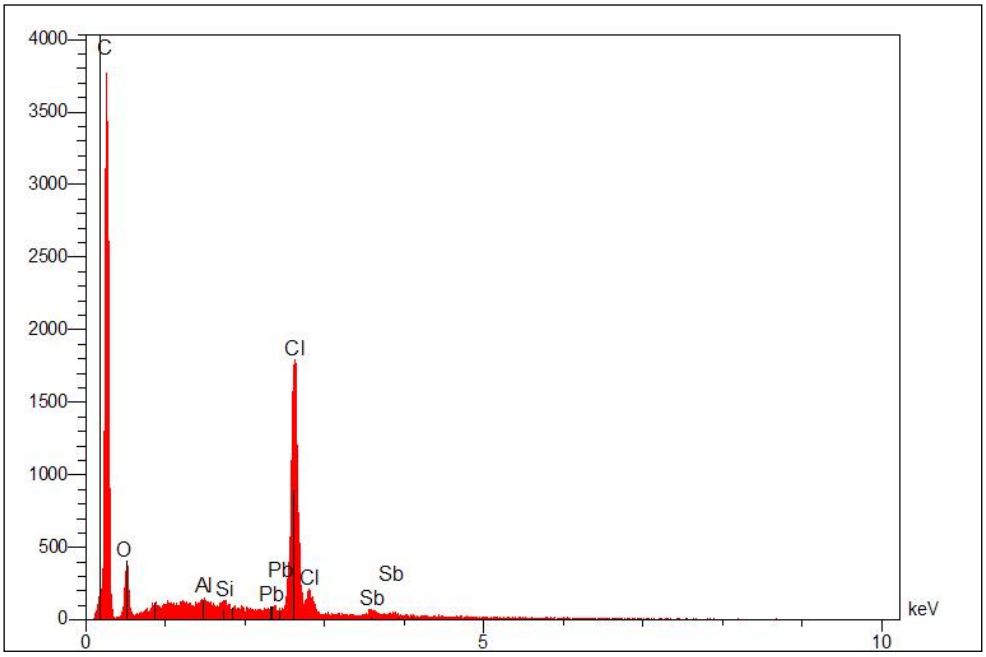


Figure 52 : spectre EDX correspondant au point n°4 de la Figure 50

La Figure 53 présente les quatre spectres correspondant aux quatre derniers points de la Figure 50.

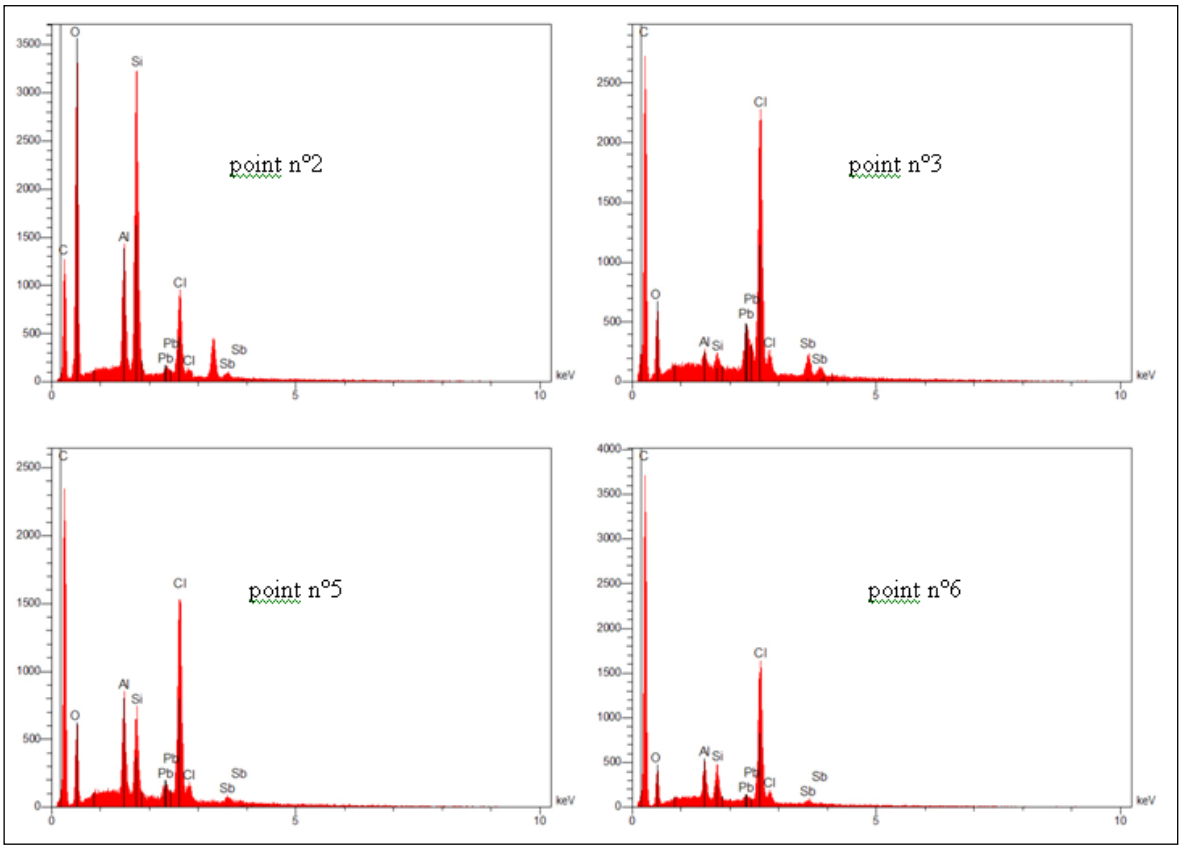


Figure 53 : spectres EDX des points 2, 3, 5 et 6 de la Figure 50

L'information principale tirée de la Figure 53 est la composition des charges minérales utilisées dans la formulation du PVC étudié. Comme le montre l'analyse du point 2, ces charges sont constituées en grande partie de silicium, mais aussi d'aluminium.

La même démarche a été menée sur un échantillon N2 et la Figure 54 présente les différents points ciblés pour la microanalyse.

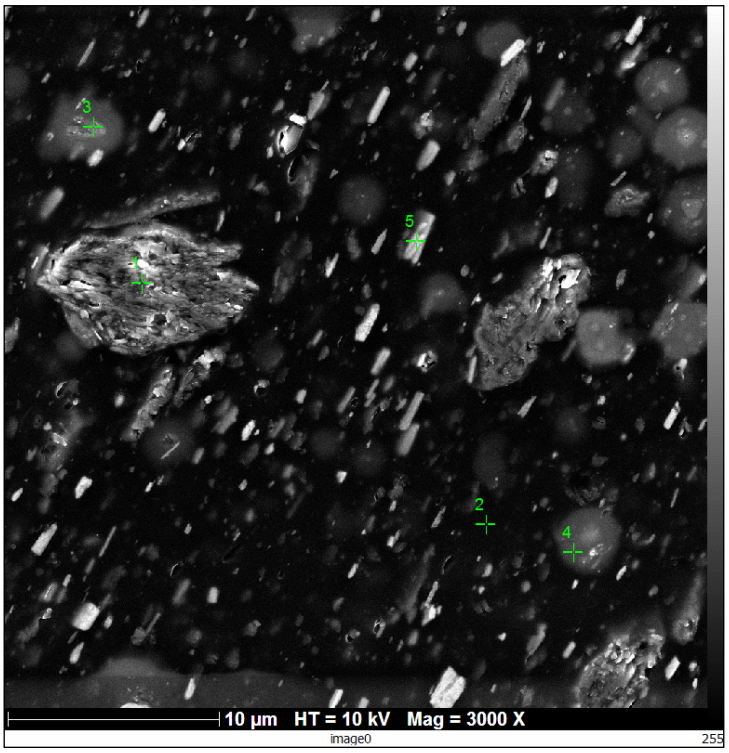


Figure 54 : image MEB de l'échantillon N2 avec la numérotation des points ciblés pour l'analyse EDX

Les résultats des analyses EDX effectuées sur les points ciblés confirment les observations faites après analyse de l'échantillon N1.

Le spectre EDX correspondant au point n°5 est donné Figure 55. Il confirme la concentration en plomb et en chlore dans les bâtonnets observés également pour ce matériau.

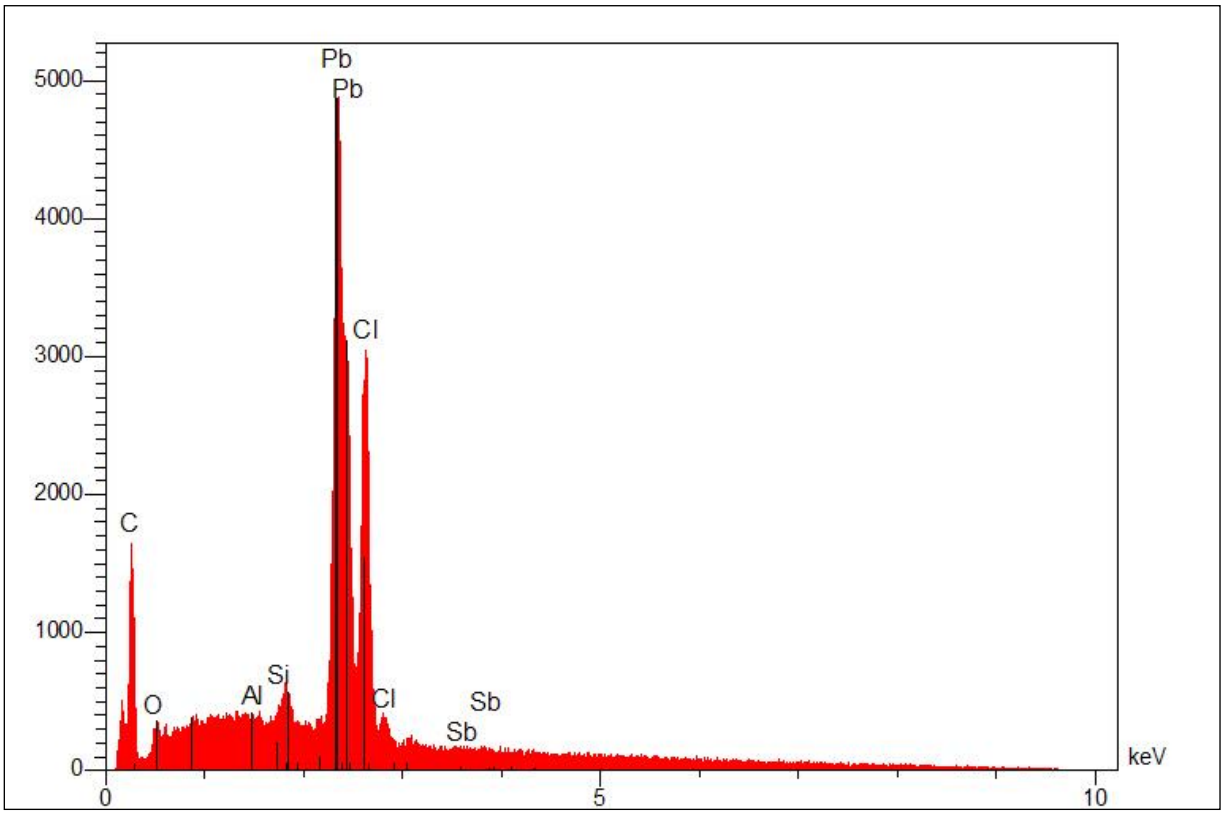


Figure 55 : spectre EDX correspondant au point n°5 de la Figure 19

La Figure 56 présente les quatre spectres correspondant aux cibles 1,2,3 et 4 de la Figure 54.

L'analyse du point 1 met en évidence la forte proportion d'aluminium contenue dans certaines charges. Il pourrait s'agir de diverses formes de silicates d'aluminium, de la famille du kaolin, dont l'utilisation dans les câbles PVC est connue en tant que charge.

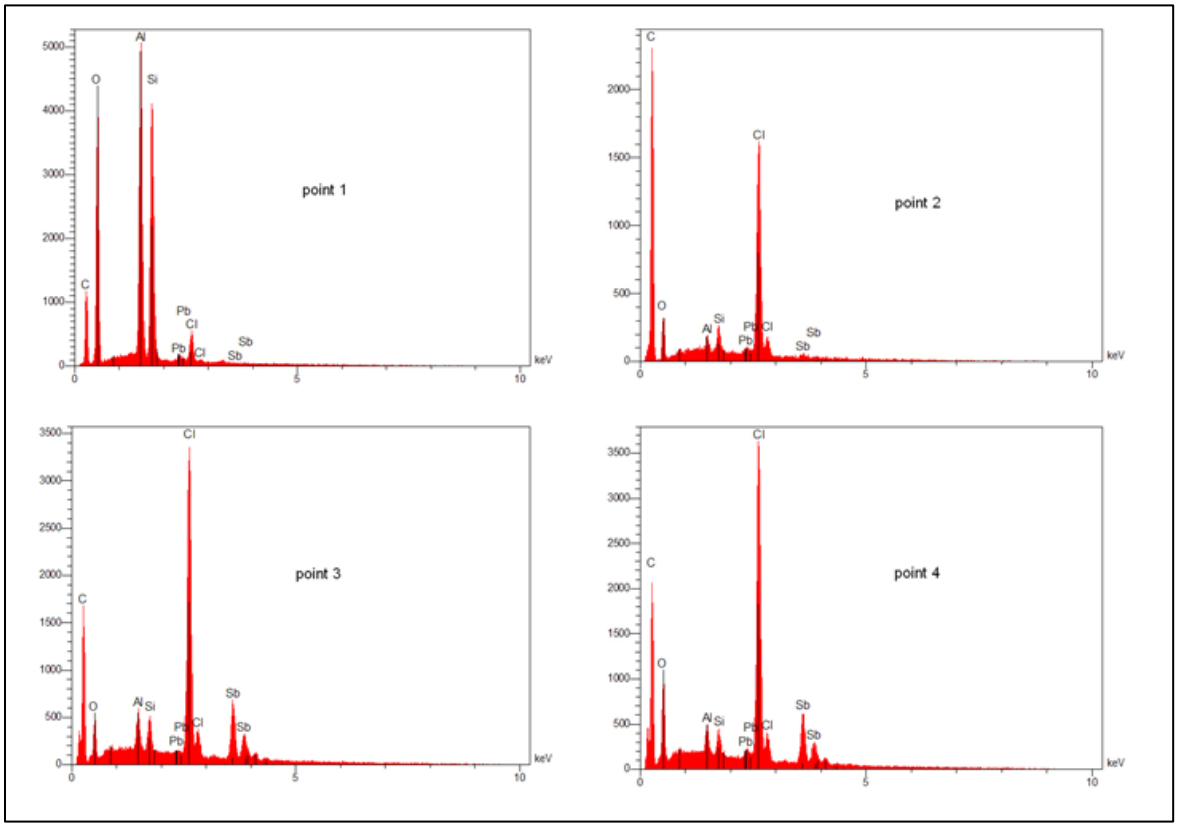


Figure 56 : spectres EDX des points 1, 2, 3 et 4 de la Figure 19

L'analyse MEB-EDX a donc permis d'établir la présence d'agrégats concentrés en plomb et en chlore dans les deux matériaux. Il convient cependant de préciser que cette méthode ne nous permet pas d'affirmer que ces agrégats soient du $PbCl_2$, même si la probabilité est très forte. Afin de valider cette assertion, des analyses de diffraction des rayons X vont être réalisées afin de déterminer s'il y a bien une structure cristalline correspondant à celle du $PbCl_2$.

Si la microanalyse EDX permet quasiment de conclure sur la présence de $PbCl_2$ résultant de la déshydrochloruration dans nos matériaux, elle n'autorise pas d'évaluations quantitatives et de ce fait la comparaison entre les deux matériaux.

1.1.6. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon de l'université Claude Bernard Lyon 1.

L'utilisation de cette technique a été envisagée pour confirmer que les amas observés soient bien du chlorure de plomb $PbCl_2$ sous forme cristalline. L'observation en diffraction des RX d'une structure cristalline identique à celle du $PbCl_2$ serait alors « la signature » de la présence de tels cristaux dans notre matériau.

Le résultat de l'analyse réalisée sur un échantillon N1 préparé comme décrit en annexe 3, est présenté Figure 57.

PVC N1

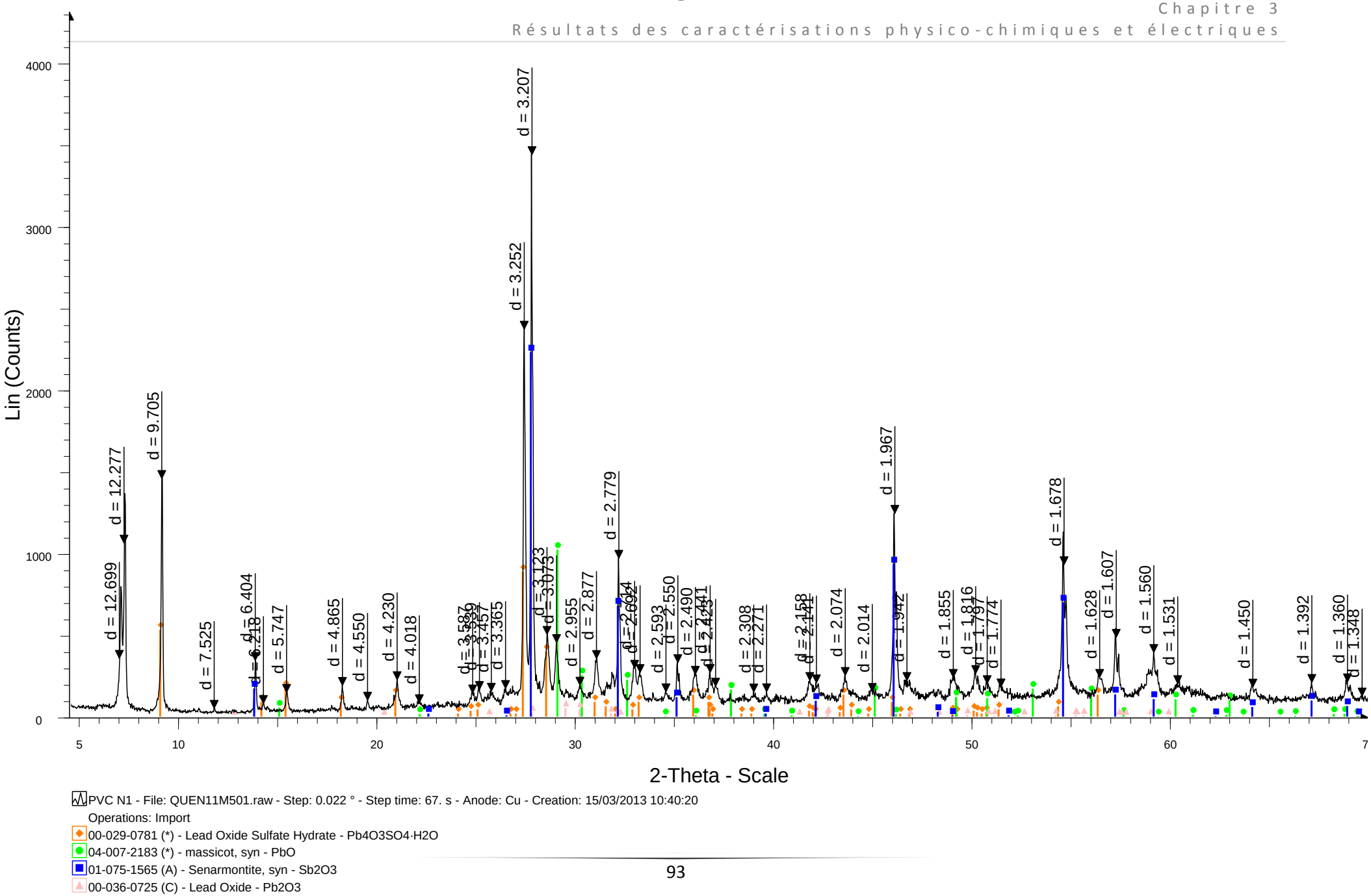


Figure 57 : résultats de diffraction des rayons X – échantillon N2

Cette analyse ne permet pas de mettre en évidence la présence de $PbCl_2$ sous forme cristalline. Deux raisons peuvent expliquer ce résultat :

- Les agglomérats observés sont en trop petite quantité par rapport aux autres constituants (charges minérales…) et n'apparaissent donc pas ;
- Les agglomérats observés ne sont pas cristallins.

1.1.7. Spectroscopie ultraviolet

L'utilisation de la spectroscopie UV a pour but de mettre en évidence la présence de doubles liaisons conjuguées dans les chaînes polymères des PVC étudiés. En effet, outre la création de produits de stabilisation tels que le $PbCl_2$, le vieillissement par déshydrochloruration conduit à l'apparition de doubles liaisons conjuguées (chapitre 1, §5.2).

Al-Dossary et al. (37) proposent une relation permettant de déterminer la position des fréquences d'absorption en fonction du nombre de doubles liaisons conjuguées :

$$\lambda_{exc} = 700 - 537{,}7.e^{-0{,}0768n}$$

Avec : λ_{exc} = longueur d'onde d'absorption (nm) ;
n = nombre de doubles liaisons conjuguées.

On peut donc, à partir de cette équation, déterminer la position théorique des bandes d'absorption en fonction du nombre de conjugaisons :

n	λexc (nm)
1	202,05
2	238,86
3	272,95
4	304,52
5	333,76
6	360,83

- **Spectroscopie UV sur solides**

Les premiers essais de spectroscopie UV ont été réalisés sur des coupes microtomiques d'épaisseurs comprise entre 7 et 8 µm, en transmission. La Figure 58 présente les résultats obtenus sur trois échantillons de N1 et trois échantillons de N2.

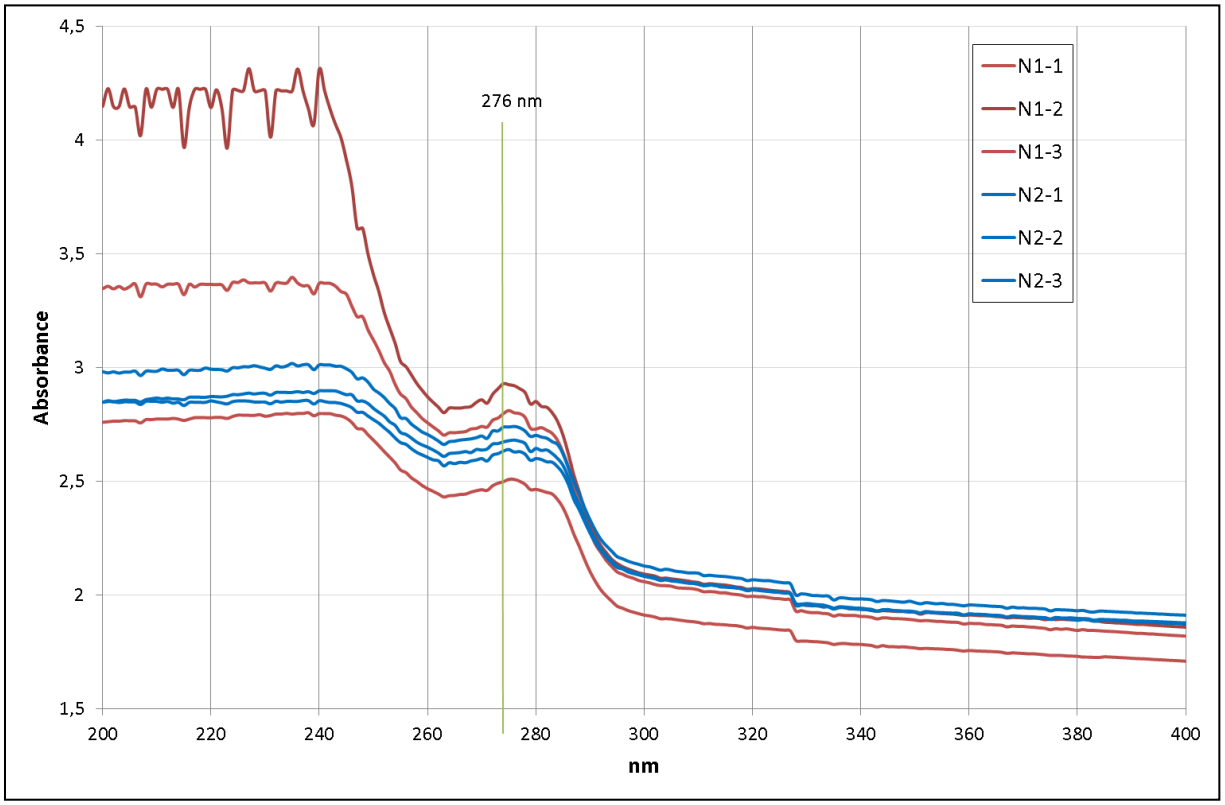


Figure 58 : spectroscopie UV en transmission sur coupe de PVC

Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure formellement à la présence de doubles liaisons conjuguées. Les échantillons sont en effet encore trop épais pour donner un signal exploitables, notamment aux faibles longueurs d'onde où celui-ci est saturé. Il apparait tout de même une très large bande d'absorption, aux alentours de 276 nm, pouvant être due à des séquences de doubles liaisons conjuguées de longueur n = 3. La comparaison des échantillons N1 et N2 entre eux ne peut être entreprise du fait d'une absorption importante ne favorisant pas une exploitation objectives.

- **Spectroscopie UV sur liquide**

Par la suite les essais de spectroscopie UV ont été menés sur des d'échantillons liquides. Dans un premier temps la répétabilité de la mesure a été testée à partir d'un échantillon N1. Le niveau initial de dilution (12,5 g/L) n'étant pas assez important (saturation du signal), nous avons augmenté celui-ci jusqu'à 2,5 g/L. Les spectres obtenus présentent une bonne reproductibilité comme le montre la figure Figure 59.

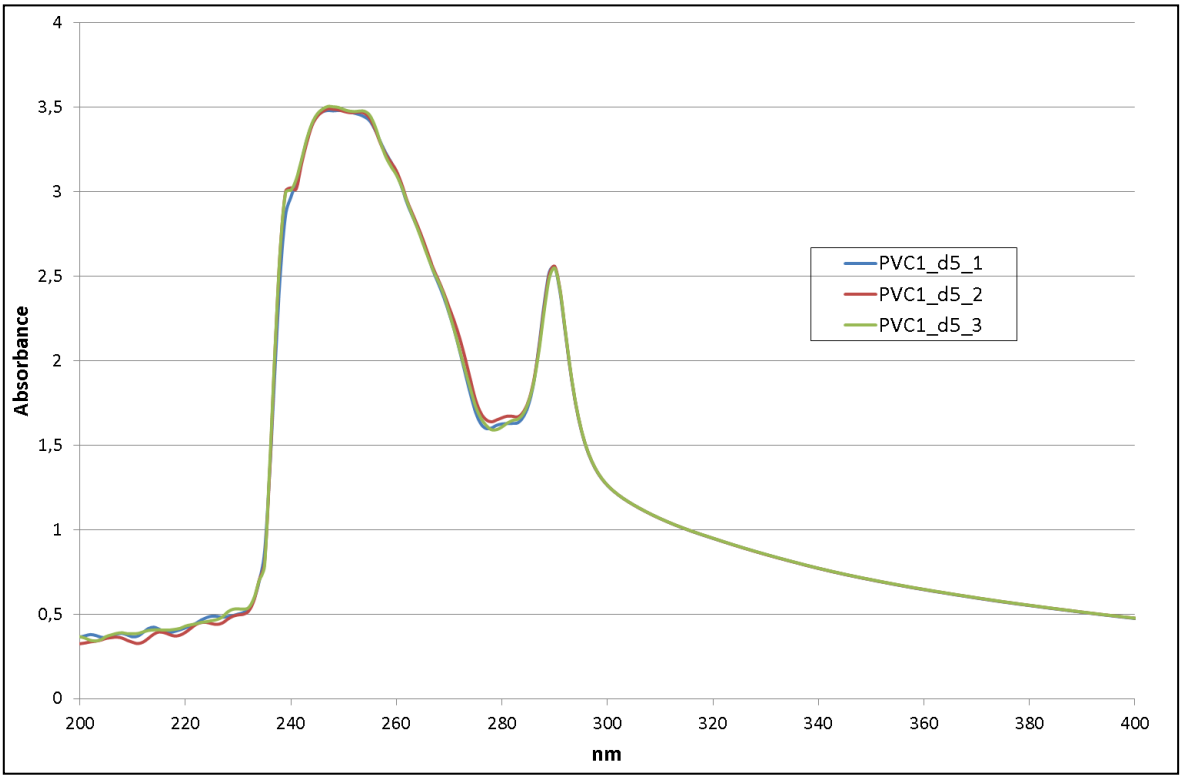


Figure 59 : reproductibilité des mesures de spectroscopie UV - échantillon N1

Afin d'améliorer encore les spectres obtenus, les mesures ont été réalisées en utilisant des dilutions plus grandes afin tenter « d'affiner » la large bande d'absorption située entre 240 et 260 nm.

Des solutions dix fois (d10) et cent fois (d100) moins concentrées que la solution initiale ont été préparées, soit :

- d10 = solution à 1,25 g/L ;
- d100 = solution à 0,125 g/L.

Une solution de PVC pur a également été préparée afin de la comparer avec les PVC issus des câbles contenant des additifs.

La comparaison des résultats obtenus avec les différentes dilutions est présentée Figure 60.

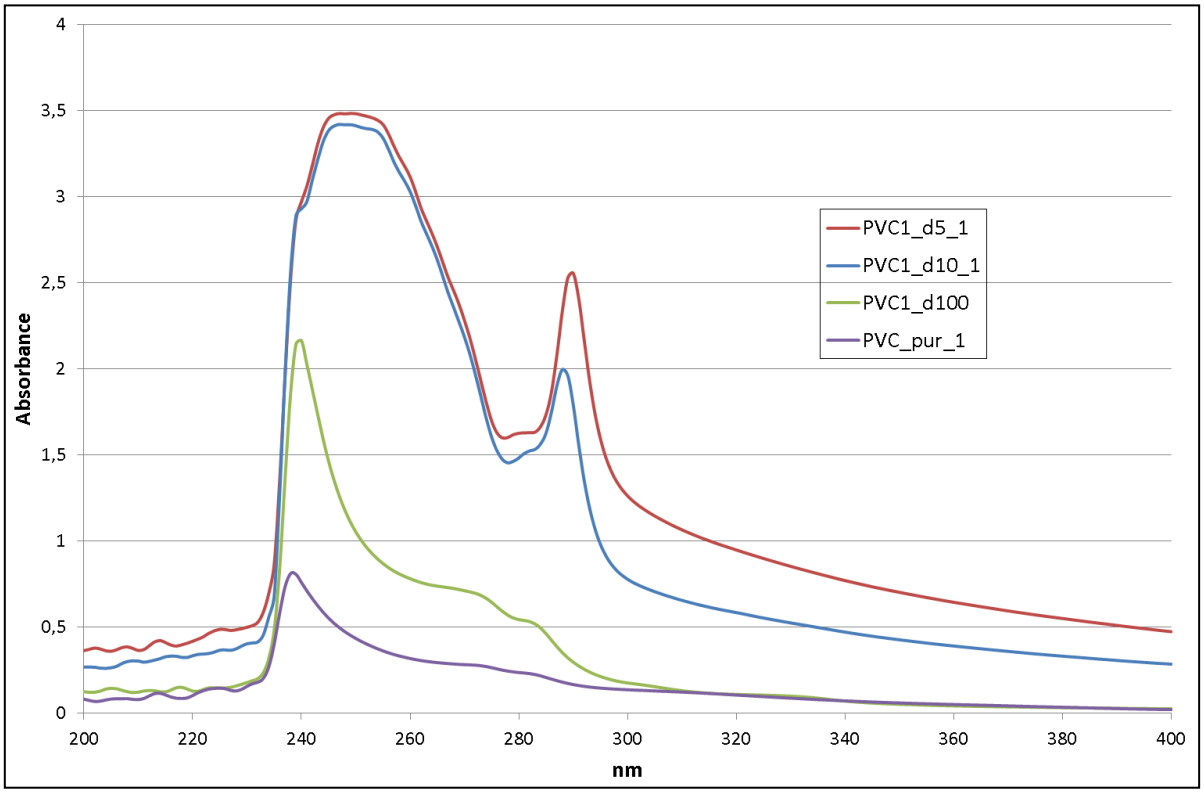


Figure 60 : comparaison des résultats de spectroscopie UV à différentes concentrations, échantillon N1

On constate une nette amélioration des spectres lorsque la concentration diminue, et notamment l'apparition d'une bande plus fine à 240 nm pour la concentration d100 mettant en avant un nombre de conjugaisons proche de 2. La bande située vers 290 nm et apparaissant aux concentrations plus fortes peut provenir de la présence d'additifs qui perturbent la mesure.

- **Comparaison N1 et N2**

La comparaison entre les échantillons N1 et N2 a donc été conduite avec des échantillons de concentration d100. Afin de pouvoir interpréter les spectres plus facilement, les résultats ont été convertis en transmittance : $Tr\% = 1/10^{A}$.

La Figure 61 présente la comparaison des mesures réalisées sur les échantillons N1, N2 et de PVC pur.

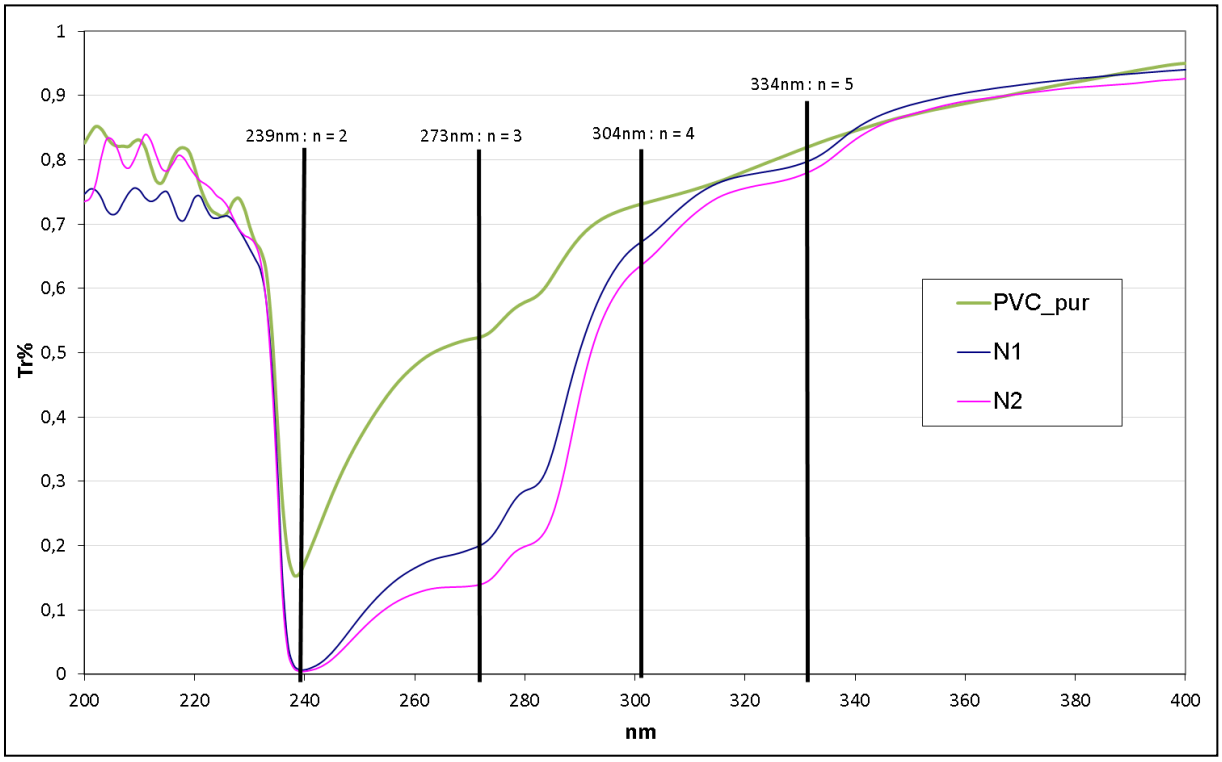


Figure 61 : résultats en transmittance des spectroscopies UV sur échantillons N1, N2 et de PVC pur

En plaçant des repères correspondant aux longueurs d'onde théoriques calculées, on s'aperçoit que chacune de ces longueurs d'ondes correspond à la présence d'une bande ou d'un épaulement. On peut donc supposer que nos échantillons contiennent des doubles liaisons conjuguées de longueur 2, 3, 4 et 5. Ce résultat corrobore l'hypothèse d'un vieillissement par déshydrochloruration. On constate qu'il y a une forte proportion de faible longueur des conjugaisons. Ceci peut être dû soit à des courtes durées d'expositions à la température, soit à un arrêt très rapide de la propagation de la réaction grâce aux stabilisants présents dans le matériau.

La présence de bande d'absorption pour le PVC pur est également possible : d'une part par le fait que le PVC pur utilisé n'était pas « neuf », il a donc pu être exposé à la lumière ou à la chaleur et puisqu'il n'était pas stabilisé, la déshydrochloruration a pu se produire, même brièvement. D'autre part parce que la fabrication du PVC elle-même conduit à une très légère déshydrochloruration due à la température usitée pour la mise en forme du polymère.

On constate que les bandes d'absorption de l'échantillon N2 sont légèrement plus fortes que pour l'échantillon N1. L'intensité d'une bande d'absorption étant proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante, ceci implique que N2 présente un taux d'insaturation supérieur à celui de N1. Cette constatation permet d'apporter un début d'interprétation concernant les propriétés électriques des échantillons et plus particulièrement le fait que N2 soit plus conducteur que N1. La transmission identique pour les deux échantillons à 239 nm ne signifie pas que les concentrations de

doubles liaisons conjuguées à n=2 soient identiques, puisque les deux solutions saturent légèrement à cette longueur d'onde. Une plus grande dilution pourrait très certainement nous permettre de vérifier si, pour n = 2, N2 présente également un taux supérieur à N1.

La spectroscopie UV a favorisé la mise en évidence de la présence de doubles liaisons conjuguées dans les PVC étudiés, synonyme de déshydrochloruration. A l'instar des autres analyses, les différences entre N1 et N2 sont peu marquées et ce mode vieillissement, s'il est présent, ne donne pas des évolutions aussi probantes que celles mises en évidence par Metzger (7).

1.1.8. Analyse dynamique mécanique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique apporte des informations sur les propriétés mécaniques d'un échantillon soumis à une contrainte sinusoïdale, en fonction de la température. Cette analyse donne accès aux modules de conservation, de perte et au facteur de perte mécanique tan δ.

Le module de conservation E' est représentatif de la rigidité d'un matériau et est proportionnel à l'énergie emmagasinée pendant un cycle de chargement.

Le module de perte E'' est proportionnel à l'énergie dissipée lors d'un cycle. Il représente l'énergie perdue en chaleur qui ne peut plus être récupérée.

Le facteur de perte tan δ est le rapport entre le module de perte et le module de conservation.

La Figure 62 représente les courbes obtenues en mode tension sur une coupe d'épaisseur 400µm d'un échantillon N1.

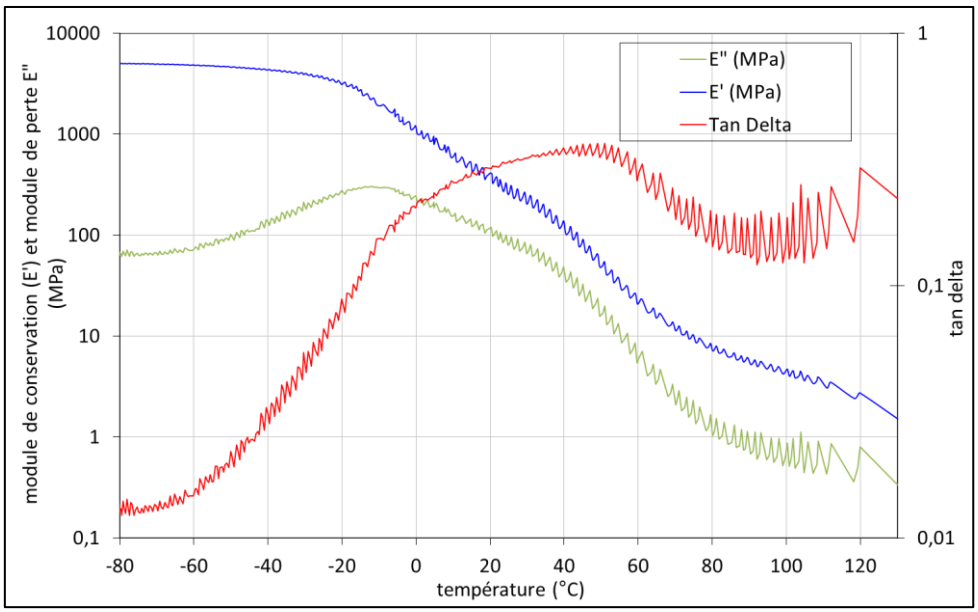


Figure 62 : N1 - coupe d'épaisseur 400µm, DMA à 1Hz, 10Hz et 30Hz, rampe 3°C/min

Cette figure permet de déterminer la température de transition vitreuse (Tg) du matériau. Comme on pouvait s'y attendre pour un PVC plastifié, la Tg s'étend sur une gamme très large de température. La Tg peut être évaluée de différentes manières :

- avec la courbe de tan δ : en temps normal la Tg se lit à partir du maximum du pic de tan δ. Dans notre cas où le pic est très large on donne plutôt un domaine de transition vitreuse. Ici ce domaine est compris entre -25°C et 70°C.
- la courbe du module de conservation permet également d'estimer la Tg. Celle-ci est mesurée au milieu de la chute du module élastique : pour une température comprise entre 25°C et 35°C.
- la courbe du module de perte donne également une lecture de la Tg avec la même méthode que la lecture par tan δ : on trouve ici une gamme de température comprise entre -30°C et 50°C.

Sur la Figure 63 sont superposées les courbes de tan δ et E' obtenues à partir d'une coupe N1 de 400µm d'épaisseur et d'une coupe N2 de 360µm d'épaisseur :

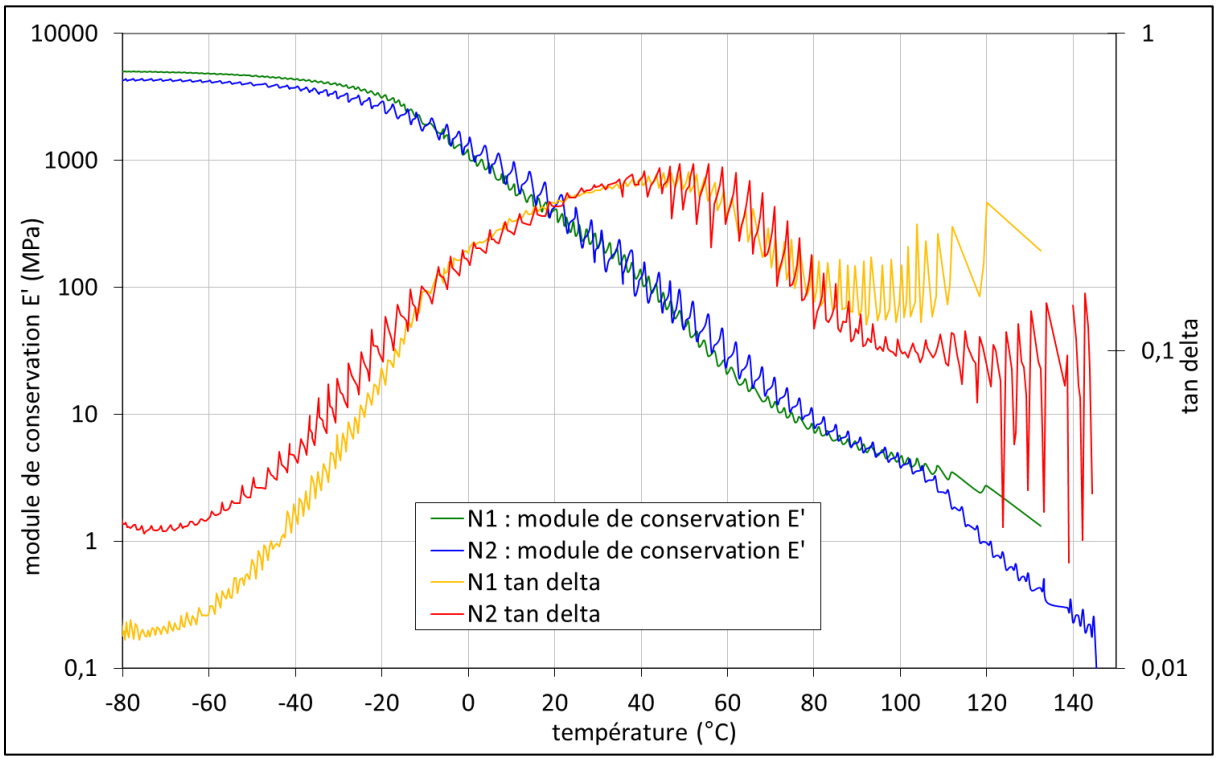


Figure 63 : DMA, comparaison de tan δ et E' de N1 (400 µm) et N2 (360 µm)

Il apparaît que les évolutions des courbes de N1 et N2 sont très similaires. La valeur de Tg étant fortement déterminée par la teneur en plastifiant, ce résultat est concordant avec les hypothèses et

observations déjà réalisées lors de la caractérisation par infrarouge montrant la présence des plastifiants dans le matériau et leur répartition homogène.

La DMA ne nous permet donc pas de différencier deux échantillons de PVC présentant des propriétés électriques très différentes. De plus cette méthode n'est pas envisageable dans l'optique de mesures sur site et de contrôles non destructifs puisqu'elle nécessite la réalisation de prélèvements de PVC. Dans l'hypothèse d'une déshydrochloruration on aurait pu s'attendre à voir apparaitre des différences entre les échantillons. En effet la déshydrochloruration donne lieu à la création de doubles liaisons dans la chaine polymère. La présence de ces doubles liaisons pourrait conduire à une rigidité accrue et donc jouer sur le module élastique mais également sur l'amplitude du facteur de perte. Si l'UV indique que l'échantillon N2 dispose d'un nombre plus important de doubles liaisons cela n'est pas décelé par la DMA.

1.2. Analyses thermiques

1.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une caractérisation qui apporte des informations sur la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température.

La Figure 64 ci-dessous présente les courbes de la variation de masse et la dérivée de cette variation en fonction de la température pour des échantillons de PVC issus des câbles N1 et N2.

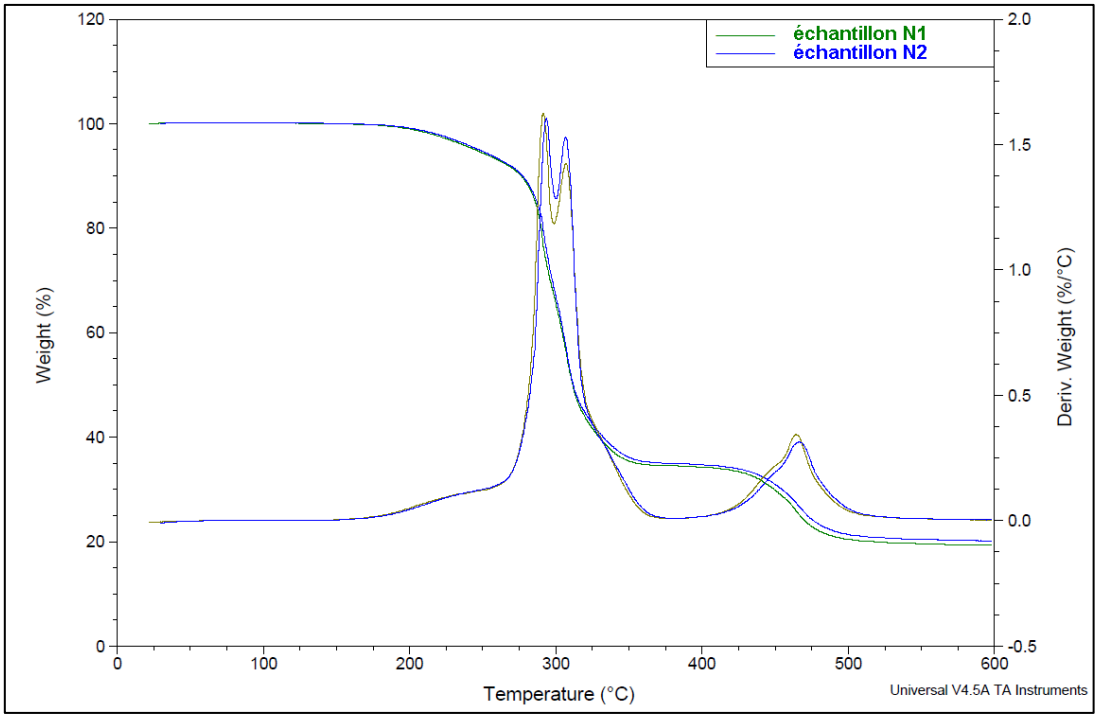


Figure 64 : comparaison des ATG d'échantillons N1 et N2

La première observation est à nouveau la similarité entre les échantillons provenant des deux câbles N1 et N2.

Si l'on s'intéresse aux variations de masse avec la température, on peut distinguer deux grandes variations : perte d'environ 65% de la masse entre 200°C et 350°C et perte de 15% de masse entre 400°C et 500°C. Benès & al. (6) trouvent des résultats similaires, avec une perte de masse supplémentaire à des températures plus élevée (jusqu'à 800°C). Leur étude a également porté sur l'attribution des différentes pertes de masse à partir d'analyses infrarouge, ainsi :

- entre 200°C et 350°C : départ de HCl, de phtalates et de CO_2 (provenant de la réaction entre HCl et $CaCO_3$ des charges minérales)
- entre 400°C et 500°C : départ de CO_2 provenant de la dégradation de la chaine carbonée du polymère
- au-dessus de 500°C : départ de CO_2 provenant de la dégradation du $CaCO_3$.

Les pertes de masse identiques entre 200°C et 350°C pour les échantillons N1 et N2 renforcent l'hypothèse que le taux de plastifiant des deux échantillons est semblable. Cette méthode ne permet pas de différencier les deux PVC de conductivité différente. Elle est de plus destructrice et non applicable à des mesures sur site.

1.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

1.2.2.1. Principe

La DSC est une méthode d'analyse permettant d'avoir des informations sur les différents changements d'états et les différentes transitions se produisant dans le matériau en fonction de la température. Les grandeurs les plus couramment déterminées par DSC sont la température de transition vitreuse Tg et la température de fusion Tf.

Cette technique peut également informer sur l'histoire thermique du polymère : un polymère refroidi rapidement à la fin de ses opérations de mise en forme voit la configuration de son réseau macromoléculaire figé dans une position hors équilibre (vitesse de refroidissement trop rapide pour que l'état d'équilibre thermodynamique soit atteint). Ainsi, lorsque le matériau est exposé ultérieurement à des températures élevées, la mobilité des chaines polymères peut augmenter suffisamment de sorte que la structure du matériau évolue vers un état plus proche de l'état d'équilibre. On parle alors de relaxation structurale ou vieillissement physique. Lorsque le matériau revient à une température basse, le mouvement des chaines est de nouveau figé. Le polymère comporte alors des zones dans lesquelles les chaines ont changé de conformation et d'autres où elles n'ont pas évolué. En chauffant à nouveau le matériau (par exemple lors d'une DSC), les nouvelles

contraintes emmagasinées sont libérées au passage de la température de travail du câble, faisant ainsi apparaître un pic endothermique sur le thermogramme. C'est grâce à ce pic qu'il est possible de déterminer la ou les températures auxquelles a été soumis le matériau durant son utilisation. Ce pic apparait généralement à une température supérieure de 10 à 15°C par rapport à la température de vieillissement réelle.

Lors d'une baisse rapide de la température, le polymère retourne à son état initial. On a alors effacé l'histoire thermique du matériau.

La Figure 65 présente le thermogramme d'un échantillon N1 avec deux passages en température. Un premier passage avec une rampe de -40°C à 150°C à 10°C/min puis, après un refroidissement rapide, un second passage avec les mêmes conditions. Pour plus de lisibilité nous ne présentons pas la phase de refroidissement rapide entre les deux passages.

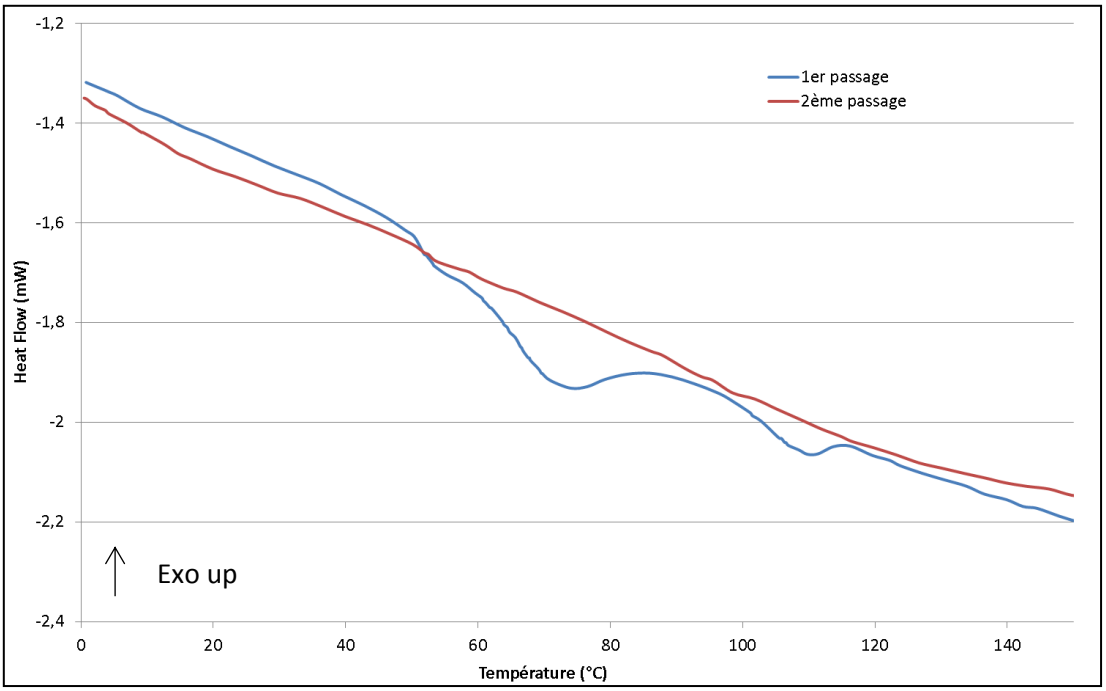


Figure 65 : histoire thermique d'un échantillon N1 en DSC

1.2.2.2. Mesures

La Figure 66 rapporte les thermogrammes enregistrés lors d'analyses DSC d'échantillons de PVC issus des câbles N1 et N2. La procédure utilisée est celle décrite en annexe 7 mais la seconde descente en température est stoppée à -20°C. Ceci permet de figer le matériau effaçant ainsi l'histoire thermique. Nous pourrons alors utiliser ce matériau pour réaliser d'autre caractérisations par DSC (§2.4).

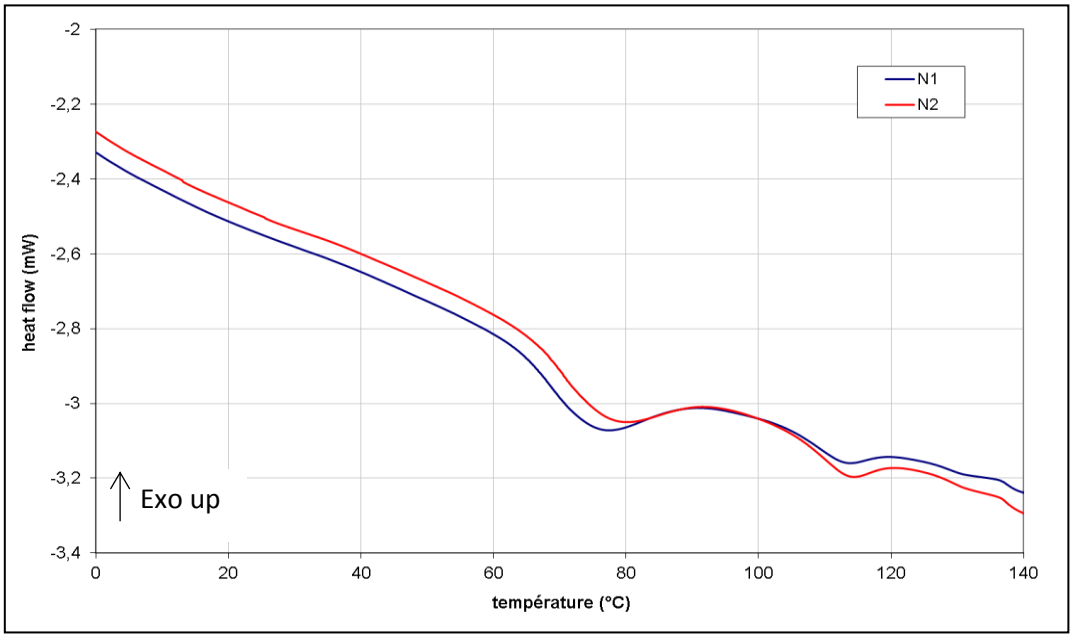


Figure 66 : comparaison par DSC de l'histoire thermique des échantillons N1 et N2

Le Tableau 17 et le Tableau 18 rapportent les résultats de sept mesures réalisées sur chaque échantillon afin de s'assurer de la répétabilité des mesures. Le

N2						
échantillon	début pic 1	sommet pic 1	ΔH 1 (J/g)	début pic 2	sommet pic 2	ΔH 2 (J/g)
n°1	63,29	76,13	1,795	104,11	111,59	0,3131
n°2	63,38	75,47	1,732	103,38	111,23	0,3003
n°3	63,12	76,43	1,617	104,43	112,36	0,3149
n°4	62,97	76,01	1,749	103,93	111,64	0,3265
n°5	63,07	76,45	1,807	104,37	111,94	0,3335
n°6	62,63	76,57	1,585	104,3	111,97	0,2943
n°7	63,39	75,93	1,812	103,72	111,82	0,3496
écart type	0,269	0,382	0,092	0,384	0,355	0,019

Tableau 19 présente la moyenne des températures de début et de sommet des pics endothermiques révélés en DSC pour les échantillons N1 et N2 ainsi que la variation d'enthalpie correspondante obtenue sur les résultats des sept mesures.

Tableau 17 : résultats des 10 mesures de DSC sur l'échantillon N1

N1						
échantillon	début pic 1	sommet pic 1	ΔH 1 (J/g)	début pic 2	sommet pic 2	ΔH 2 (J/g)
n°1	62,46	74,36	1,574	103,99	112,36	0,4236
n°2	62,35	74,56	1,643	103,43	112,09	0,365
n°3	62,18	73,75	1,477	102,25	112,25	0,3112
n°4	61,66	73,82	1,611	103,89	112,11	0,3551
n°5	61,9	74,45	1,717	103,6	112,55	0,4238
n°6	63,27	74,82	1,34	103,47	112,78	0,3373
n°7	61,54	74,67	1,664	104,3	112,34	0,3709
écart type	0,585	0,412	0,128	0,656	0,245	0,042

Tableau 18 : résultats des 10 mesures de DSC sur l'échantillon N2

N2

échantillon	début pic 1	sommet pic 1	ΔH 1 (J/g)	début pic 2	sommet pic 2	ΔH 2 (J/g)
n°1	63,29	76,13	1,795	104,11	111,59	0,3131
n°2	63,38	75,47	1,732	103,38	111,23	0,3003
n°3	63,12	76,43	1,617	104,43	112,36	0,3149
n°4	62,97	76,01	1,749	103,93	111,64	0,3265
n°5	63,07	76,45	1,807	104,37	111,94	0,3335
n°6	62,63	76,57	1,585	104,3	111,97	0,2943
n°7	63,39	75,93	1,812	103,72	111,82	0,3496
écart type	0,269	0,382	0,092	0,384	0,355	0,019

Tableau 19 : moyennes des positions des pics de DSC sur 7 essais

	début pic 1	Sommet 1	ΔH_1	début pic 2	Sommet 2	ΔH_2
moyenne N1	62,19	74,35	1,58	103,56	112,35	0,37
moyenne N2	63,12	76,14	1,73	104,03	111,79	0,32
écarts N2/N1	1,49%	2,41%	9,71%	0,46%	-0,50%	-13,71%
différence N2-N1	0,93	1,79	0,15	0,47	-0,56	-0,05

Avant de pouvoir émettre une hypothèse sur l'origine du second pic à 110°C et son éventuel impact sur les propriétés électriques du matériau, nous avons réalisé des DSC sur les échantillons C9 et C10. La Figure 67 présente un exemple de courbe obtenue par DSC sur ces deux échantillons.

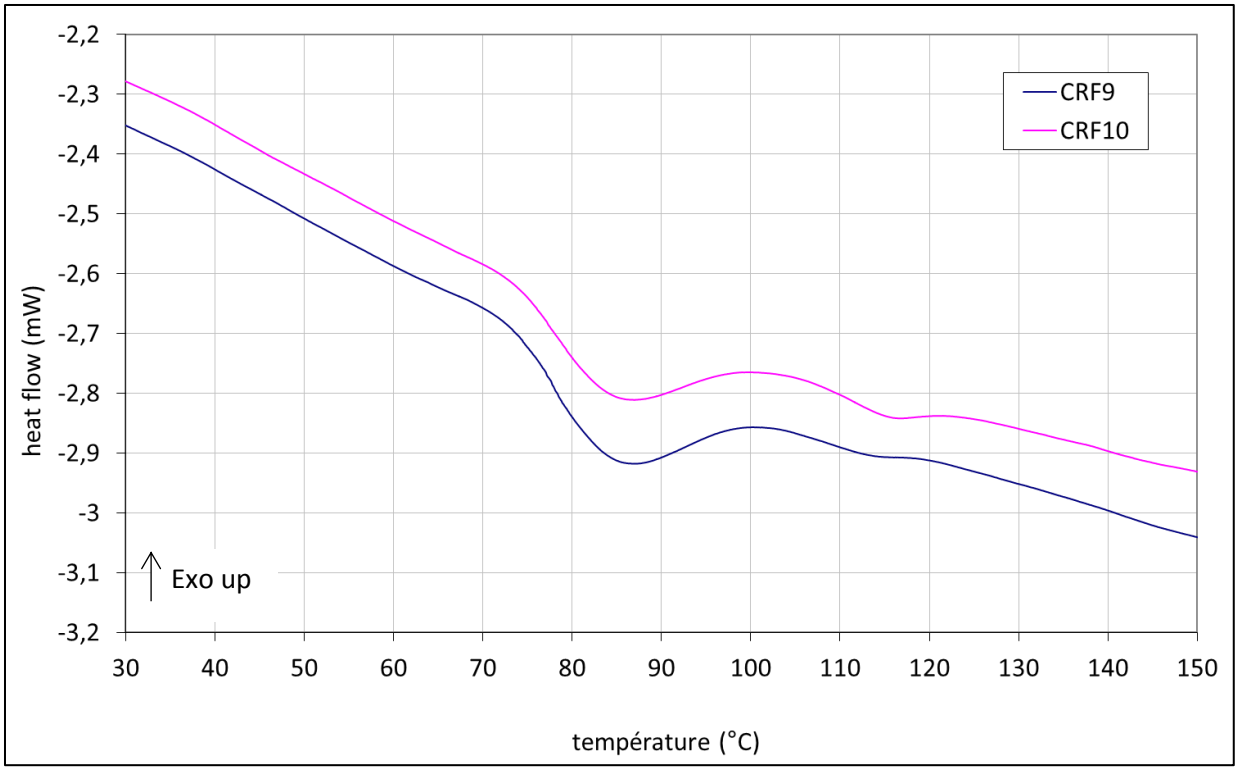


Figure 67 : comparaison par DSC de l'histoire thermique des échantillons C9 et C10

Comme ce qui avait été observé sur les échantillons N1 et N2, la Figure 67 nous observons la présence de deux pics endothermiques. Pour chaque échantillon un pic principal est observé mais avec un décalage en température par rapport aux échantillons précédents ; un second pic moins

marqué est visible à des températures proches des seconds pics observés sur N1 et N2. Le Tableau 20 et le

C9						
échantillon	début pic 1	sommet pic 1	ΔH 1 (J/g)	début pic 2	sommet pic 2	ΔH 2 (J/g)
n°1	74,21	85,1	1,582	105,09	112,59	0,0645
n°2	74,08	84,92	1,564	105,67	112,38	0,0392
n°3	74,06	85,35	1,573	105,73	112,24	0,06675
écart type	0,081	0,216	0,009	0,353	0,176	0,015

Tableau 21 rapportent les résultats de trois mesures réalisées sur des échantillons C9 et C10 et le Tableau 22 donne les moyennes des valeurs obtenues.

Tableau 20 : résultats des 3 mesures de DSC sur l'échantillon C9

C9						
échantillon	début pic 1	sommet pic 1	ΔH 1 (J/g)	début pic 2	sommet pic 2	ΔH 2 (J/g)
n°1	74,21	85,1	1,582	105,09	112,59	0,0645
n°2	74,08	84,92	1,564	105,67	112,38	0,0392
n°3	74,06	85,35	1,573	105,73	112,24	0,06675
écart type	0,081	0,216	0,009	0,353	0,176	0,015

Tableau 21 : résultats des 3 mesures de DSC sur l'échantillon C10

C10						
échantillon	début pic 1	sommet pic 1	ΔH 1 (J/g)	début pic 2	sommet pic 2	ΔH 2 (J/g)
n°1	73,59	85,08	1,337	107,64	115,5	0,1593
n°2	73,23	84,87	1,337	108,18	115,27	0,1459
n°3	73,18	84,83	1,394	107,27	115,09	0,1263
écart type	0,224	0,134	0,033	0,458	0,206	0,017

Tableau 22 : moyenne des valeurs obtenues sur C9 et C10 avec deux essais

	début pic 1	Sommet 1	ΔH_1	début pic 2	Sommet 2	ΔH_2
moyenne C9	74,12	85,12	1,57	105,50	112,40	0,06
moyenne C10	73,33	84,93	1,36	107,70	115,29	0,14
écarts C10/C9	-1,06%	-0,23%	-13,80%	2,09%	2,57%	153,15%
différence C10-C9	-0,78	-0,20	-0,22	2,20	2,88	0,09

On observe que les températures relevées pour le premier pic sont supérieures à celles enregistrées pour les matériaux N1 et N2 (en moyenne à 85,12°C et 84,93°C pour C9 et C10 respectivement, à comparer avec les 74,35°C et 76,14°C mesurée pour N1 et N2). La différence entre les moyennes est néanmoins peu marquée avec une différence de 0,20°C (C9 et C10) contre 1,79°C (N1 et N2). La différence entre les pics endothermiques situés aux alentours de 110°C est, à l'inverse, plus marquée entre les échantillons C9 et C10 (2,88°C) que pour les échantillons N1 et N2 (0,56°C).

Enfin un échantillon de PVC issu d'un troisième câble d'origine différente de N1-N2 et C9-C10 (site d'utilisation et fabricant différents), et qui présentait également une baisse de sa constante d'isolement a été testé. Sur la Figure 68 nous comparons les échantillons de chaque provenance.

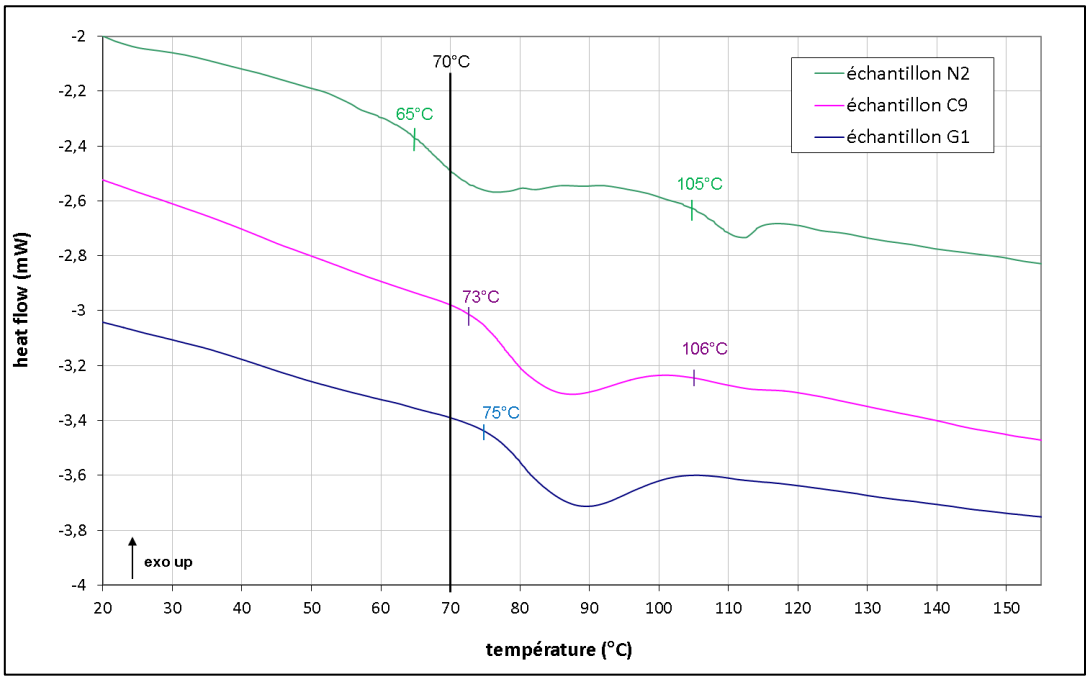


Figure 68 : comparaison des DSC de trois échantillons différents issus de câbles avec baisse de constante d'isolement. Localisation des pics par rapport à la température théorique maximale (70°C)

1.2.2.3. Interprétations et discussion

Le thermogramme de la Figure 65 met en évidence une histoire thermique associée aux conditions d'utilisation et par la même aux câbles testés. Lors de la première rampe de température deux pics endothermiques sont enregistrés à environ 70°C et 110°C. Lors du deuxième passage, après un refroidissement rapide, on n'observe plus la présence de ces pics endothermiques. Cela confirme bien que ceux-ci sont dus à l'histoire thermique du matériau (comme expliqué au paragraphe 1.2.2.1).

La température de transition vitreuse de nos échantillons n'est pas visible sur nos thermogrammes. Ceci est une caractéristique typique du PVC plastifié et est la conséquence du fort taux de plastifiant utilisé qui étale la Tg sur une large gamme de température, ne favorisant pas sa détection en DSC. La Tg est néanmoins détectable en utilisant d'autres méthodes (DMA, paragraphe 1.1.8).

A l'aide de ces analyses nous pouvons accéder à l'histoire thermique du matériau et par conséquent aux températures auxquelles il a été exposé. On trouve pour chacun des matériaux testés deux pics endothermiques de vieillissement physique. Le premier pic apparait aux alentours de 70°C. Ce pic est

en accord avec les spécifications de fonctionnement prévoyant une utilisation du câble à une température maximale de 70°C. Le second pic, vers 110°C, est par contre inattendu. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour son interprétation : ce pic peut correspondre à la fusion des zones micro cristallines du PVC se formant naturellement au cours du vieillissement ou peut être le reflet d'une exposition à une température d'environ 100°C du câble. La suite de l'étude DSC confirme cette deuxième hypothèse (§2.4).

Les mesures de répétabilité laissent apparaitre la présence systématique d'un décalage de quelques degrés entre le sommet du premier pic de l'échantillon N1 et celui de l'échantillon N2. Ce décalage de 1,79°C est à chaque fois situé à une température pour N2 supérieure à celle du N1. Le câble correspondant à l'échantillon N2 aurait donc été exposé à une température légèrement supérieure au cours de son utilisation. Les résultats complets des mesures pour chaque câble sont donnés en annexe 12. De la même façon, la différence de Ki entre les échantillons C9 et C10 pourrait s'expliquer par une exposition de l'échantillon C10 à une température plus élevée que le C9, mais cette fois-ci au niveau du deuxième pic endothermique (115,3°C au lieu de 112,4°C). Une valeur similaire d'un des deux pics entre deux échantillons correspondrait à une chute équivalente de Ki pour ces échantillons.

Le troisième échantillon présenté Figure 68 ne présente qu'un pic endothermique unique, correspondant à l'exposition à une température supérieure à 70°C. Le Tableau 23 reprend l'ensemble des résultats obtenus par DSC ainsi que les constantes d'isolement des échantillons. Ce dernier essai sur un troisième échantillon permet d'éliminer la possibilité que le second pic endothermique présent sur les échantillons N1, N2, C9 et C10 soit dû à l'extrusion lors de la fabrication des câbles. Dans un tel cas le second pic aurait également été présent sur cet échantillon. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'extrusion du PVC se fait à une température comprise entre 180°C et 210°C et qu'elle ne comporte pas d'étape avec un maintien à une température de 105°C.

Tableau 23 : récapitulatif des résultats obtenus et comparaison avec les constantes d'isolement des échantillons

échantillon	Sommet 1	T°C expo 1	Sommet 2	T°C expo 2	Ki (Mohm.km)
N1 (moyenne)	74,35	64,35	112,35	102,48	474,1
N2 (moyenne)	76,14	66,14	111,79	102,31	16,7
C9 (moyenne)	85,12	75,12	112,40	102,40	114,9
C10 (moyenne)	84,93	74,93	115,29	105,29	40,9
G1	88,37	78,37			113,6

Il apparait indéniable qu'il existe une relation entre la baisse de la constante d'isolement et un « défaut » de température d'utilisation lorsque l'on compare N1 et N2 ainsi que C9 et C10. Dans ce cas, l'échantillon présentant la constante d'isolement la plus faible est celui ayant été soumis à la température la plus élevée. On ne peut cependant pas appliquer cette constatation entre deux

câbles d'une provenance différente. Ainsi, le câble N2 est celui qui présente la plus faible constante d'isolement et non pas le câble G1 qui a connu la plus forte température. Le fait que le câble G1 n'ait pas, a priori, subi d'exposition à haute température (105°C) peut être un premier argument permettant d'expliquer cette observation, tout comme le fait que les thermogrammes de DSC ne permettent pas d'accéder à la durée d'exposition aux différentes températures relevées.

Afin de déterminer et de valider les températures auxquelles les câbles auraient été exposées, des essais de vieillissements thermiques ont été menés et sont présentés au chapitre 2.4.

1.2.3. Analyse thermomécanique (TMA)

L'analyse thermomécanique permet de visualiser les variations dimensionnelles d'un matériau avec la température lorsqu'une force constante est appliquée. Elle permet, en fonction de la force appliquée, d'accéder à la Tg et/ou au coefficient de dilatation thermique.

La Figure 69 représente les courbes obtenues à partir de coupes d'épaisseur 500µm d'échantillons de PVC issus des câbles N1 et N2.

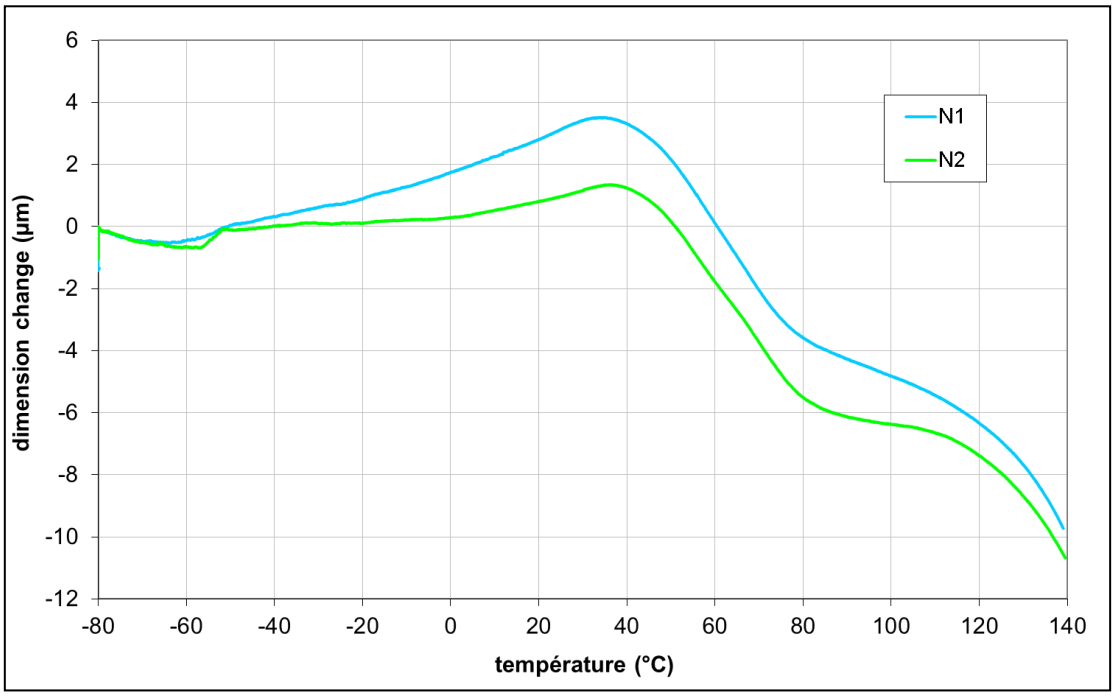


Figure 69 : TMA réalisés en compression sur des coupes de 500µm d'échantillons N1 et N2

Ces courbes nous permettent de constater que :

- la Tg des échantillons se situe aux alentours de 35°C (concordant avec la DMA, §1.1.8) ;
- la variation dimensionnelle du N1 semble plus importante que celle du N2.

Comme nous l'avons indiqué, nous pouvons accéder au coefficient de dilatation thermique de nos échantillons :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T}$$

Avec : - ΔL : variation de dimension (µm)

- L_0 : dimension initiale (µm)
- ΔT : variation de température (K)

Nous obtenons : $\alpha_{N1} = 62.10^{-6}\ K^{-1}$ et $\alpha_{N2} = 26.10^{-6}\ K^{-1}$

Ces valeurs paraissent cohérentes avec les valeurs de la littérature qui donnent un coefficient de dilatation compris entre $50.10^{-6}\ K^{-1}$ et $80.10^{-6}\ K^{-1}$ (3). On note un écart important entre le coefficient de dilatation du N1 et celui du N2.

Afin de confirmer cette observation, un second essai de TMA a été réalisé dans les mêmes conditions et sur des échantillons de même épaisseur (Figure 70).

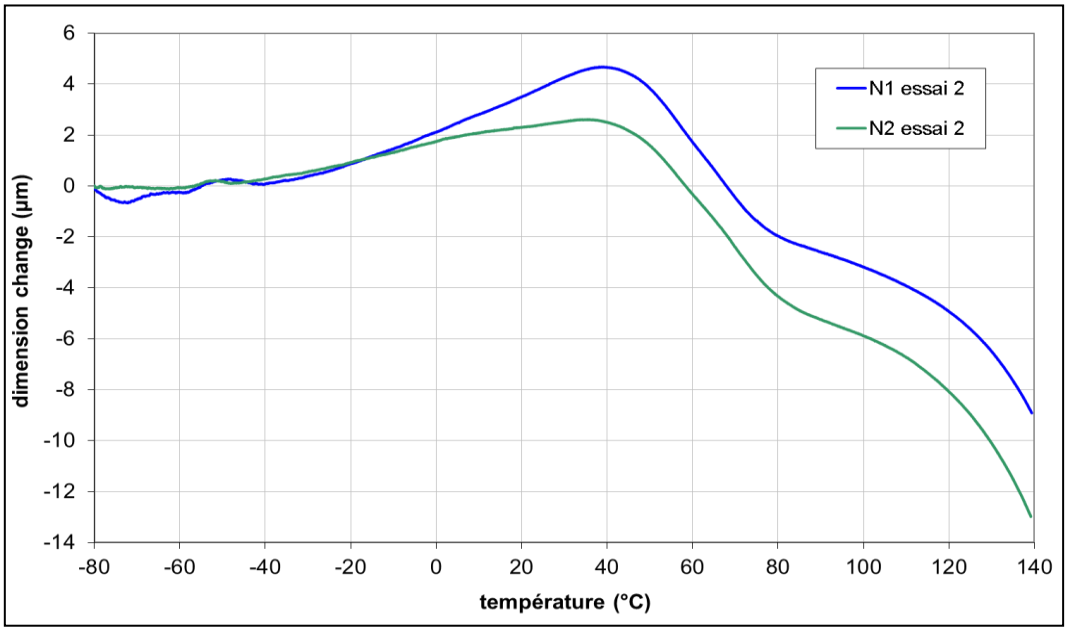


Figure 70 : TMA réalisés en compression sur des coupes de 500µm d'échantillons N1 et N2, essai 2

Le calcul des coefficients de dilatation associés à cette mesure donne les résultats suivant :

$$\alpha_{N1} = 76.10^{-6}\ K^{-1} \text{ et } \alpha_{N2} = 48.10^{-6}\ K^{-1}$$

Ces résultats confirment la tendance de l'essai 1, à savoir que l'expansion de l'échantillon N1 est supérieure à celle de l'échantillon N2. On note cependant que les valeurs des coefficients de

dilatation des échantillons N1 et N2 obtenus à l'essai 2 sont supérieurs à celles obtenus lors de l'essai 1.

1.3. Analyse diélectrique dynamique (BDS= Broadband Dielectric Spectroscopy)

Dans un premier temps, les analyses diélectriques dynamiques ont permis de contrôler que les mesures réalisées en utilisant le Programma correspondaient aux paramètres diélectriques du PVC. En effet, les mesures au Programma sont effectuées sur un tronçon de câble et non sur le matériau en lui-même. Il est donc nécessaire de s'assurer que, dans cette configuration, les données obtenues sont dues uniquement au matériau et ne sont pas affectées par la structure du câble, en particulier par les rubans semi-conducteurs internes et externes. Pour ces mesures, nous avons utilisé le spectromètre diélectrique Quatro System de Novocontrol.

La Figure 71 ci-dessous présente la comparaison des mesures de facteurs de pertes effectuées sur un tronçon de câble N1 et sur un échantillon de PVC issu de ce câble :

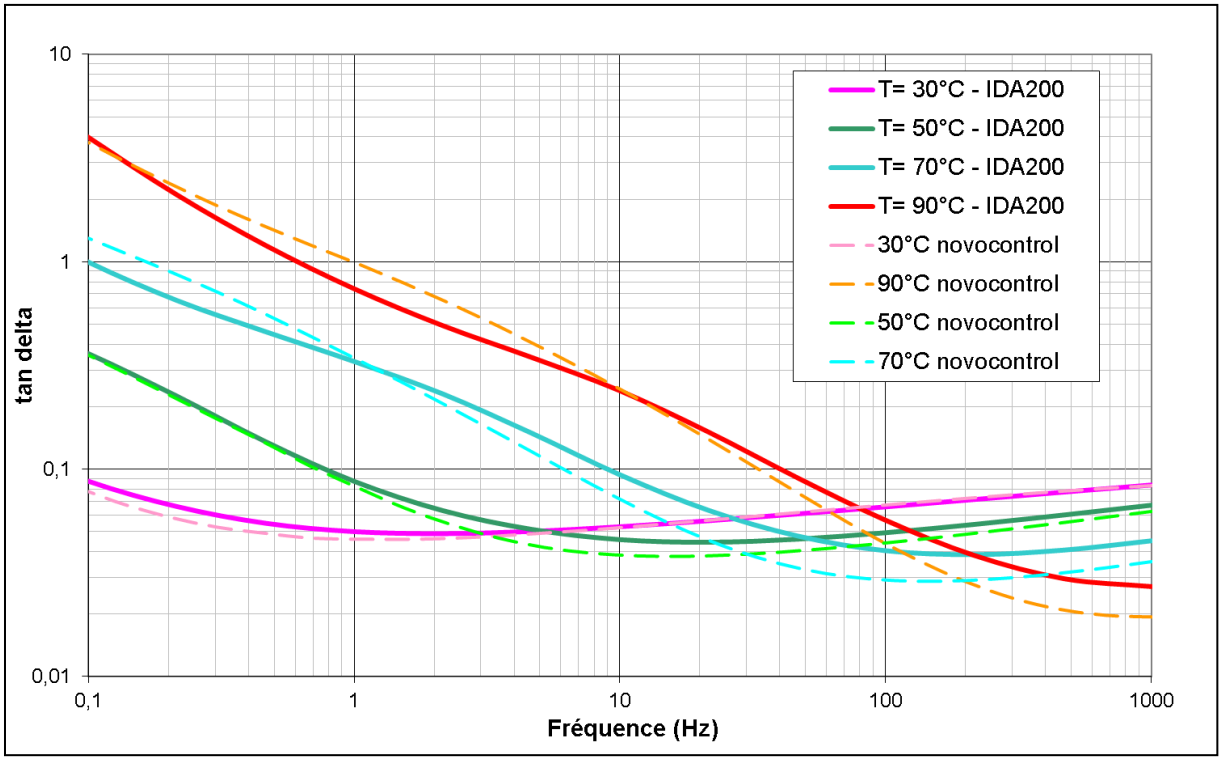


Figure 71 : Comparaison des mesures du facteur de pertes tan δ en fonction de la fréquence et à différentes températures, au Novocontrol (traits pleins) et au Programma (pointillés)

Ces résultats confirment, dans les gammes de fréquences et de températures considérées, la pertinence des mesures au Programma pour évaluer le facteur de perte de l'isolant PVC.

La possibilité de réaliser la mesure lors de deux rampes de température consécutives, avec le Novocontrol, permet d'étudier l'incidence de l'effacement de l'histoire thermique des matériaux (cf. chapitre DSC). La Figure 72 donne l'évolution du facteur de perte tan δ à 1 MHz en fonction de la température lors de deux rampes en température pour les échantillons N1 et N2.

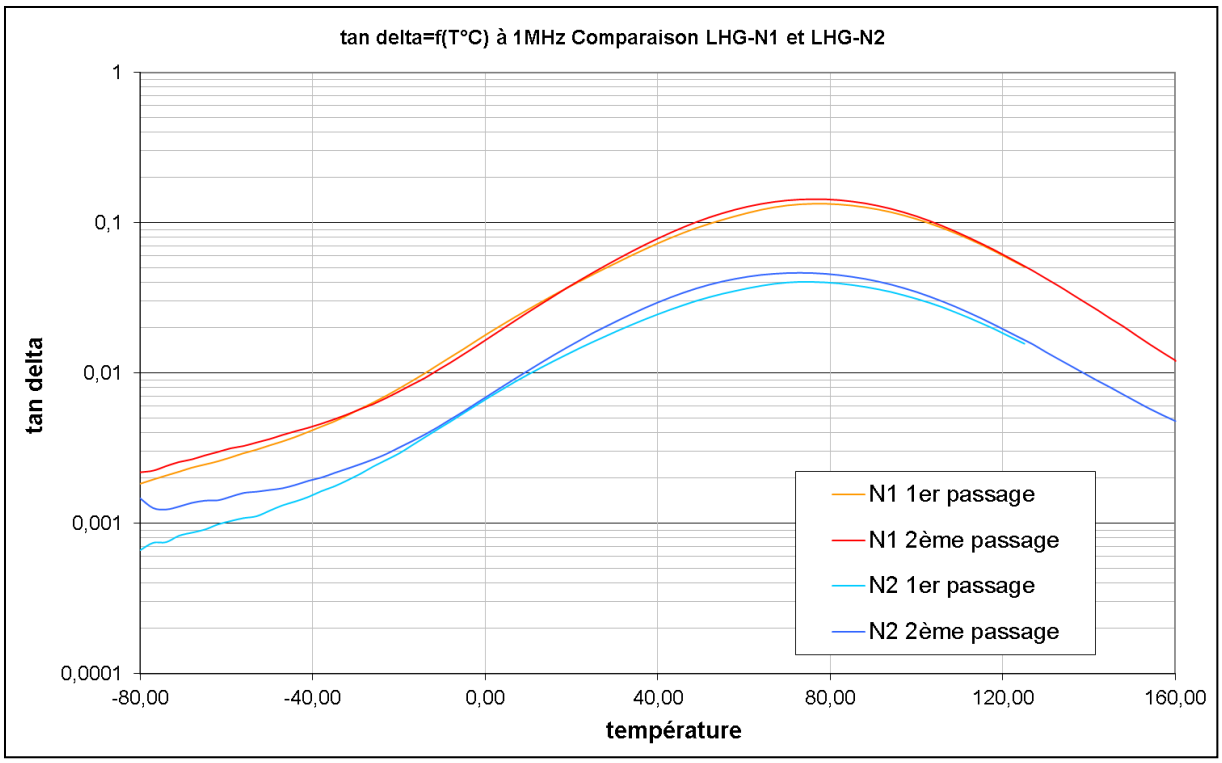


Figure 72 : facteur de perte tan δ en fonction de la température à 1 MHz, échantillons N1 et N2

Nous notons sur la Figure 72 :

- La présence d'un très large pic de relaxation, en cohérence avec les observations obtenues en analyse mécanique dynamique ;
- Que le sommet du pic de relaxation de l'échantillon N2 se trouve à une température légèrement inférieure à celui du N1 ;
- L'absence d'effet de la suppression de l'histoire thermique ;

On remarque également que le facteur de perte de l'échantillon N1 est supérieur à celui du N2. Cette observation ne peut être confirmée à l'aide du Programma car la fréquence de 1 MHz est hors des possibilités de cet appareil dont la limite est de 1 kHz. Cela étant, il est probable qu'à hautes fréquences les facteurs de pertes des deux échantillons ne soient plus différenciés comme en basses fréquences. En effet, si l'on observe leur variation à 1 kHz (cf. Figure 71 et Figure 84), on peut estimer que la valeur de tan δ à haute fréquence tend à être similaire pour les deux échantillons.

1.4. Spectroscopie diélectrique HT et conduction

1.4.1. Effet de la température

Les isothermes auxquels nous avons travaillé sont : 30°C, 50°C, 70°C ; 90°C et 110°C.

- **Echantillon N1**

Les représentations du facteur de perte et de la capacité sont données Figure 73 et Figure 74.

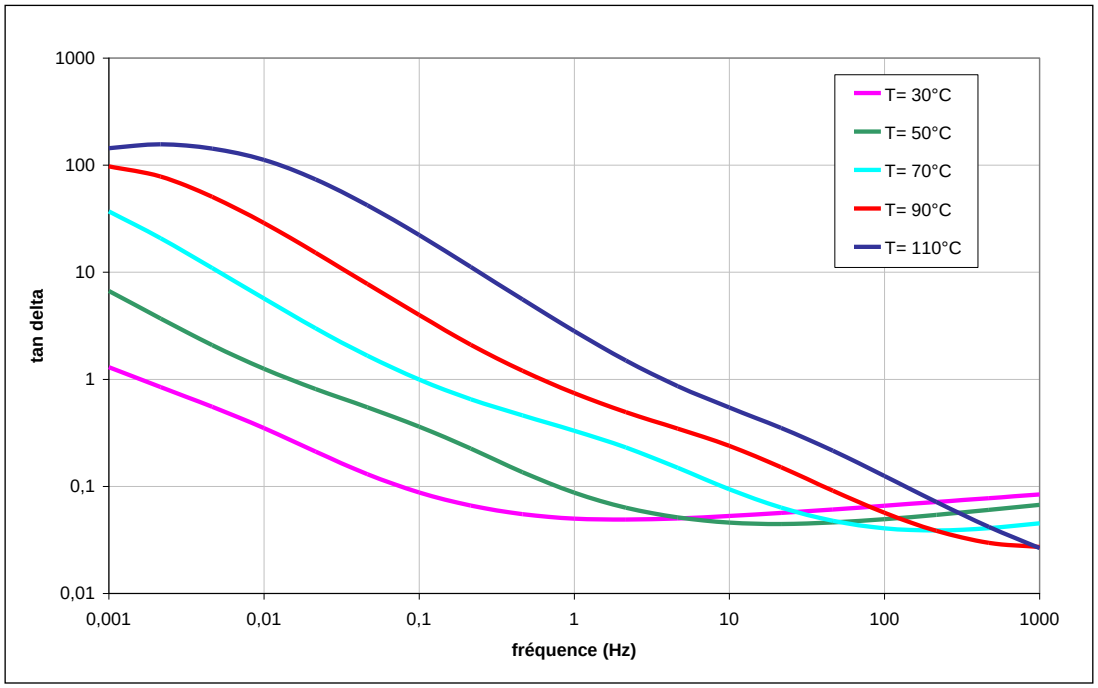


Figure 73 : Facteur de perte tan δ en fonction de la fréquence à différentes températures ; échantillon N1

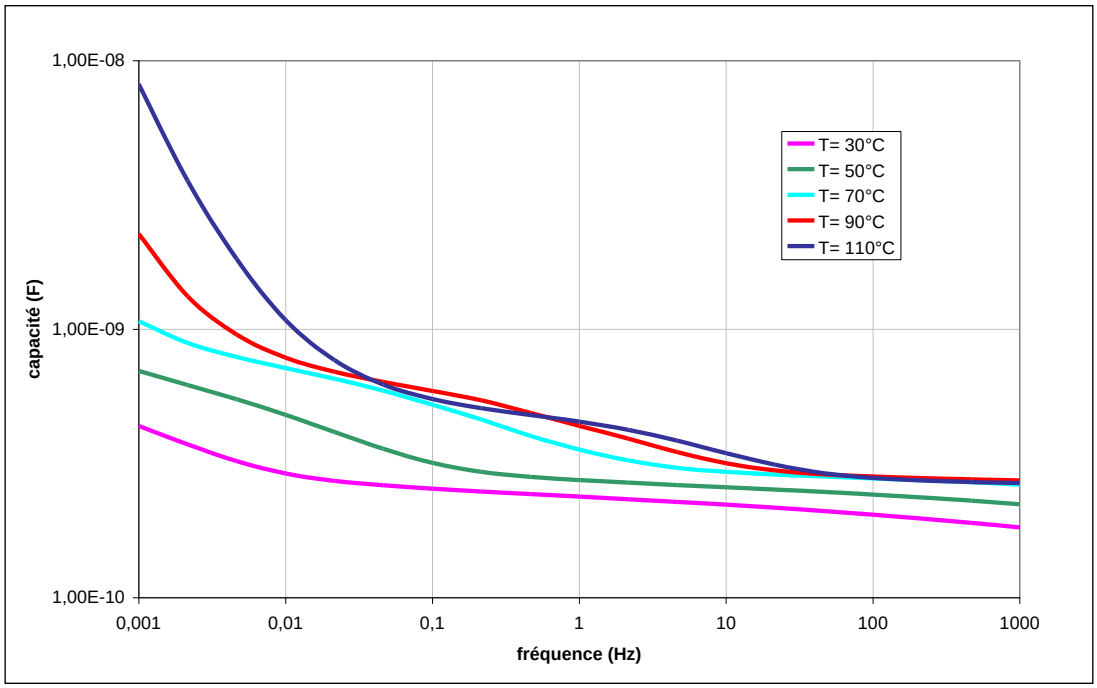


Figure 74 : Capacité en fonction de la fréquence à différentes températures ; échantillon N1

Il apparait de fortes pertes aux très basses fréquences et, jusqu'à 100 Hz, les pertes augmentent avec la température. On observe donc un décalage des courbes avec la température.

L'augmentation importante de la capacité à basse fréquence (Figure 74) est caractéristique d'un phénomène de polarisation interfaciale. Cette augmentation pourrait s'expliquer par des accumulations locales de charges électriques dans l'isolant, en particulier aux électrodes. Des mesures de charges d'espace permettraient de mettre en évidence cette accumulation.

La Figure 75 et la Figure 76 mettent en évidence l'évolution du module |Z| et de l'argument arg(Z) de l'impédance $\underline{Z}$ de l'échantillon en fonction de la fréquence.

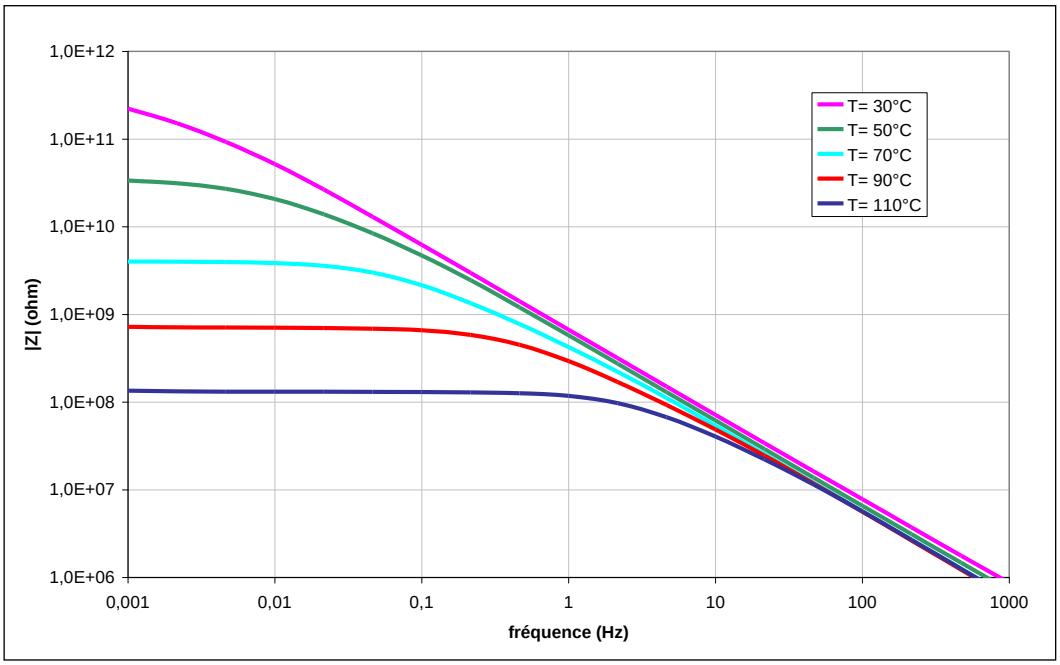


Figure 75 : Module |Z| en fonction de la fréquence à différentes températures ; échantillon N1

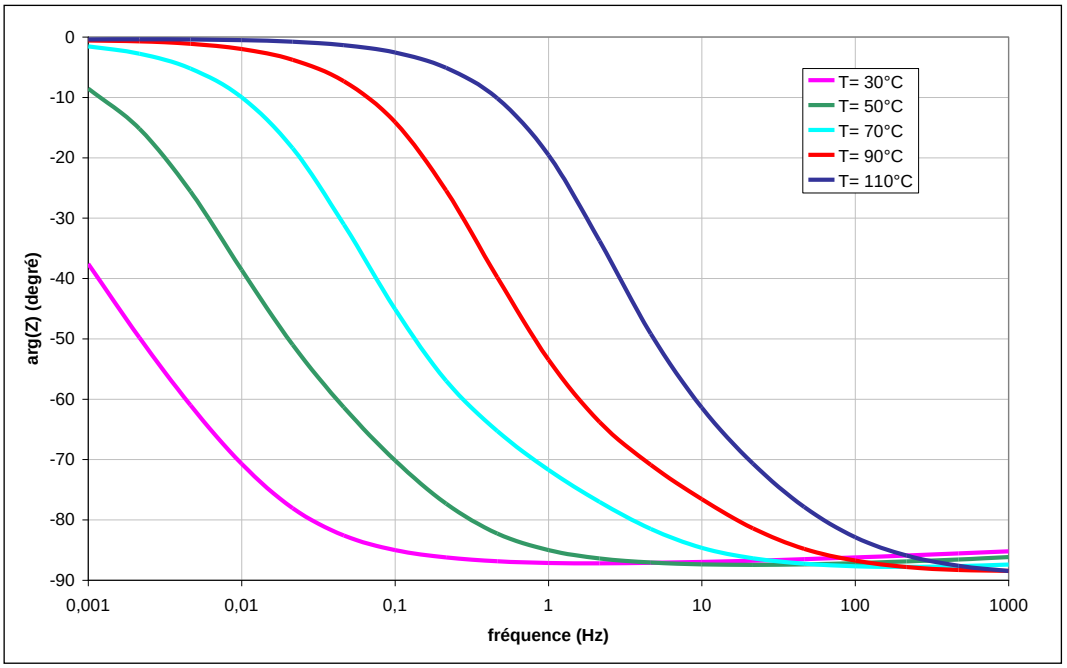


Figure 76 : Argument arg(Z) en fonction de la fréquence à différentes températures ; échantillon N1

L'évolution du module |Z| montre que le câble a un comportement résistif aux basses fréquences et capacitif aux hautes fréquences. L'évolution de arg(Z) confirme ceci avec une variation de 0 à -90° lorsque l'on passe des basses fréquences aux hautes fréquences. L'ensemble de ces observations valident l'utilisation d'un modèle RC parallèle pour les câbles unipolaires étudiés.

Sur La Figure 77 nous présentons la variation de l'indice de perte ε" en fonction de la fréquence :

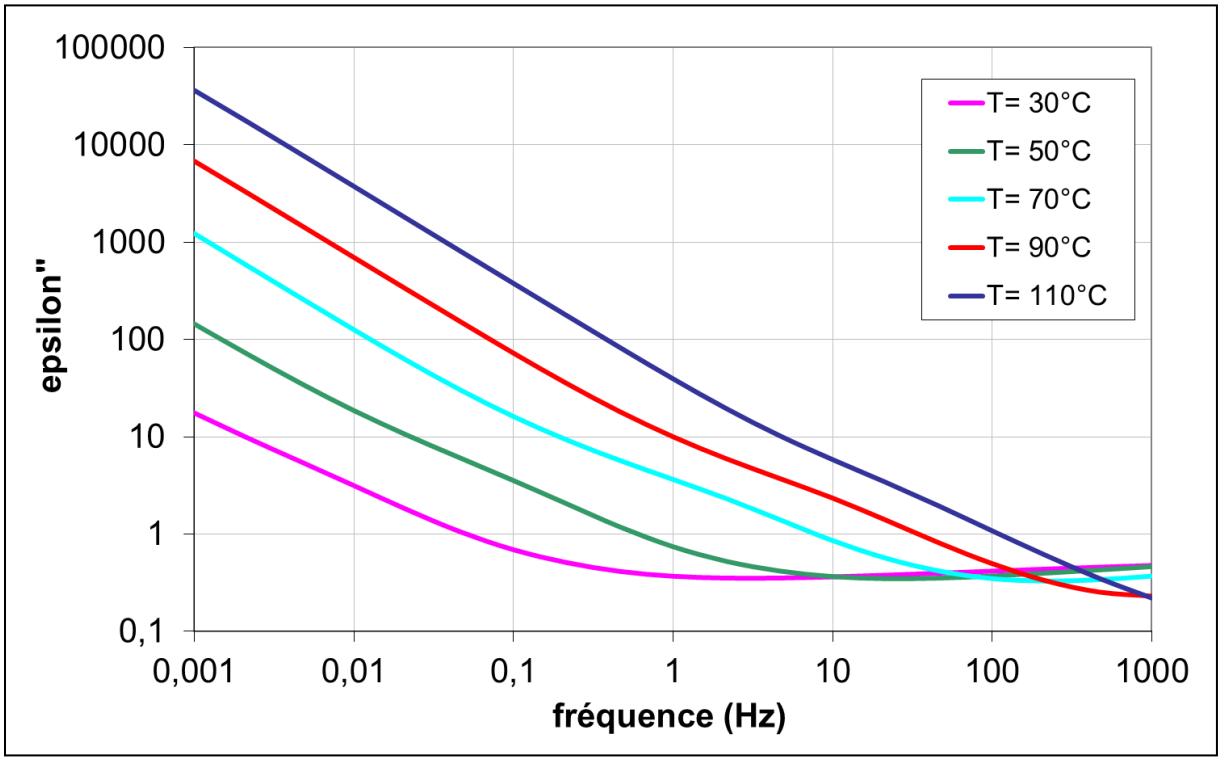


Figure 77 : Indice de perte ε" en fonction de la fréquence à différentes températures ; échantillon N1

La Figure 77 montre que lorsque la température augmente, les pertes dues à la conductivité deviennent prépondérantes par rapport aux pertes par polarisation. En effet la droite de pente -1 se prolonge à des fréquences de plus en plus élevées quand la température augmente. L'accroissement de l'indice de perte à 50 Hz pour les différentes températures étudiées est reporté dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Indice de perte ε" à 50Hz à différentes températures

T (°C)	30°C	50°C	70°C	90°C	110°C
ε"	0,536	0,477	0,565	1,098	2,622

Les pertes diélectriques étant proportionnelles à l'indice de pertes ($P= \varepsilon'' \omega V^2$), on constate que ces pertes sont assez stables entre 30°C et 70°C et augmentent considérablement au-delà de 70°C.

- **Echantillon N2**

Les variations en fréquence des propriétés diélectriques de l'échantillon N2 en fonction de la température sont représentées de la Figure 78 à la Figure 82.

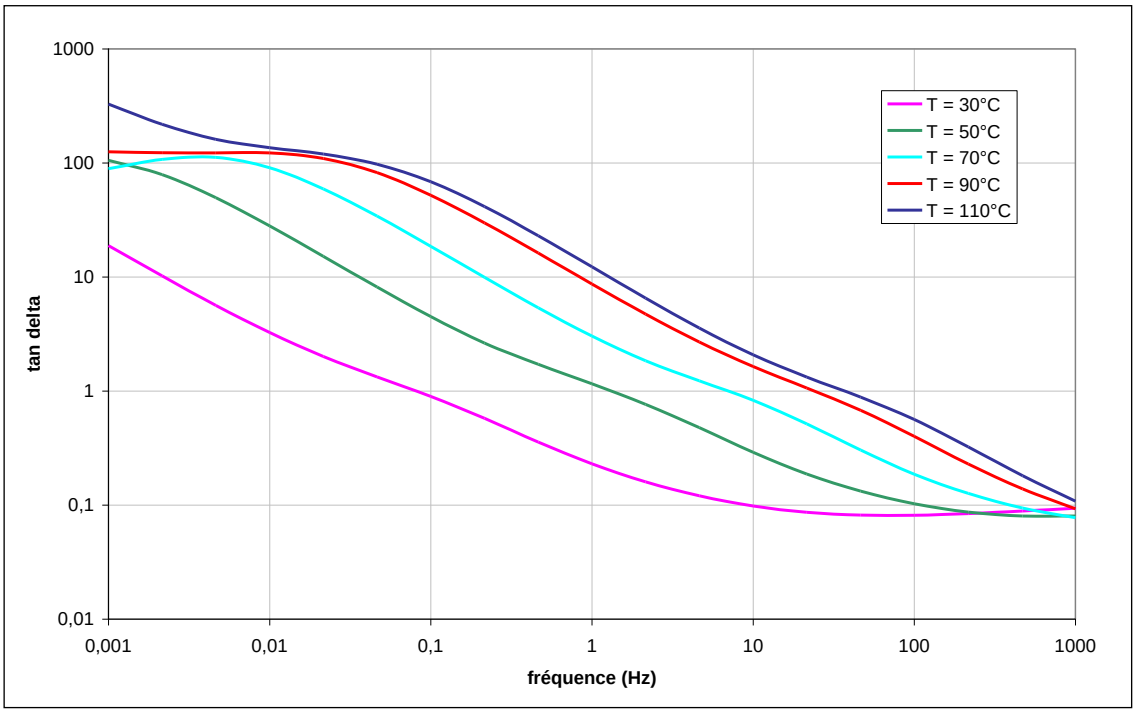


Figure 78 : Facteur de perte tan δ en fonction de la fréquence à différentes températures ; échantillon N2

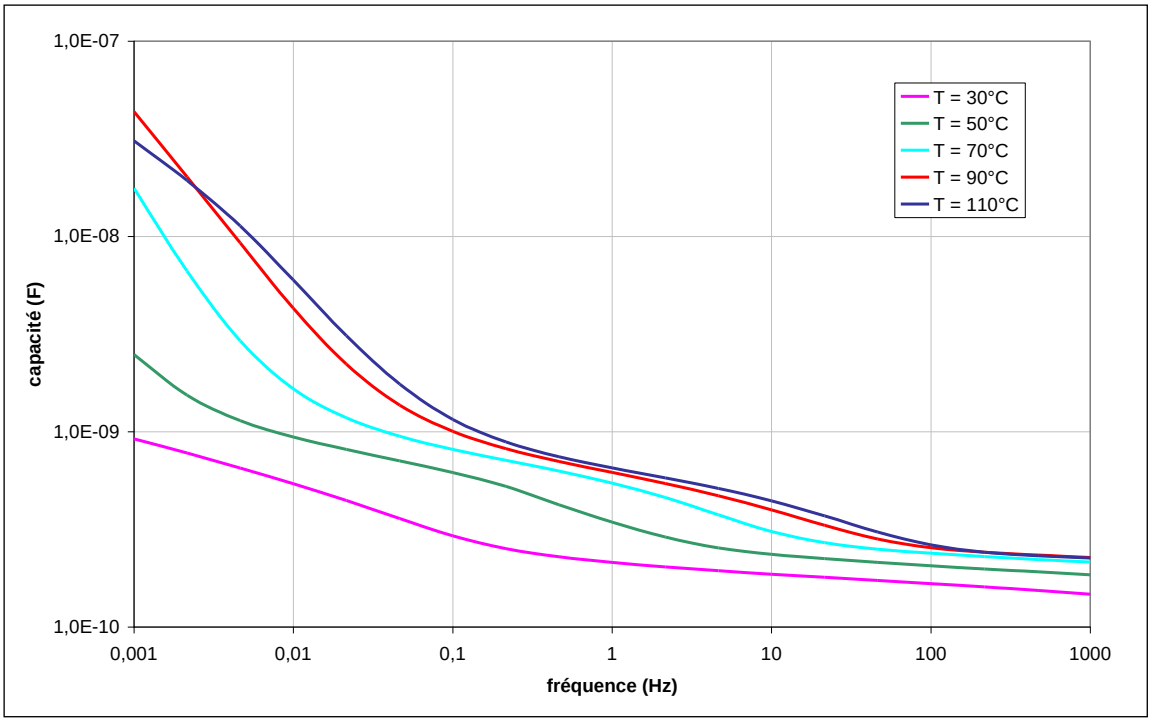


Figure 79 : Capacité en fonction de la fréquence à différentes températures; échantillon N2

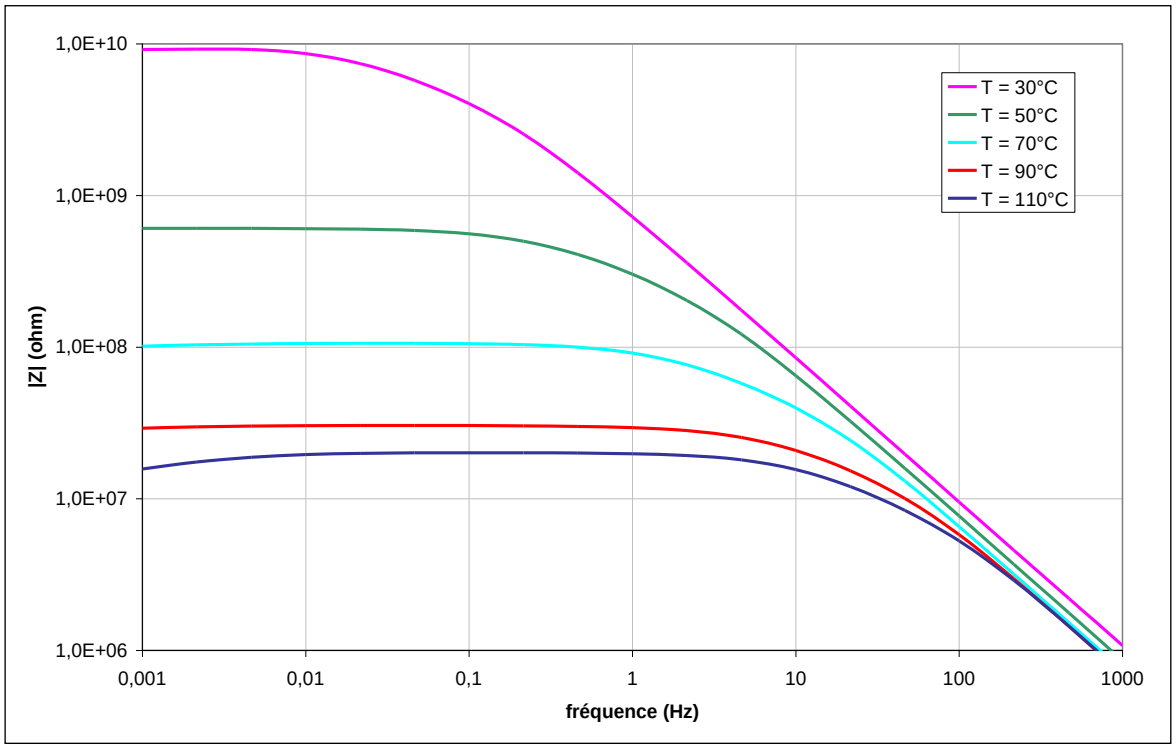


Figure 80 : Module |Z| en fonction de la fréquence à différentes températures; échantillon N2

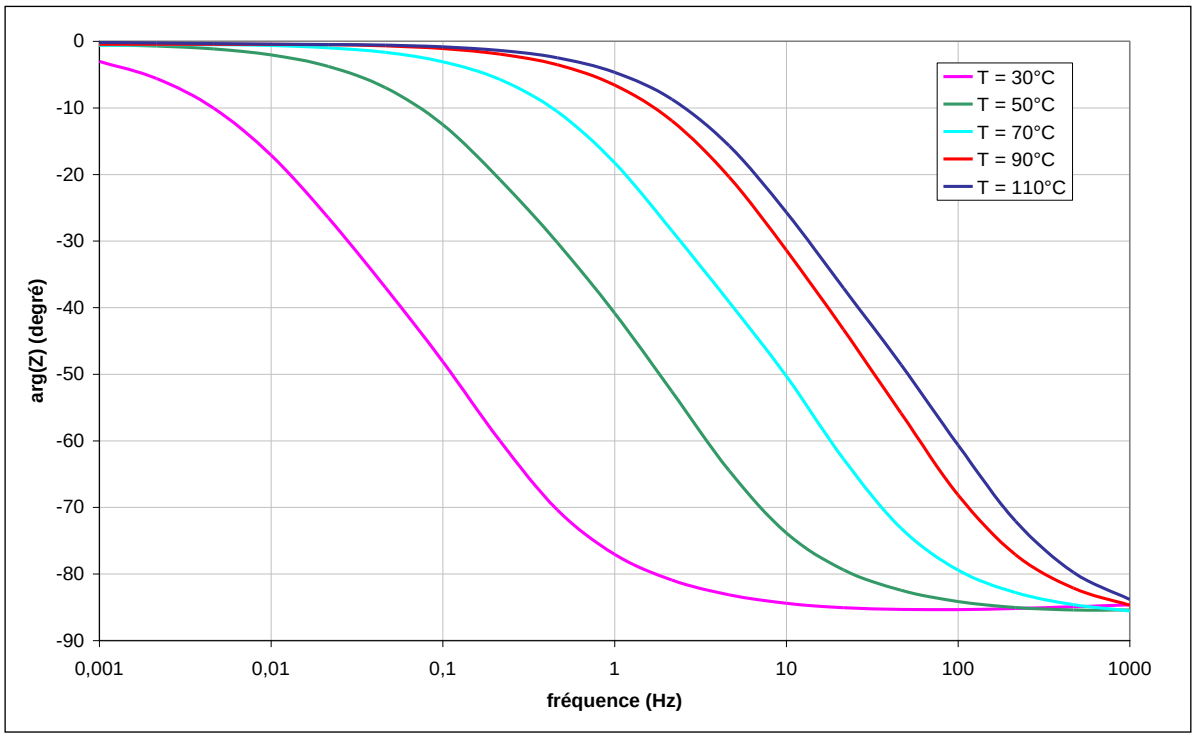


Figure 81 : Argument arg(Z) en fonction de la fréquence à différentes températures; échantillon N2

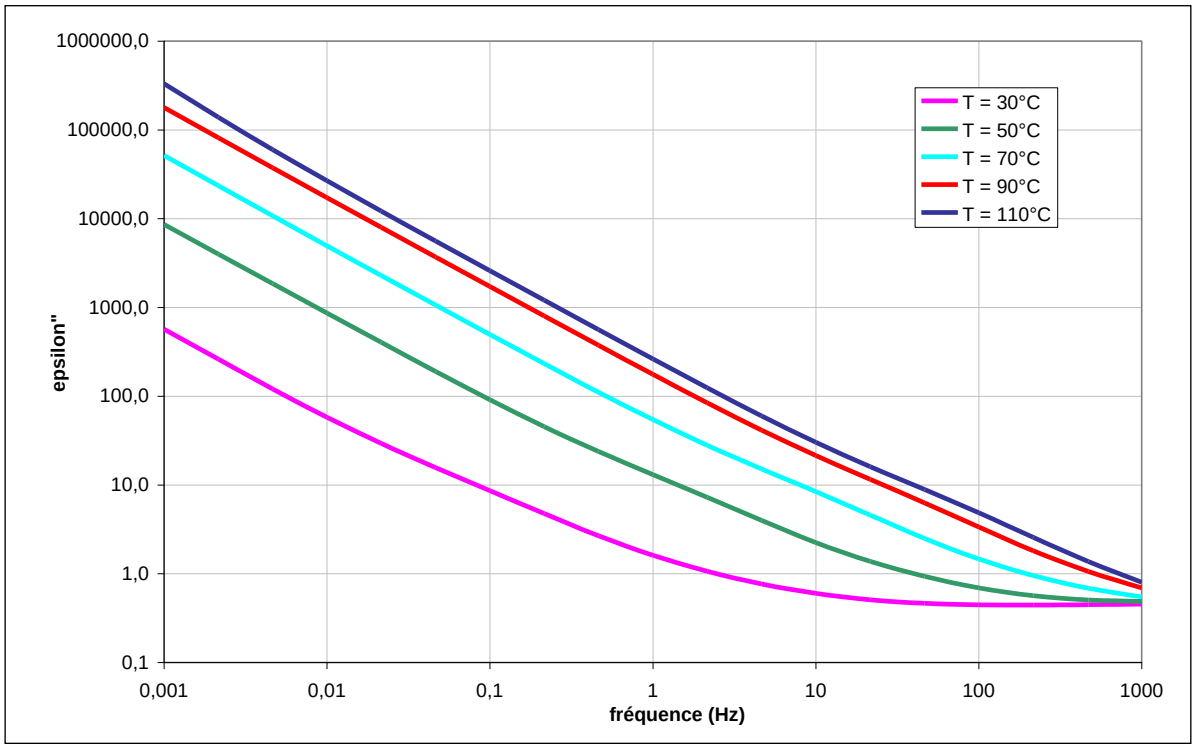


Figure 82 : Indice de perte ε" en fonction de la fréquence à différentes températures ; échantillon N2

On constate que l'échantillon N2 présente un comportement similaire à N1 si ce n'est un décalage en fréquence d'une décade.

Les figures montrent toutes que la température d'essai joue un rôle prépondérant dans le comportement des câbles. Elle a pour principal effet le décalage vers des fréquences hautes de l'apparition des phénomènes. Ainsi, si l'on prend l'exemple de l'échantillon N2 pour le facteur de pertes tanδ, le seuil de tan δ = 1 est atteint à 30°C pour 0,1 Hz contre 110°C pour 40 Hz soit un écart de plus de 2 décades. Si l'on s'intéresse à la valeur de tan δ à une fréquence fixe en fonction de la température, on retrouve cet écart dans l'autre sens: à 0,1 Hz et 30°C, tan δ = 1 alors qu'à 0,1 Hz et 110°C, tan δ = 80.

Enfin une mesure de résistance en courant continu a été réalisée sur l'échantillon N2 avec un pico ampèremètre Keithley. Cette mesure a pour but de vérifier la possibilité d'extrapoler la valeur de résistance à 1 mHz comme étant la résistance du matériau sous tension continue. La Figure 83 montre que cette extrapolation est non seulement possible mais valide. En effet l'écart de résistance constaté n'est que de 17% à 30°C et 10% à 70°C (Tableau 25).

Tableau 25 : comparaison des résistances en courant continu et extrapolées à 1 mHz de l'échantillon N2

tension : 500V						
Temp. (°C)	I stabilisé (A)	R DC		R extrapolé		écart (%)
30	4,52E-08	11,1	GΩ	9,18	GΩ	17
70	5,80E-06	86,2	MΩ	94,9	MΩ	10

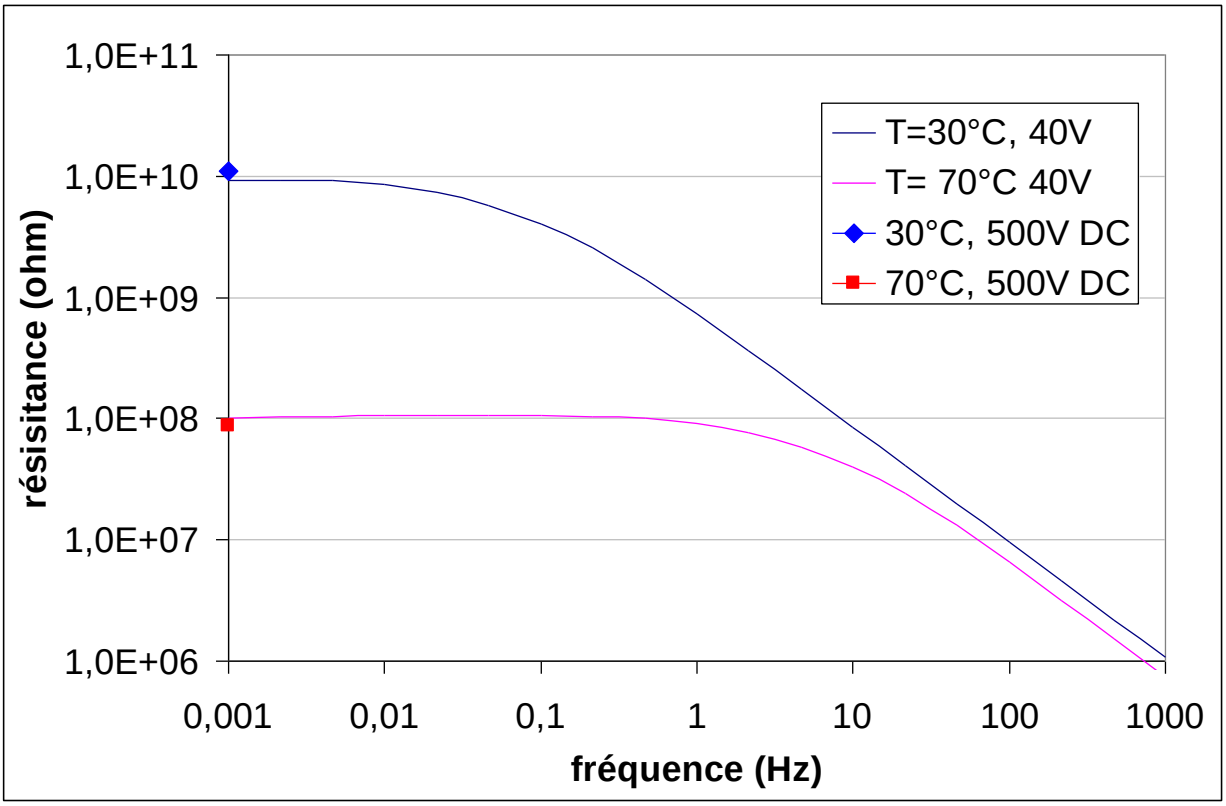


Figure 83 : Variation de la résistance en fonction de la fréquence et mesure de résistance en courant continu de l'échantillon N2

La diminution de l'écart observé entre résistance extrapolée et résistance DC quand la température augmente est cohérente. Une mesure à 30°C à fréquence plus faible aurait certainement donné un écart plus faible que 17%.

- **Comparaison N1 – N2**

Les expertises réalisées par EDF R&D ont permis de mettre en évidence une différence de constante d'isolement entre les échantillons N1 et N2. Cette différence se retrouve en spectroscopie diélectrique lorsque l'on compare les résultats obtenus entre les deux échantillons (Figure 84 à Figure 88).

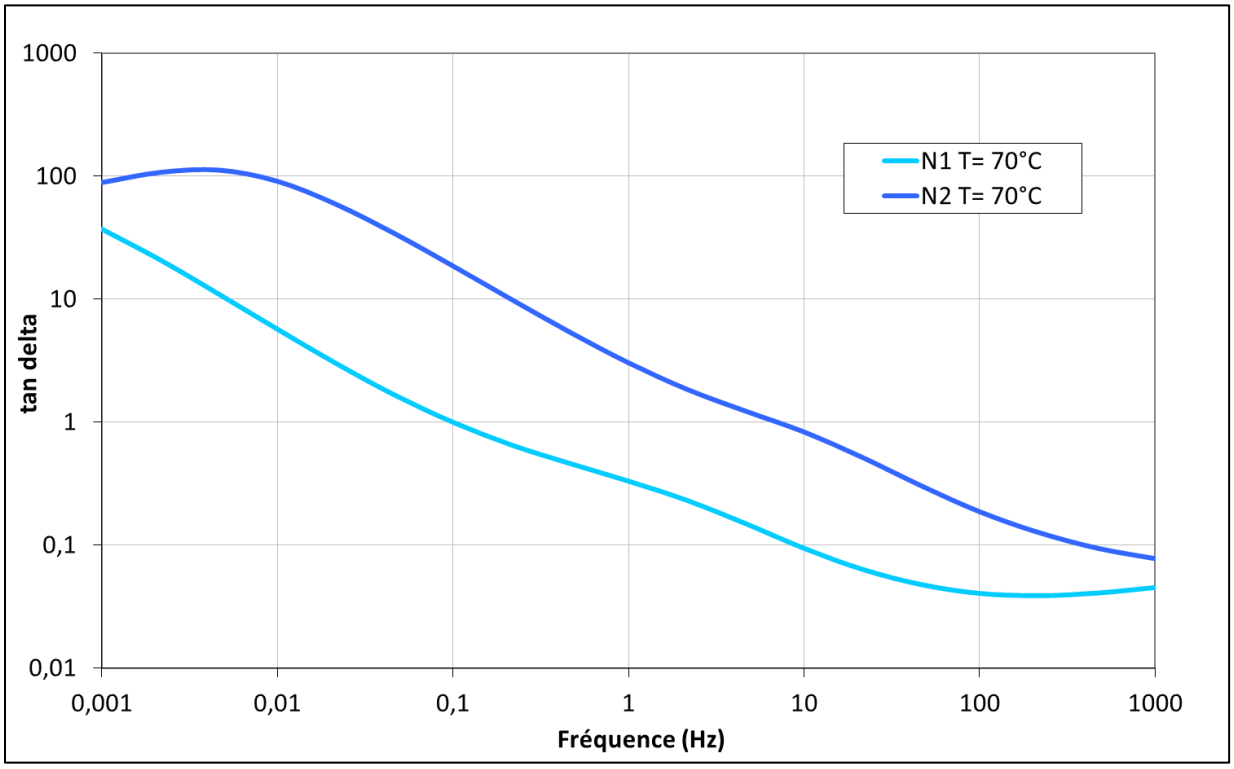


Figure 84 : comparaison du facteur de perte tan δ en fonction de la fréquence des échantillons N1 et N2 à 70°C

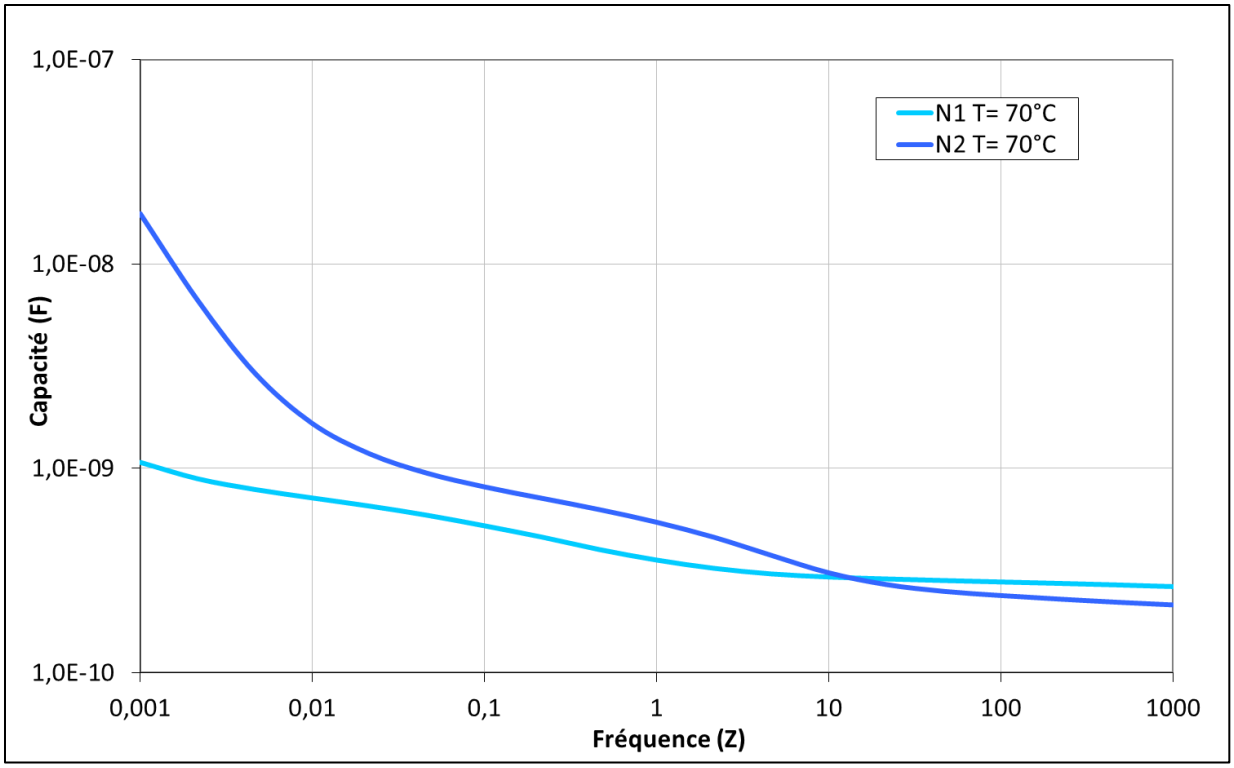


Figure 85 : comparaison de la capacité en fonction de la fréquence des échantillons N1 et N2 à 70°C

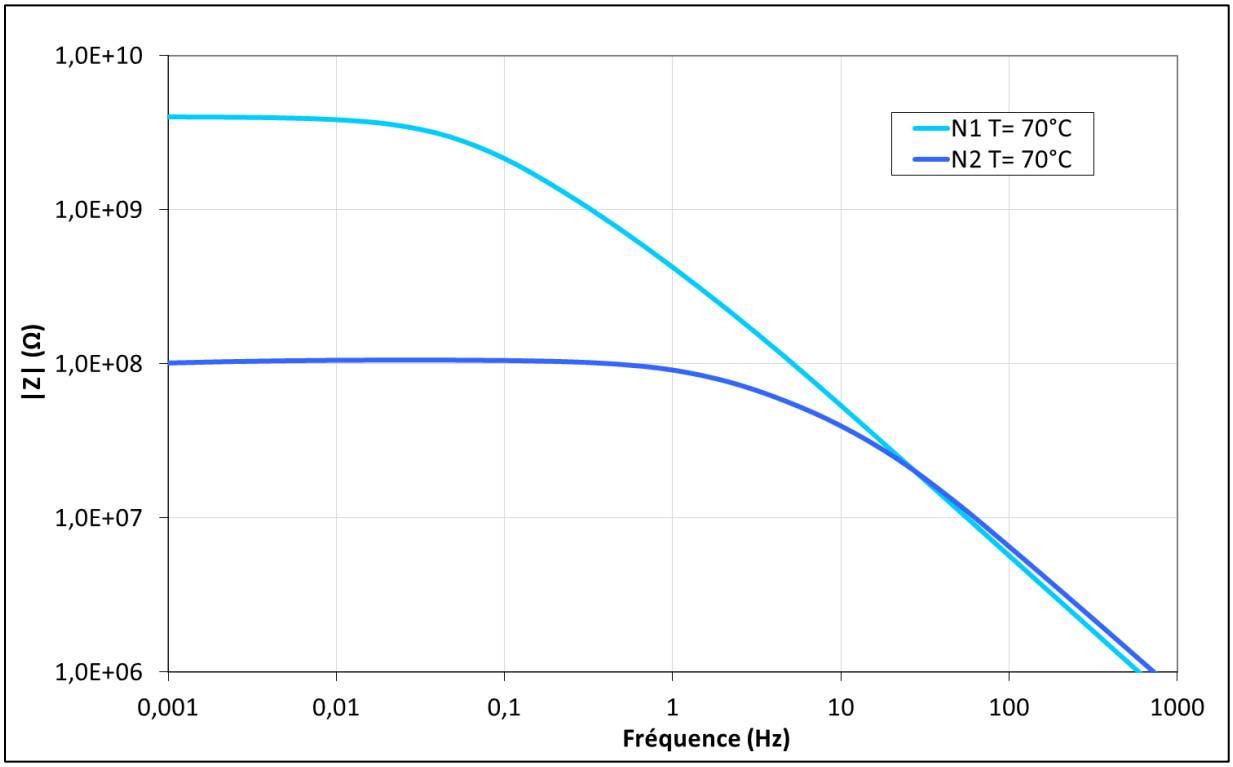


Figure 86 : comparaison de |Z| en fonction de la fréquence des échantillons N1 et N2 à 70°C

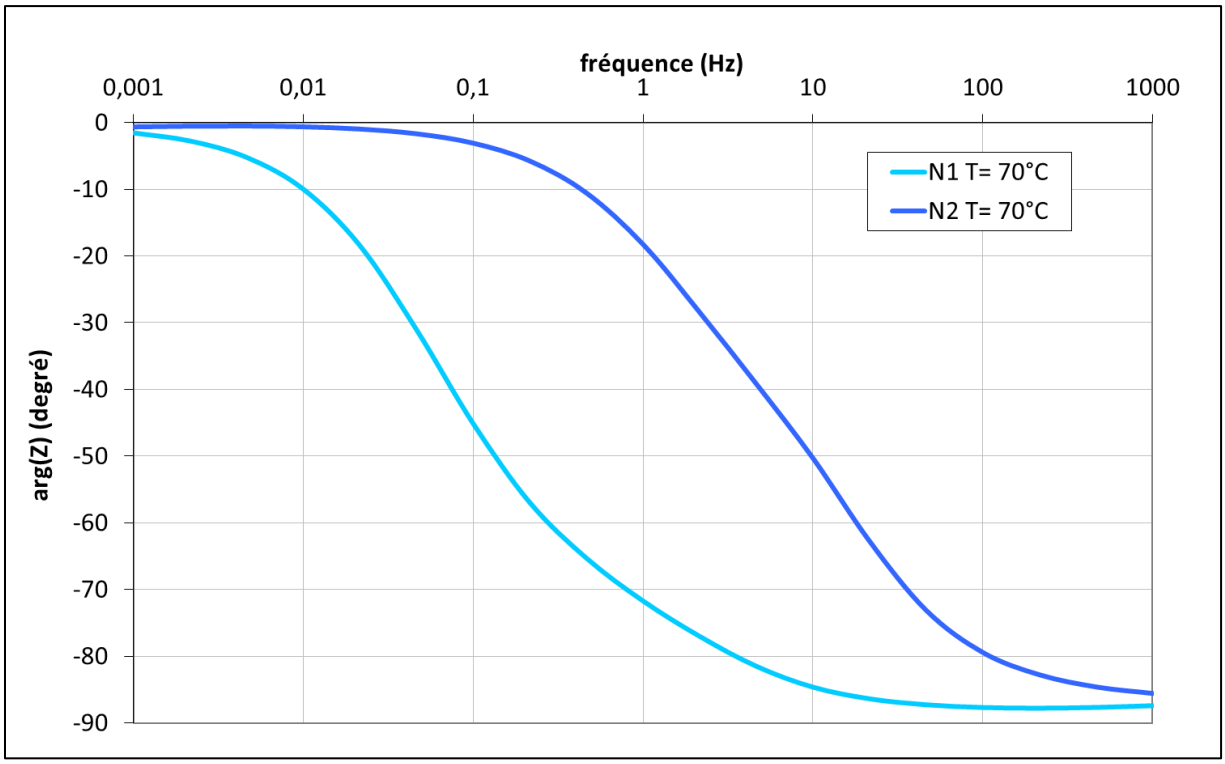


Figure 87 : comparaison des arguments arg(Z) en fonction de la fréquence des échantillons N1 et N2 à 70°C

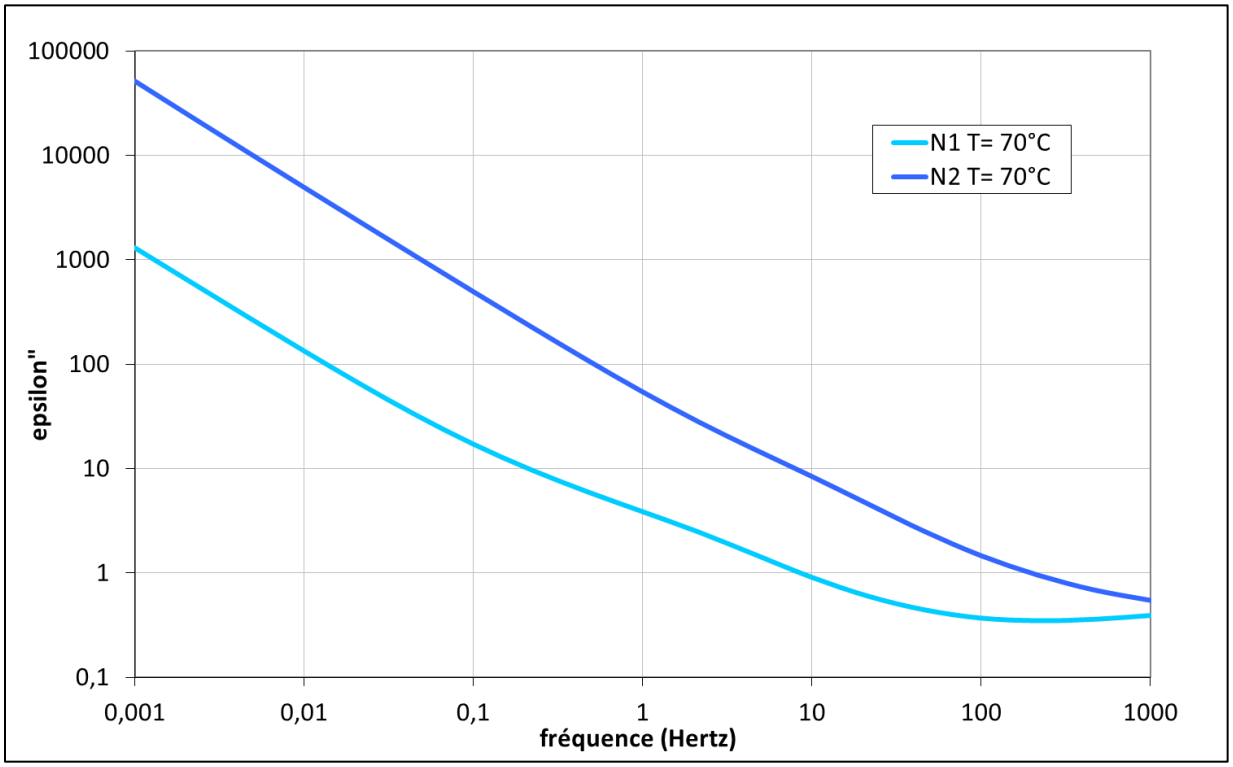


Figure 88 : comparaison de l'indice de perte ε" en fonction de la fréquence des échantillons N1 et N2 à 70°C

Cette différence se caractérise par une chute d'une à deux décades des propriétés diélectriques (facteur de perte et coefficient Ki) selon la fréquence mais également la température de mesure.

On peut constater que l'effet du vieillissement se caractérise entre les câbles N1 et N2 par un effet de translation des courbes de comportement. Le facteur de glissement est de l'ordre de 40°C. On peut donc déduire le comportement de N2 à partir de N1 en appliquant un glissement de 40°C et vice versa.

Pour justifier cette différence de propriétés diélectriques notre hypothèse est que l'environnement extérieur tient une place importante dans le vieillissement des câbles. Comme nous l'avons déjà indiqué, les câbles peuvent cheminer dans différentes galeries qui peuvent aussi bien passer en extérieur que dans des bâtiments. Les câbles vont alors être soumis à des conditions très différentes de température ambiante ce qui va influer sur leur capacité à évacuer les calories et donc sur la température de l'isolant en fonctionnement. La cinétique de dégradation de l'isolant en sera donc modifiée. Un même câble pourra alors présenter des tronçons plus altérés que d'autres.

1.4.2. Analyse des pertes

Il est possible de mettre en évidence les phénomènes de polarisation à partir des courbes de l'indice de perte ε". En effet cet indice de perte, tel qu'il est calculé, englobe les pertes par conduction et les pertes par polarisation :

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon''_{polarisation}$$

Ces dernières étant faibles par rapport aux pertes par conduction, elles sont peu visibles sur la Figure 88. Comme le montre l'expression ci-dessus, la pente -1 correspond aux phénomènes de conduction. Les conductivités peuvent donc être déduites des coefficients directeurs des droites et ce pour chaque température.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 26 :

Tableau 26 : Conductivités des échantillons N1 et N2 en fonction de la température

	conductivités ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)				
	30°C	50°C	70°C	90°C	110°C
N1	$1{,}61.10^{-12}$	$1{,}16.10^{-11}$	$9{,}33.10^{-11}$	$5{,}22.10^{-10}$	$2{,}80.10^{-9}$
N2	$4{,}03.10^{-11}$	$6{,}12.10^{-10}$	$4{,}13.10^{-9}$	$1{,}23.10^{-8}$	$1{,}87.10^{-8}$

Pour mettre en évidence les phénomènes de polarisation, le module diélectrique relatif M_r'' = ε_0 M'' est présenté sur la Figure 89. L'expression du module diélectrique M'' est la suivante :

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon'')^2 + (\varepsilon')^2}$$

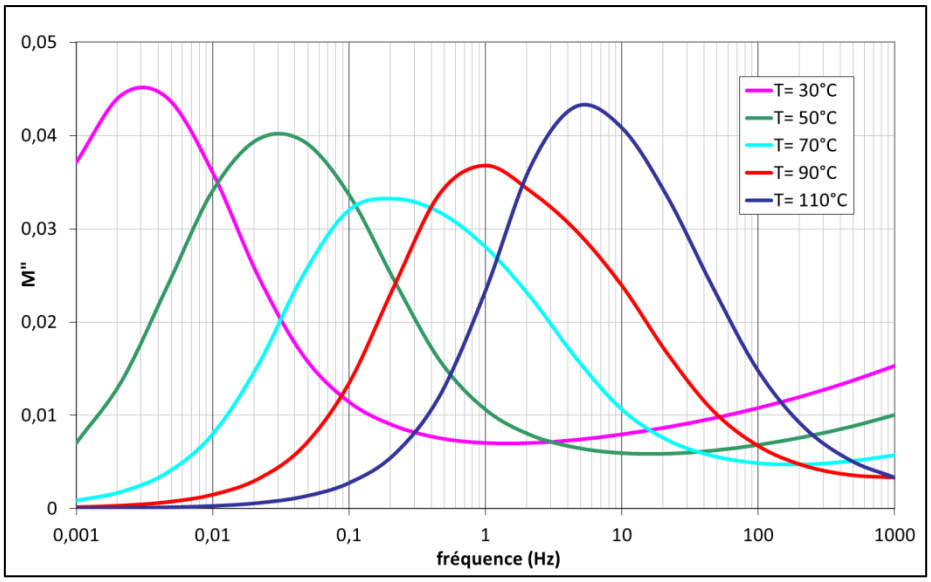


Figure 89 : variation du module diélectrique relatif M_r'' en fonction de la fréquence à différentes températures, échantillon N1

A partir du tracé de M'' en fonction de la fréquence pour différentes températures, nous pouvons accéder à la fréquence du maximum de chaque pic puis d'en représenter leur variation en fonction de 1/T (Figure 90)

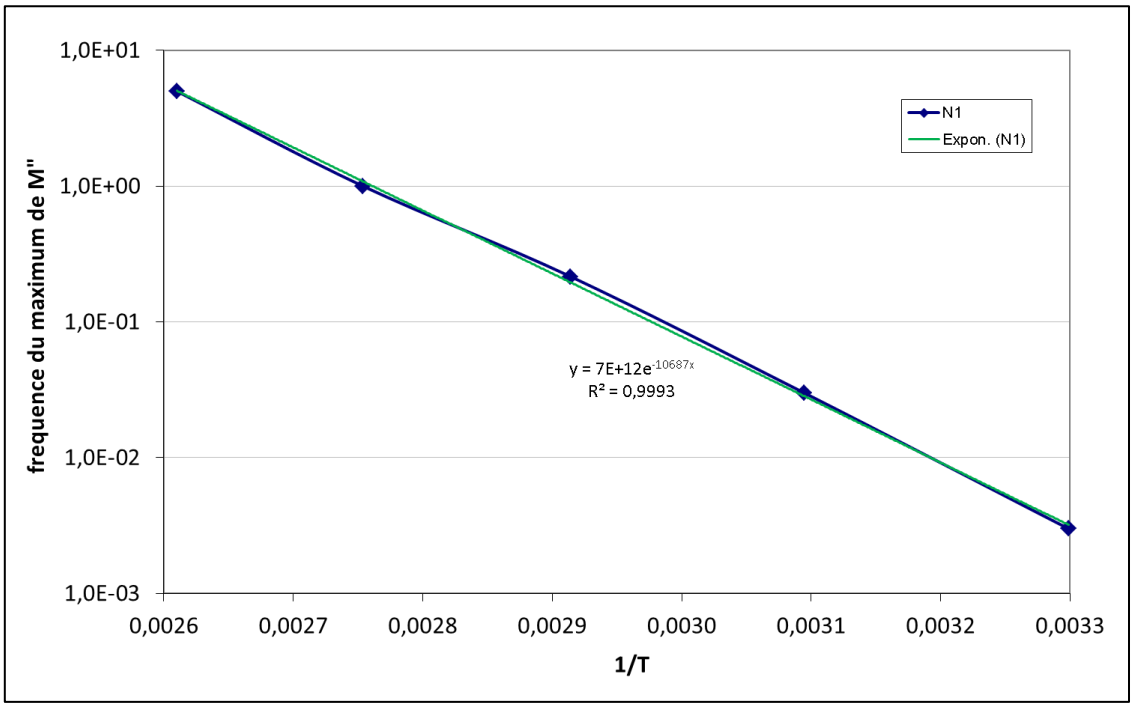


Figure 90 : variation de la fréquence du maximum de M'' en fonction de 1/T, échantillon N1

Ces représentations montrent que les phénomènes de pertes par polarisation apparaissent à des températures d'autant plus importantes que la température est élevée, et ce quel que soit l'échantillon (N1 ou N2). La linéarité de la Figure 90 indique une activation thermique de ce phénomène. On a constaté également que pour l'échantillon le plus altéré (N2), ces phénomènes se produisent pour des températures équivalentes à des fréquences plus importantes.

1.4.3. Effet de la tension

Des mesures diélectriques ont été effectuées avec le Programma IDA200 à différents niveaux de tension. Les tensions, appliquées entre l'âme et l'écran en cuivre, sont 200V, 1,2kV, 2kV et 4kV. Les mesures ont été effectuées à 70°C afin de se rapprocher des conditions nominales maximales d'utilisation (Figure 91).

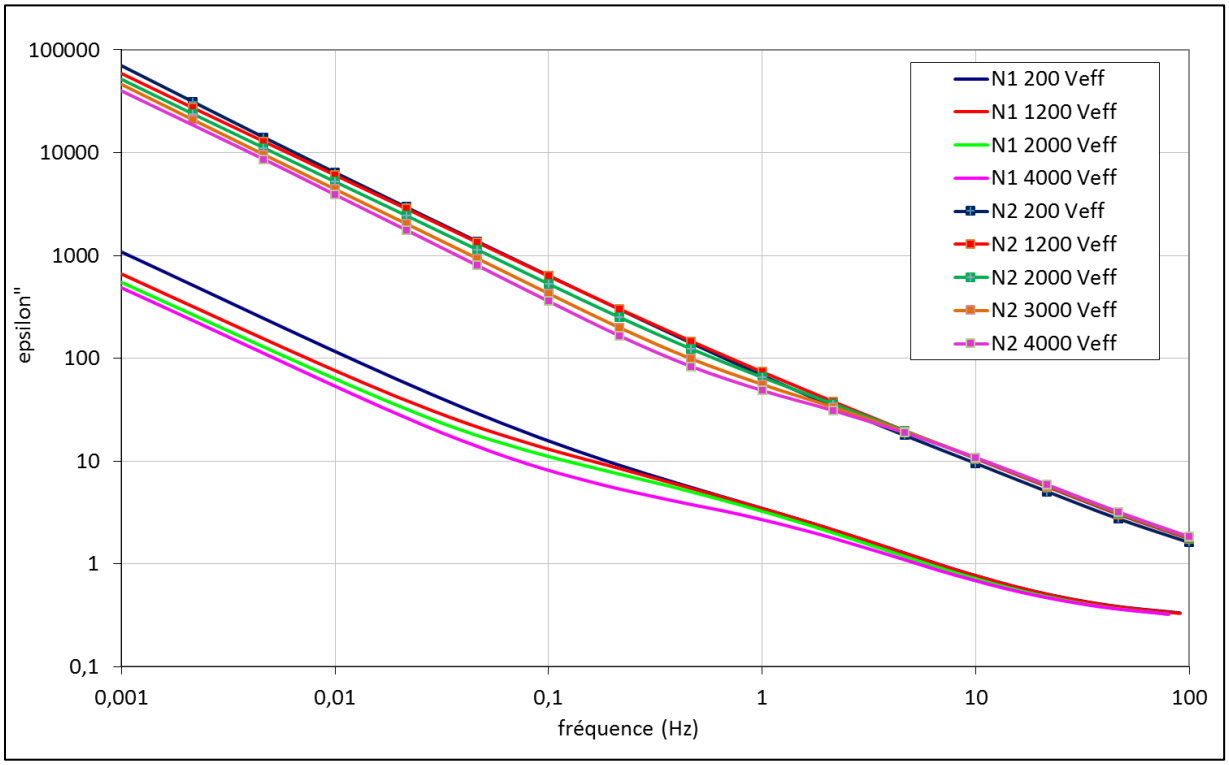


Figure 91 : Indice de perte ε" en fonction de la fréquence à différentes tensions

Ce graphe montre que la tension a un effet sur le comportement du câble. Cet effet est assez surprenant dans la mesure où l'indice de perte diminue avec la tension aux basses fréquences. Ce phénomène a déjà été observé dans des cas où l'isolation était réalisée au papier imprégné. Dans ce cas-là, cet effet, appelé effet Garton (47) (48), a été expliqué par une diminution du temps de transport des charges dans les couches d'huile lorsque la tension augmente. De ce fait, lorsque la totalité des charges a été transférée (d'autant plus rapidement que la tension est élevée), elles ne contribuent plus aux pertes diélectriques.

On peut cependant noter que l'effet de la tension est moins marqué dans le cas de l'échantillon N1 qui est moins altéré d'un point de vue diélectrique que N2. Cela pourrait corroborer le fait que le vieillissement induit l'apparition d'éléments facilitant la conduction électrique dans le matériau. Ces éléments pourraient être aussi bien des espèces chimiques (ions) que des doubles liaisons. La déshydrochloruration est un mécanisme de dégradation pouvant être à l'origine de l'apparition à la fois de doubles liaisons et d'espèces ioniques.

1.4.4. Recherche d'une loi de comportement en fonction de la température

1.4.4.1. Effet de la température

L'effet de la température sur le facteur de perte et sur la constante d'isolement Ki est représenté respectivement sur la Figure 92, la Figure 93 et la Figure 94 :

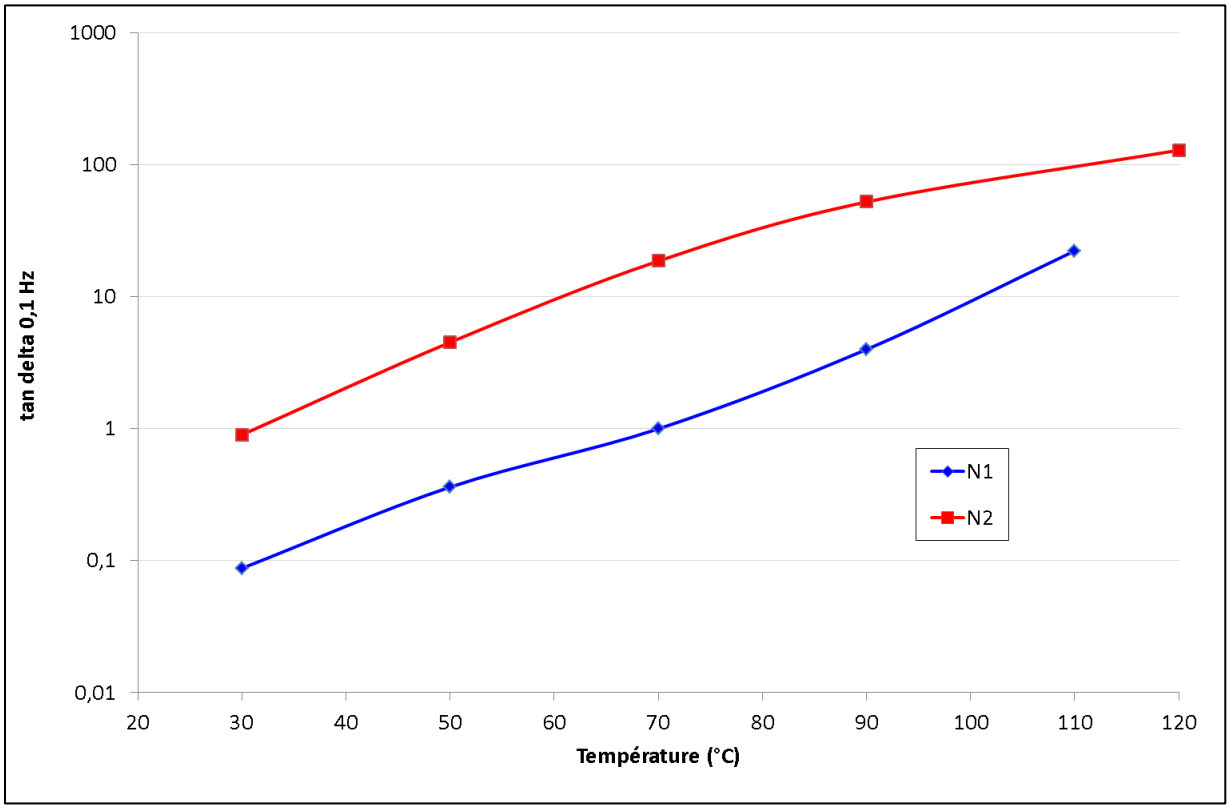


Figure 92 : variation du facteur de perte à 0,1 Hz en fonction de la température

Les facteurs de pertes à 0,1 Hz et 50 Hz étant le résultat de différents phénomènes physiques (conduction et polarisation principalement), leurs représentations en fonction de l'inverse de la température pour la recherche d'une loi de comportement n'aurait pas de signification. L'étude de la variation de la constante d'isolement et de la conductivité en fonction de l'inverse de la température peut, quant à elle, apporter des informations sur les modes de conduction du matériau.

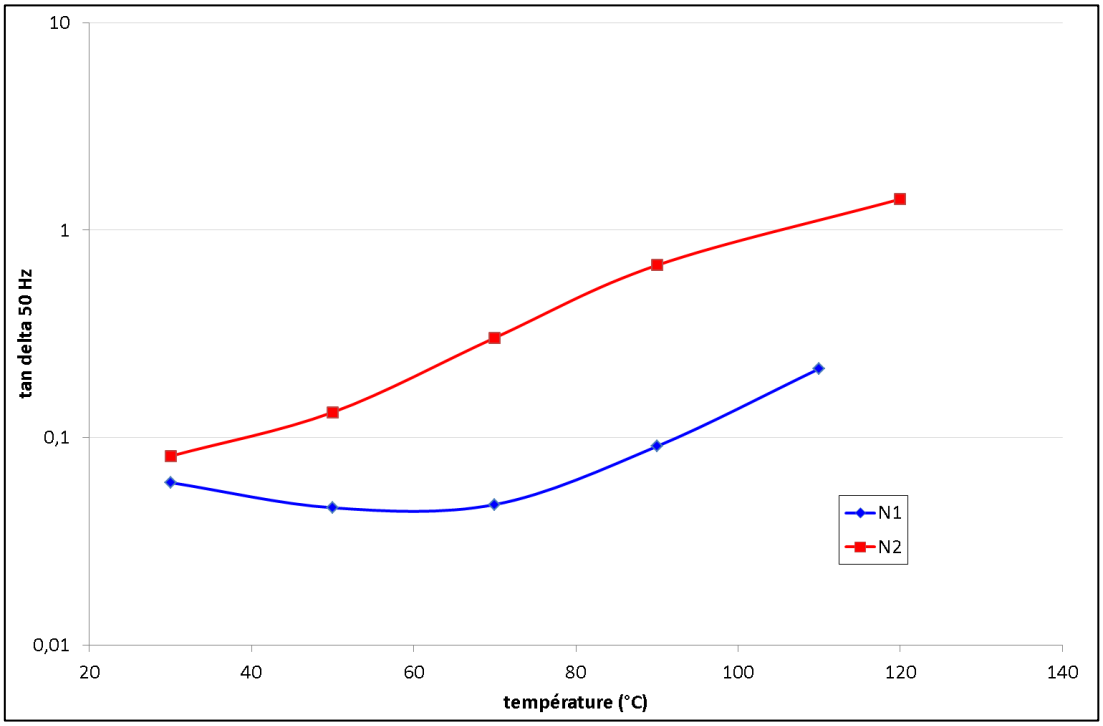


Figure 93 : variation du facteur de perte à 50 Hz en fonction de la température

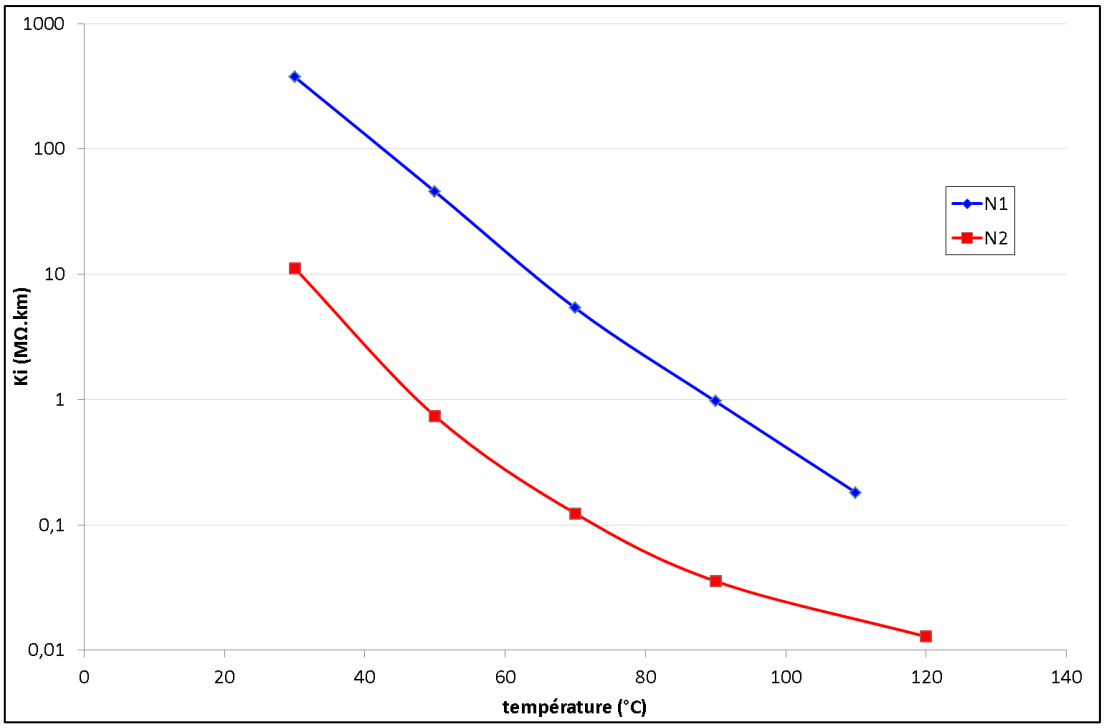


Figure 94 : variation de la constante d'isolement en fonction de la température

1.4.4.2. Recherche d'une loi de comportement

Afin d'aller plus loin dans cette approche de l'effet de la température, un essai a été réalisé en élargissant la gamme de température étudiée. L'utilisation d'une enceinte climatique nous a ainsi permis de balayer un intervalle de température de -30°C à 120°C.

La mise en évidence de phénomènes de conduction en basse fréquence nous a conduit à représenter les résultats obtenus sous la forme log(x)=f(1/T). Cette représentation doit nous permettre de vérifier si la loi d'Arrhenius peut être appliquée. C'est en effet cette loi qui est employée lorsque des corrections de température doivent être faites lors de mesures sur site.

La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est donnée Figure 95.

Rappel : le passage de la constante d'isolement à la conductivité est donné par la relation :

$$Ki = \frac{\ln(10)}{2\pi} \times \rho = \frac{\ln(10)}{2\pi} \times \frac{1}{\sigma}$$

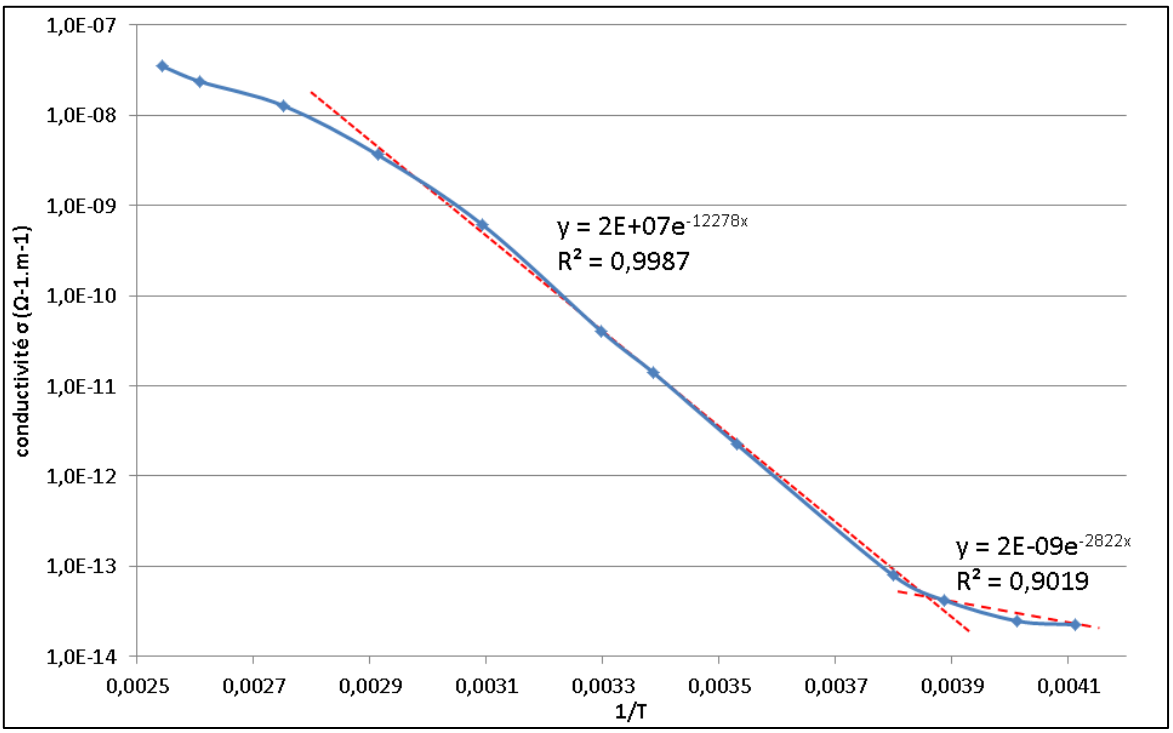


Figure 95 : logarithme de la conductivité en fonction de 1/T, échantillon N2

L'évolution de la conductivité permet de déterminer deux zones distinctes et de calculer pour chacune de celles-ci une énergie d'activation (Tableau 27). La première zone correspond aux basses températures (-30°C < T°C < -16°C) et la seconde zone, plus étendue, correspond à l'intervalle -10°C < T°C < 70°C.

Tableau 27 : calculs des énergies d'activation des deux zones

	basse T°C	"haute" T°C
pente ($\Omega^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$)	2822	12278
Ea (kJ.mol)	23,5	102
Ea (eV)	0,24	1,05

Ce résultat met en évidence la présence de deux modes de conduction dans le matériau. En effet une énergie d'activation de l'ordre de l'électronvolt peut être associée à une conduction ionique tandis qu'une énergie d'activation de l'ordre de 0,25 eV est associée à des phénomènes de conduction électronique **Source spécifiée non valide.**. A très basse température la conduction électronique est donc prédominante. La présence de ces deux modes de conduction est compatible avec l'hypothèse de la déshydrochloruration comme il en sera discuté au chapitre 4.

Les variations de la constante d'isolement Ki et de la conductivité σ en fonction de 1/T sont présentées Figure 96 et Figure 97 :

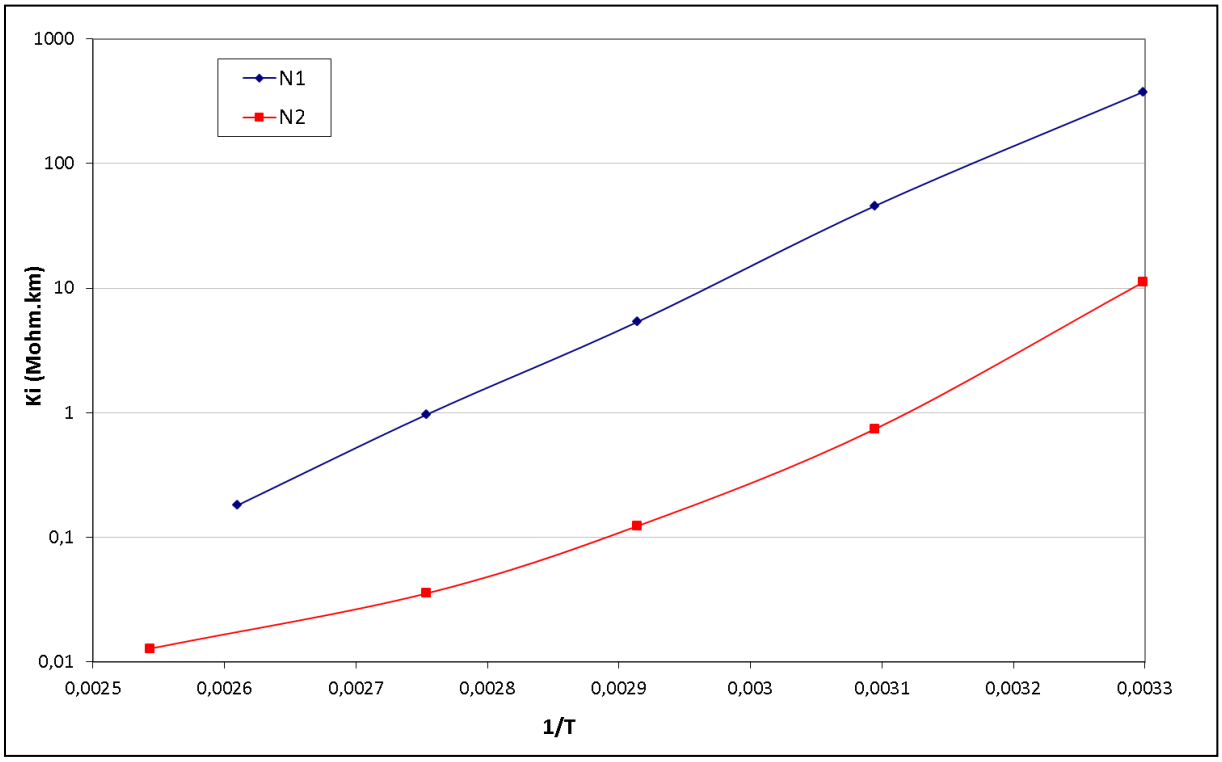


Figure 96 : logarithme de la constante d'isolement en fonction de l'inverse de la température

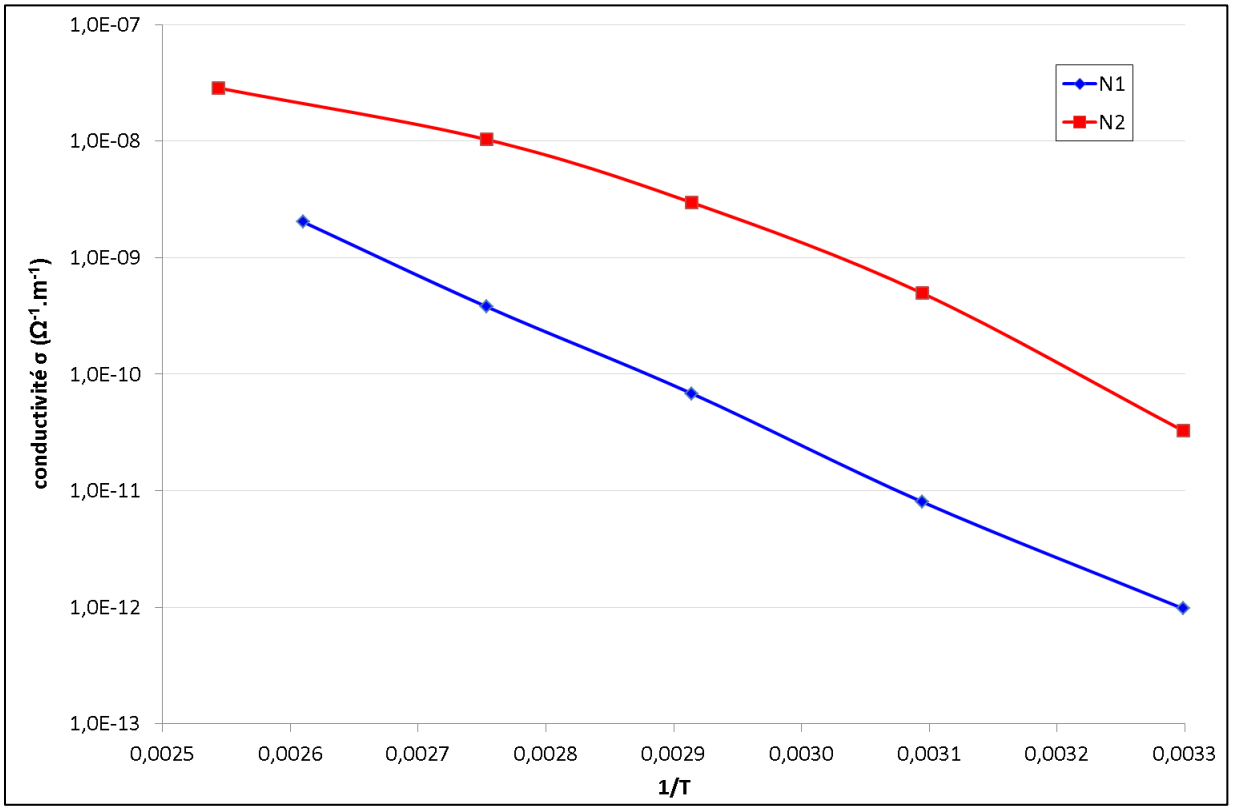


Figure 97 : logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température

Les Figure 96 et Figure 97 montrent une évolution quasiment linéaire de la constante d'isolement et de la conductivité. De plus, si l'on exclut les valeurs à haute température (> 90°C) et que l'on calcule l'équation de chacune des droites, on trouve des valeurs de pente similaires entre les deux échantillons (Tableau 28).

Tableau 28 : comparaison des pentes des droites de la Figure 97

	N1	N2
Pente (MΩ.km.K^{-1})	11123	10687

Ce comportement s'explique par la nature identique des phénomènes de conduction dans chacun des deux échantillons, mais à un degré plus important dans le cas du N2.

1.5. Réflectométrie

1.5.1. Objectifs et démarche

Dans le cadre de cette étude, les objectifs de cette méthode sont les suivants :

- identifier d'éventuelles variations d'impédance locales sur les tronçons de câbles PVC de façon à voir si elles peuvent être la cause des baisses d'isolement ;

- localiser précisément ces variations de façon à permettre un prélèvement ultérieur pour analyser la cause de la variation.

Les câbles retenus pour ces essais sont détaillés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : câbles retenus pour les essais de réflectométrie

Site	réf. Câble	Longueur (m)	Ki (MΩ.km)	tan δ x 10^{-3} à 0,1Hz	Structure câble
A	N1	14,5	474,1	95,9	sans armure
	N2	49	16,7	849	sans armure
	N3	32,8	15,9	754	sans armure
	N1-H	48,1	101,7	346	sans armure
	N2-H	47,7	56,4	379	sans armure
	N3-H	48,6	57,4	396	sans armure
B	câble 2	15,3	52,4	304	armure acier
	câble 3	15,2	79,6	227	armure acier
C	câble 2	35	79,5	191	armure acier
	câble 3	35	104,1	171	armure acier

1.5.2. Injection d'impulsion à l'Agilent

- **Echantillon N1**

La Figure 98 donne l'oscillogramme enregistré lors de l'injection d'une impulsion de 20 ns à l'échantillon N1.

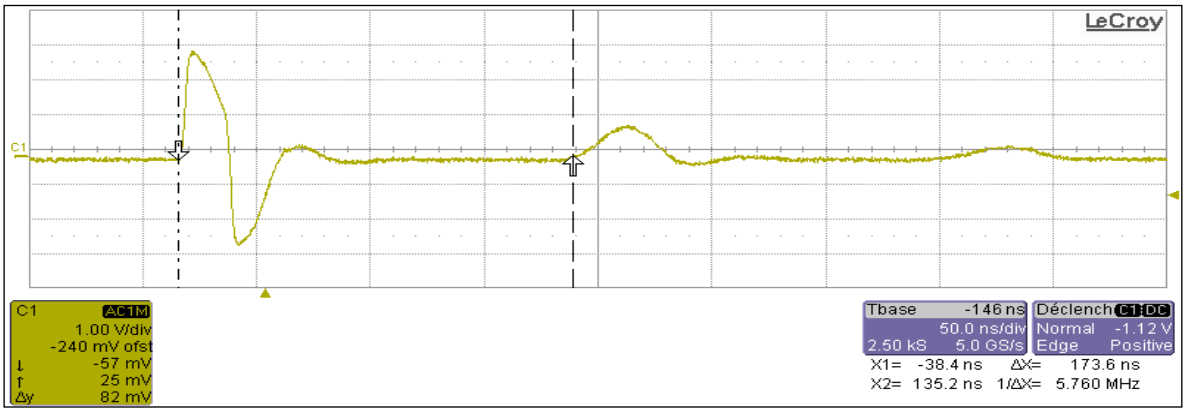


Figure 98 : N1 - réponse à l'injection d'une impulsion de 20ns à l'Agilent

On peut calculer la vitesse de propagation (V_c, en m/µs) grâce à la connaissance de la longueur du câble (L en m) et de la durée de réflexion (Δt = Δx sur les figures en µs) :

$$V_c = 2L/\Delta t$$

Le calcul de la vitesse de propagation dans cette configuration donne :

L = 14,5 m ; Δt = 174 ns ➔ **V_c = 166,6 m/µs** = 166 600 km/s.

La plupart du temps, cette vitesse est exprimée sous la forme $V_c/2$: $V_c/2$ = 83,3 m/µs.

Afin d'évaluer l'effet de la largeur d'impulsion, des essais ont été réalisés avec des impulsions de 5ns et 20ns afin d'estimer la zone aveugle induite par ces largeurs. La durée de fin des réflexions d'entrée est mesurée pour obtenir la longueur pour laquelle on ne pourrait pas détecter un éventuel défaut. Les enregistrements sont donnés Figure 99 et Figure 100.

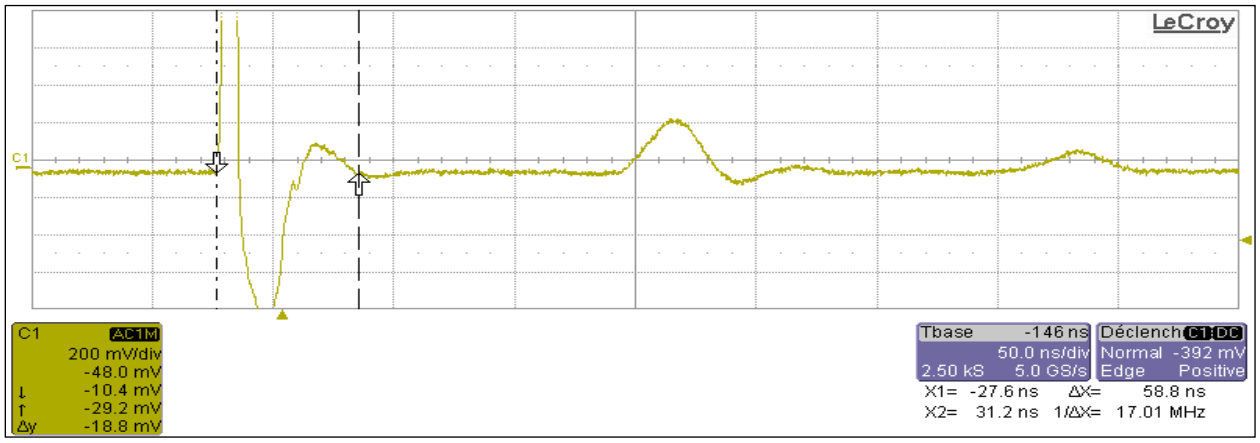


Figure 99 : Durée de fin de rebond pour une impulsion de 5ns, échantillon N1

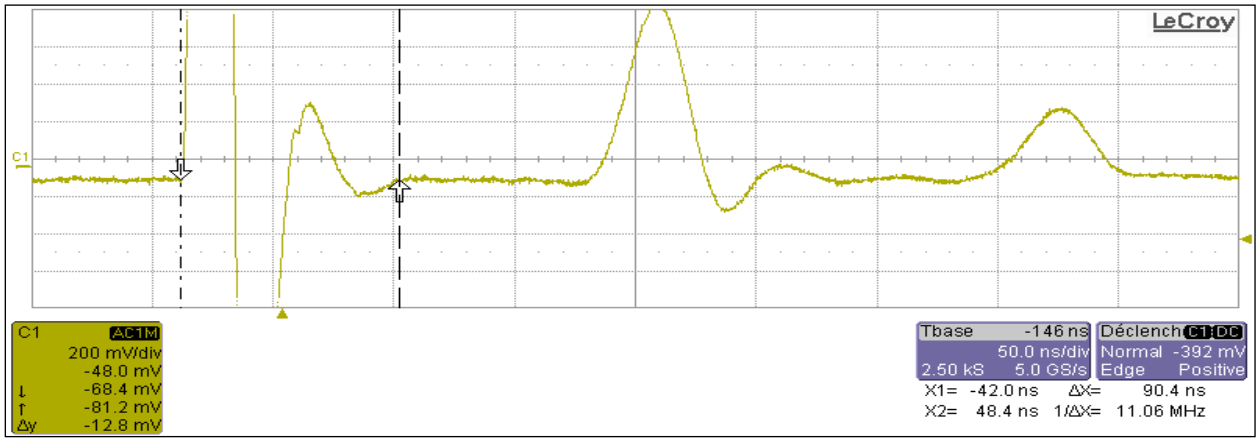


Figure 100 : Durée de fin de rebond pour une impulsion de 20ns, échantillon N1

Connaissant les vitesses de propagation on peut estimer la longueur de la zone aveugle :

- pour une impulsion de 5ns : Δt = 59ns, $V_c/2$ = 83,3 m/µs ➔ **x = 4,9 m**
- pour une impulsion de 20ns : Δt = 90ns, $V_c/2$ = 83,3 m/µs ➔ **x = 7,5 m**

Le fait d'avoir une impulsion quatre fois plus courte permet de gagner 2,5 mètres de zone aveugle. Cependant l'atténuation est beaucoup plus forte avec une impulsion plus brève, aussi nous privilégierons une forte amplitude de l'impulsion pour compenser la perte de signal avec la longueur.

Par la suite, l'injection d'une impulsion de 20 ns sera donc utilisée. Cette largeur nous permet de détecter des variations d'impédance (échantillon N2) tout en gardant une bonne sensibilité.

- **Echantillon N2**

L'enregistrement de la réponse à l'oscilloscope est donné Figure 101.

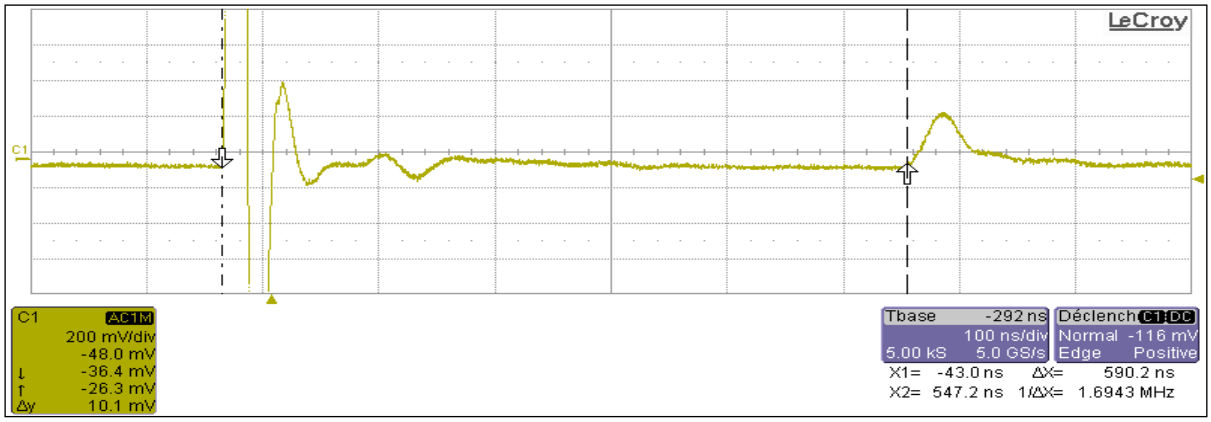


Figure 101 : N2 - réponse à l'injection coté 2 d'une impulsion de 20ns à l'Agilent

Le calcul de la vitesse de propagation dans cette configuration donne :

$$L = 49 \text{ m} ; \Delta t = 590 \text{ ns} \rightarrow \mathbf{V_c/2 = 83{,}1\ m/\mu s}$$

De plus, on peut distinguer une variation d'impédance dont il est possible, connaissant a vitesse de propagation, de déterminer la position. La Figure 102 nous permet de déterminer la durée de réflexion due à cette variation.

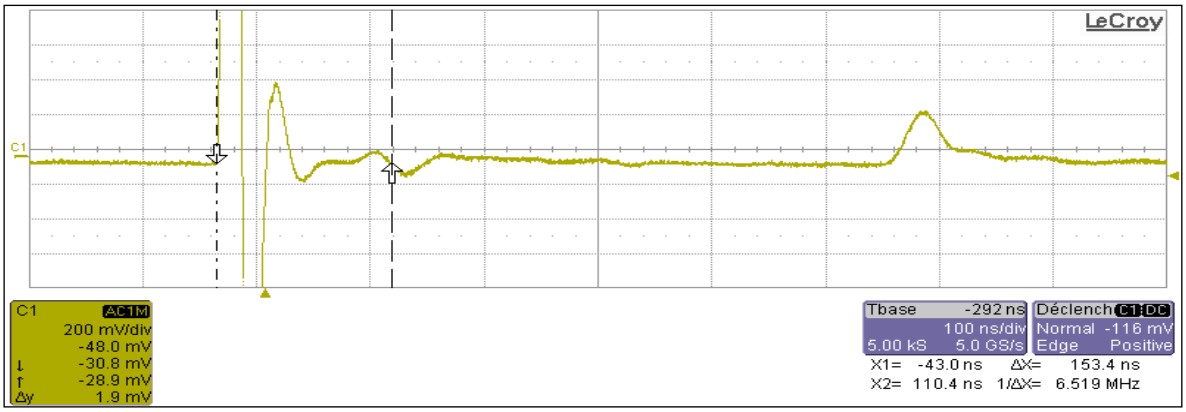


Figure 102 : N2 - détermination de Δt de la variation d'impédance

Le calcul de la position de cette variation d'impédance est :

$$V_c/2 = 83{,}1\ m/\mu s\ ;\ \Delta t = 153\ ns \rightarrow x = V_c/2 * \Delta t \rightarrow \mathbf{x = 12{,}7m}$$

- **Autres échantillons**

Le Tableau 30 ci-dessous regroupe les différentes vitesses de propagation déterminées lors des essais conduits sur le reste des échantillons.

Tableau 30 : bilan des vitesses de propagation calculées

Site	réf. Câble	Vc/2 (m/µs)	Longueur	Structure câble	Variation Z oui / non
A	N1	83,3	14,5	sans armure	non
	N2	83,1	49	sans armure	oui
	N3	84,3	32,8	sans armure	oui
	N1-H	83,8	48,1	sans armure	non
	N2-H	81,8	47,7	sans armure	non
	N3-H	83,2	48,6	sans armure	non
B	câble 2	77,2	15,3	armure acier	non
	câble 3	75	15,2	armure acier	non
C	câble 2	76,8	35	armure acier	non
	câble 3	75,9	35	armure acier	non

On constate que les résultats obtenus sont cohérents pour des échantillons de câble provenant d'un même site (même constructeur, même année de fabrication). En effet les vitesses de propagation sont du même ordre de grandeur.

Les différents essais réalisés ont révélés la présence de variation d'impédance dans deux cas : sur les câbles N2 et N3 du site A. Ces variations n'ont pas pour origine un défaut décelable après une rapide observation visuelle des câbles concernés (pas de coupure ni de détérioration visible).

La connaissance des vitesses de propagation nous a permis d'estimer une zone de localisation de ces défauts.

1.5.3. Exploration avec le système LIRA

La méthode et les différents réglages du logiciel n'étant pas maitrisés, les résultats que nous présentons sont surtout exploratoires. Le logiciel LIRA calcule et donne automatiquement les paramètres électriques du système testé ainsi que la localisation d'un défaut lorsqu'il en détecte.

Le logiciel considère la présence d'un défaut sur le câble lorsque le signal est supérieur à 0dB. Sur les courbes présentées, on observe un pic initial et un pic final correspondant aux extrémités du câbles

et, lorsqu'il y en a, un ou des pics intermédiaires correspondant à des défauts ainsi que leur localisation.

La Figure 103 et la Figure 104 sont des captures d'écran enregistrées lors d'essais LIRA menés sur l'échantillon N2 (présence d'une variation d'impédance) et sur l'échantillon N1-H (absence de variation).

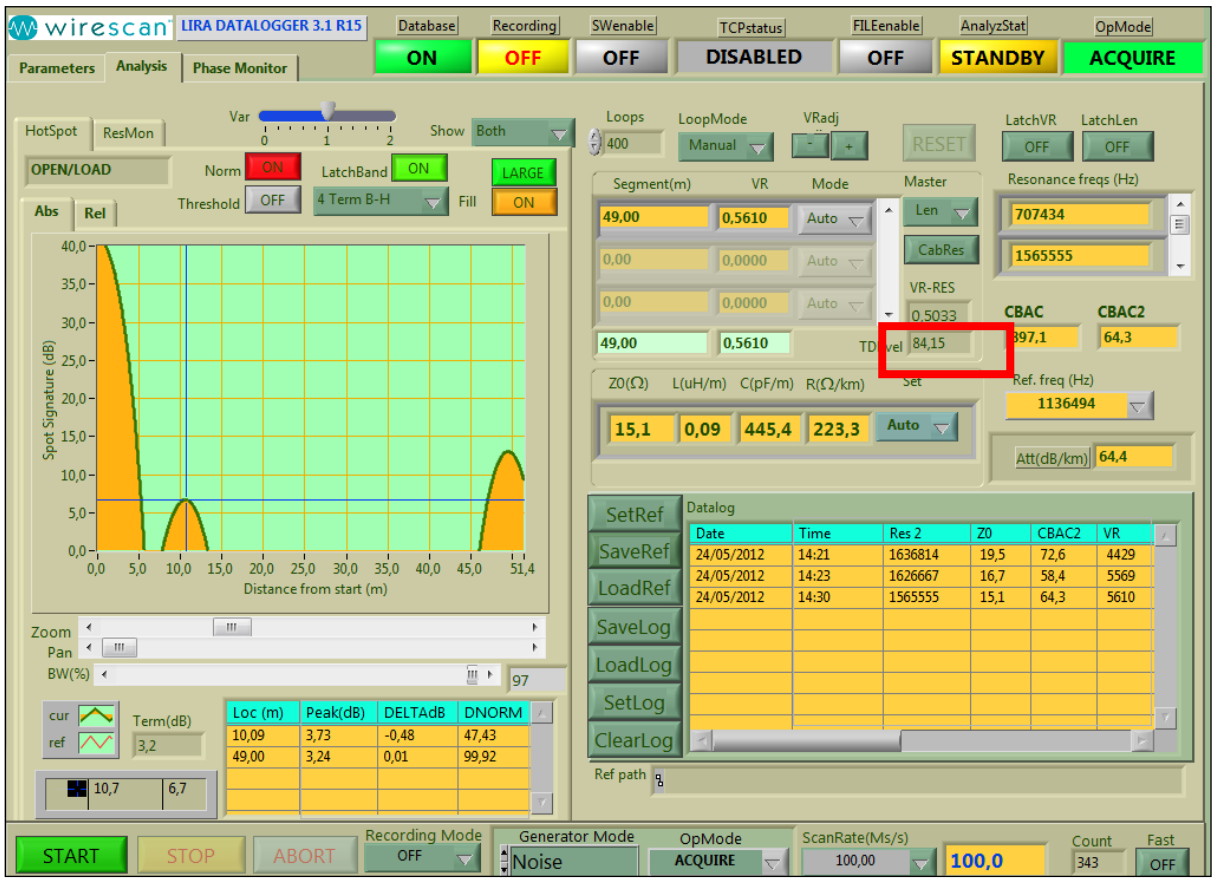


Figure 103 : essai LIRA – échantillon N2

L'essai sur l'échantillon N2 révèle la présence d'un défaut à environ 10 m du début du câble. Cette distance est en adéquation avec le résultat obtenu en réflectométrie ou le défaut était localisé à environ 12 m.

De plus, si l'on regarde la vitesse de propagation obtenue par cette méthode (encadré rouge), le résultat est également cohérent avec ceux obtenus précédemment.

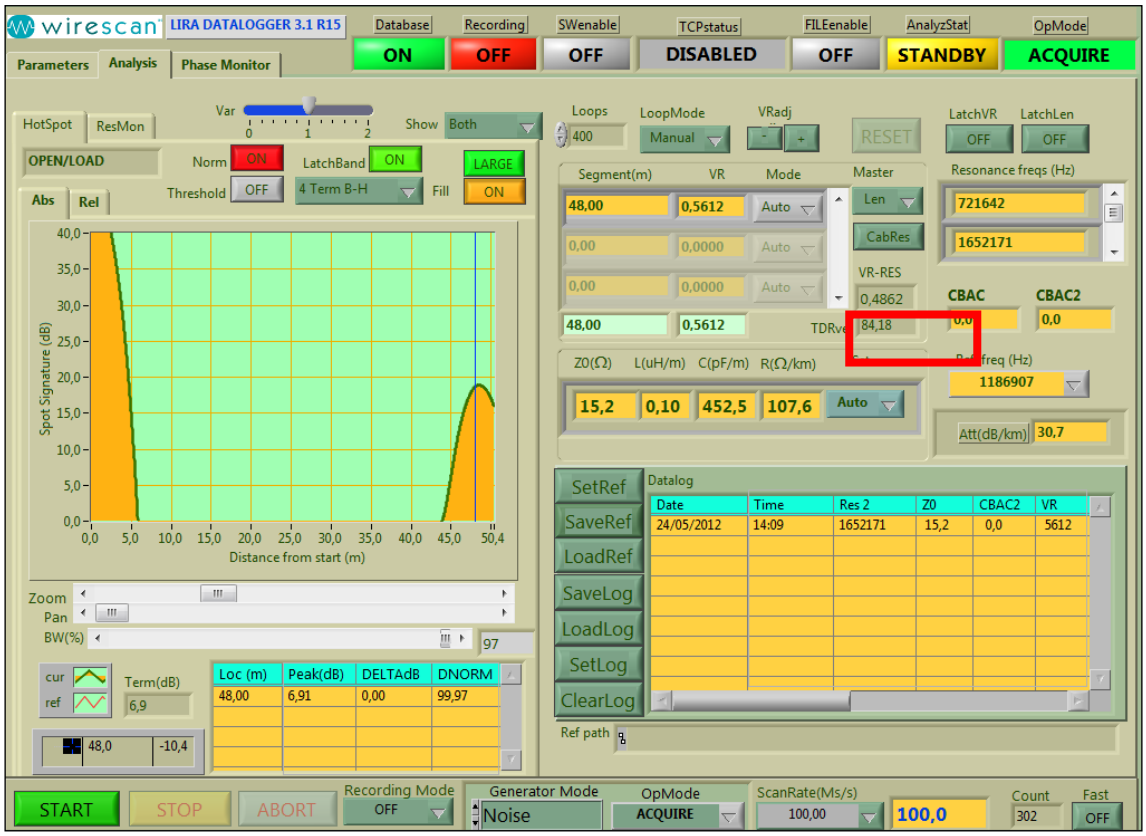


Figure 104 : essai LIRA – échantillon N1-H

Le Tableau 31 ci-dessous récapitule les résultats obtenus lors des essais conduits avec l'Agilent et avec le système LIRA :

Tableau 31 : comparaison des résultats Agilent et LIRA

câble	longueur	Vc/2 (m/µs)		Variation Z	
	(m)	Agilent	LIRA	Agilent	LIRA
site A - N2	49	83,1	84,15	oui	oui
site A - N3	32,8	84,3	83,73	oui	non
site A - N1-H	48,1	83,8	84,18	non	non
site A - N2-H	47,7	81,8	83,53	non	oui
site B - câble 3	15,2	75	74,54	non	non
site C - câble 2	35	76,8	78,21	non	non
site C - câble 3	35	75,9	77,22	non	non

Les oscillogrammes correspondant à ces différents échantillons sont donnés en annexe 10.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus en LIRA sont en accords avec ceux obtenus en réflectométrie avec l'Agilent. Dans les deux cas un défaut est bien détecté et localisé à 10-12 m d'une extrémité du câble et les vitesses de propagation concordent.

On notera cependant deux résultats contradictoires :

- la non détection en LIRA d'une variation d'impédance détectée à l'Agilent (site A – N3) ;
- la détection d'une variation d'impédance en LIRA non détectée à l'Agilent (site A – N2-H).

Ces observations doivent cependant être modérées en rappelant que les essais de LIRA ont été réalisés sans une bonne connaissance du système et de son paramétrage. Ceci peut être à l'origine des divergences constatées dans les résultats obtenus.

1.6. Décharges partielles

Les mesures de décharges partielles ont également pour but de mettre en évidence la présence de défauts dans le matériau ou dans la structure du câble. Ceux-ci pourraient être des cavités dans le PVC ou des décollements entre les différents constituants du câble.

Les premiers essais ont été réalisés sur de grandes longueurs de câbles avec un montage permettant de s'affranchir des décharges partielles parasites aux extrémités. Cependant seuls quatre échantillons présentaient une longueur suffisamment importante pour être testés. Le Tableau 32 reprend les résultats obtenus :

Tableau 32 : résultats des mesures de décharges partielles sur grandes longueurs de câbles

U (kV)	site A - N1		site A - N2		site A - N3		site B - câble 2	
	DP (pC)	observations	DP (pC)	observations	DP (pC)	observations	DP (pC)	observations
0	<< 4	palier 2 min	<< 10	palier 2 min	< 10	palier 2 min	< 6	palier 2 min
5	<< 4	palier 2 min	<< 10	palier 2 min	<< 10	palier 2 min	<< 6	palier 2 min
10	97	TADP à 8 kV	133	TADP à 8,5 kV	< 80	TADP à 8 kV	<< 6	palier 2 min
15	122	palier 2 min	140	palier 2 min	<< 80	palier 2 min	13	DP faible niveau à 12 kV
20	93	palier 15 min	120	palier 5 min	<< 64	palier 10 min	15,3	palier 15 min
20	42		80		<< 35		9	
15	35	palier 2 min	76	palier 2 min	<31	palier 2 min	<<6	extinction des DP
10	21	TEDP à 8kV	49	TEDP à 8 kV	< 30	TEDP à 7,5 kV	<<6	palier 2 min
5	<<4		<< 10		<< 10		<<6	palier 2 min
0	<<4	palier 2 min	<< 10	palier 2 min	< 10	palier 2 min	< 6	palier 2 min

L'analyse de ces résultats montre que l'apparition des décharges partielles se produit à des niveaux de tension proches d'un échantillon à l'autre dans le cas du site A. De plus cette tension (8 kV) est deux fois plus forte que la tension nominale d'utilisation des câbles (3,8 kV). Ce qui s'avère plutôt rassurant vis-à-vis de l'exploitation de ceux-ci. Cette remarque doit être nuancée par le fait que les paliers de tension sont élevés (5kV) et que les mesures sont réalisées à température ambiante alors que les câbles peuvent atteindre des températures de l'ordre de 70°C au cours de leur utilisation. Aussi, des mesures de décharges partielles ont donc été réalisées en température sur un échantillon plus court afin de pouvoir l'insérer dans une étuve. Ces essais ont été menés sur l'échantillon N2 du site A. Le tableau donne les valeurs de TADP relevées à 20°C et 70°C :

Tableau 33 TADP relevée pour l'échantillon court N2

température	20°C	70°C
TADP (kV)	4,4	3,5

Ces résultats indiquent qu'à température ambiante, la tension d'apparition des DP est beaucoup plus faible que celle obtenue sur échantillon long mais toujours supérieure à la tension nominale en utilisation. A 70°C la TADP atteint un seuil critique puisque sa valeur est plus faible que la tension nominale. Nous pouvons envisager qu'il y ait apparition de décharges partielles aux extrémités mais ceci est peu probable car, dans ce cas, la température n'aurait pas d'incidence. Cependant il se pourrait que les techniques de préparation du câble pour les mesures soient par contre responsables de ces valeurs faibles de TADP. En effet l'échantillon a été soumis à de nombreuses contraintes mécaniques lors de sa préparation et notamment le sciage de l'âme métallique. Ces contraintes ont pu entrainer l'apparition de microfissures ou de décollements entre les différentes couches, conduisant à l'apparition de décharges partielles à des niveaux de tension faibles par rapport à ceux attendus.

1.7. Comportement à haute température sous tension nominale

1.7.1. Objectifs

Afin d'évaluer l'impact de la baisse de résistance d'isolement sur la tenue diélectrique, une expérience a été réalisée selon le principe suivant : sous différentes températures supérieures à la température théorique maximale d'utilisation, appliquer les conditions nominales de tension et mesurer l'évolution de différents paramètres avec le temps : la température à la surface de l'isolant et le facteur de pertes à 50 Hz. Cette expérience pourrait nous permettre de mettre en évidence un emballement thermique dû aux pertes diélectriques et conduisant éventuellement au claquage du câble.

1.7.2. Dispositif expérimental et protocole

Afin de mesurer la température à la surface de l'isolant le plus précisément possible, les extrémités du câble (parties où l'isolant et l'âme sont à nu) ont été recouvertes d'une mousse thermique isolante. Le thermocouple préalablement collé à la surface de l'isolant se retrouve donc sous cette mousse. De cette manière :

- la mesure de la température à la surface de l'isolant n'est pas perturbée par l'enceinte ventilée ;

- les pertes thermiques aux extrémités du câble où l'âme est à nu sont réduites. Ceci est plus représentatif d'un câble en situation réelle pour lequel les déperditions ont lieu essentiellement radialement à travers l'isolant.

La Figure 105 ci-dessous présente le montage réalisé :

Figure 105 : montage expérimental et préparation du câble

La mesure est effectuée à deux températures différentes : 105°C et 110°C. Le Programma IDA200 est utilisé pour la mise sous tension et la collecte des mesures électriques. La température est mesurée et enregistrée à l'aide d'un thermocouple type K connecté à un mesureur/enregistreur Testo 175T3.

Les conditions de tension choisies sont 4 kV-50 Hz. Les essais sont menés sur l'échantillon N2 présentant les paramètres électriques les moins bons.

Le protocole de mesure est le suivant :

- mise en route de l'étuve à la température d'essai ;
- mise en place du câble dans l'étuve ;
- attente de la mise en température du système (3h pour que la température de l'enceinte soit atteinte sous la mousse isolante thermique) ;
- début de l'enregistrement de la température ;
- après 30 min : mise sous tension : 4 kV – 50 Hz
- observation visuelle de l'évolution de la température et de tan δ sur les écrans des appareils pour décider de l'arrêt de la mesure si une stabilisation est observée.

1.7.3. Essais avec l'étuve régulée à 105°C

1.7.3.1. Mesures

L'évolution de la température à la surface de l'isolant et du facteur de pertes est présentée Figure 106.

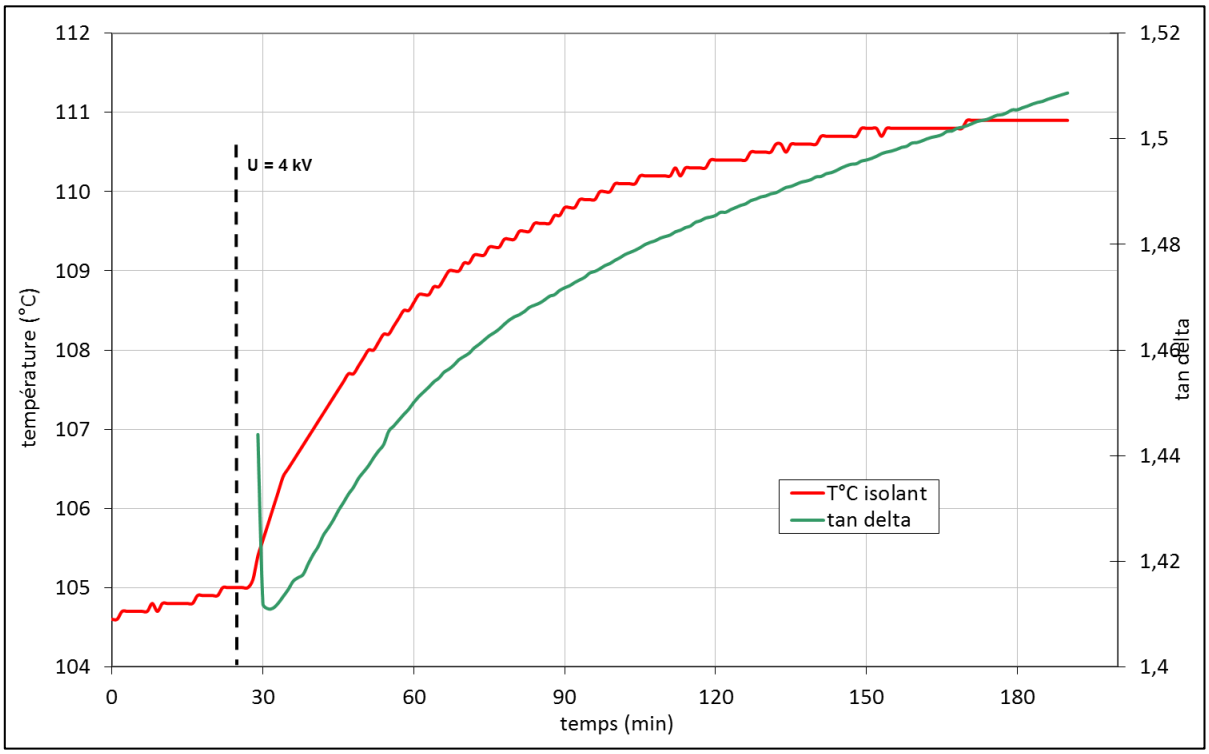


Figure 106 : Evolution de la température à la surface de l'isolant et de tan delta en fonction du temps pendant l'application d'une tension de 4 kV – 50Hz dans une enceinte régulée à 105°C

Sur la Figure 106 on constate un échauffement de l'isolant dès les premiers instants qui suivent la mise sous tension. Cet échauffement atteint une valeur maximale ΔT ≈ 5°C puis se stabilise environ 2h30 après la mise sous tension.

Pendant ce temps, le facteur de pertes augmente de 6% environ sans qu'une stabilisation ne soit atteinte. Le facteur de pertes étant sensible à la température, cette tendance était attendue. Quantitativement, une augmentation du facteur de pertes de 1,41 à 1,51 est conforme à l'augmentation relative du facteur de perte à 50 Hz mesuré entre 90°C et 110°C sous 40 V. Le fait que la stabilisation ne soit pas atteinte dénote cependant la présence d'un effet supplémentaire.

Afin de vérifier si la stabilisation de tan δ apparait après un temps plus long, un deuxième essai a été réalisé dans les mêmes conditions en maintenant la tension pendant une durée supérieure. La comparaison des résultats obtenus est présentée sur la Figure 107.

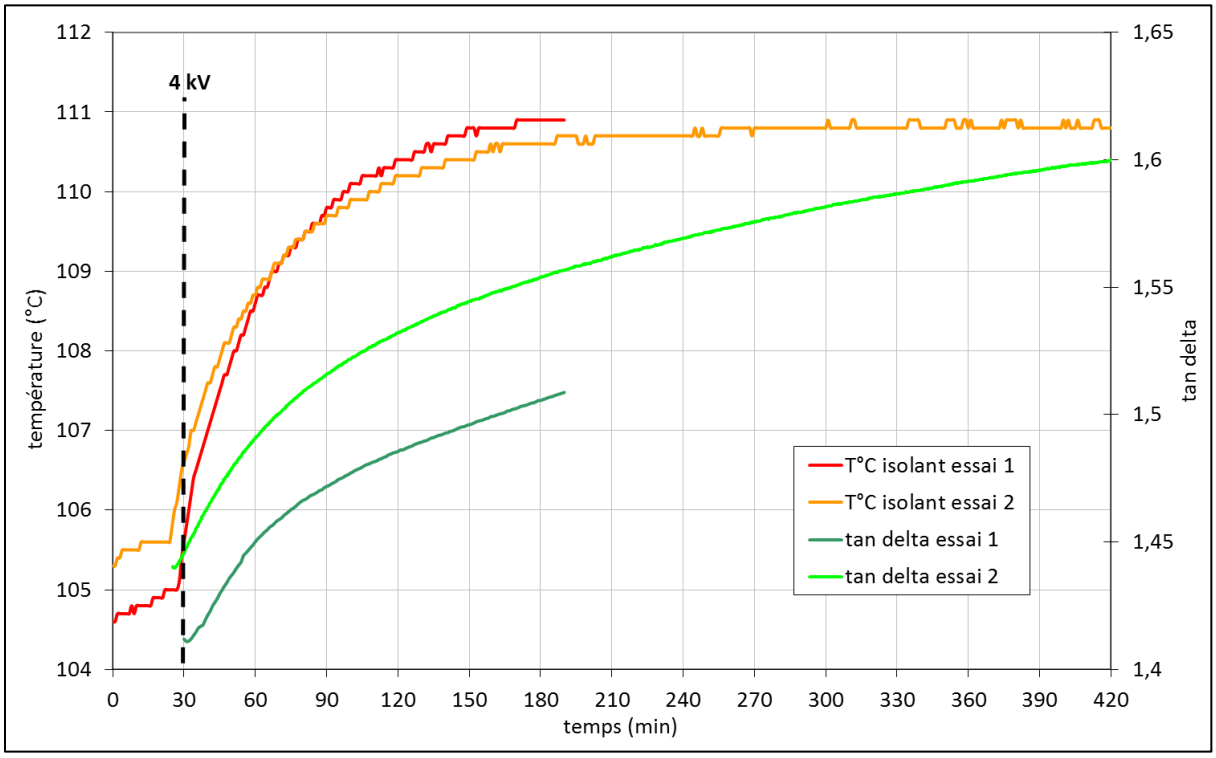


Figure 107 : Evolution de la température à la surface de l'isolant et de tan delta en fonction du temps pendant l'application d'une tension de 4 kV – 50Hz dans une enceinte régulée à 105°C

On remarque que lors des deux essais l'échauffement du câble est le même (ΔT ≈ 5°C), et que le temps nécessaire à la stabilisation est également du même ordre de grandeur soit environ 2h30.

On constate que même après une mise sous tension de 6h30 on n'observe pas de stabilisation de tanδ.

1.7.3.2. Interprétation

Pour l'échantillon N2 à 50 Hz et 110°C, l'indice de perte epsilon'' est déterminé à 60% par la conductivité, le reste par la polarisation.

En raisonnant principalement sur la conductivité, celle-ci est tributaire de la densité des porteurs de charges et de leur mobilité tel que :

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \lambda_i$$

avec pour chaque espèce i de porteurs de charges:

- ni la densité volumique en m^{-3} ;
- qi leur charge élémentaire en C ;
- λ_i leur mobilité en m^2/Vs.

La forte augmentation du facteur de perte avec la température peut alors être attribuée à l'augmentation de la mobilité des porteurs avec la température. Cependant, dans les mesures présentées Figure 107, l'augmentation de tan δ se poursuit alors que la température est stabilisée. L'incidence de la mobilité des porteurs ne peut à elle seule expliquer cette poursuite, un autre mécanisme doit donc avoir lieu ici.

Ce comportement pourrait s'expliquer par la génération de nouveaux porteurs de charge. En effet, dans l'hypothèse d'un vieillissement par déshydrochloruration, des réactions supplémentaires pourraient avoir été engendrées par le niveau de température atteint lors de l'essai qui n'a jamais été atteint précédemment. Ceci est cohérent avec les résultats de DSC qui indiquent que la température maximale atteinte par le matériau est de 105°C alors que la température lors de ces mesures est supérieure. Des atomes de chlore « instables » pourraient alors se séparer de la chaîne PVC et se combiner avec un H voisin pour former du HCl.

Deux hypothèses sont alors à examiner :

- Si l'on suppose que la molécule HCl n'est pas dissociée, les porteurs de charges supplémentaires pourraient être les protons et ions carboxylates issus de la dissociation des acides carboxyliques résultant de réactions de stabilisation supplémentaires. La stabilisation « thermique » ne serait pas immédiate puisqu'elle nécessiterait la « rencontre » du stabilisant et de la molécule HCl. Cela expliquerait alors la stabilisation très lente du facteur de perte.
- Si l'on suppose que la molécule HCl se dissocie dans le PVC en ions H^+ et Cl^-, ces ions pourraient donc participer à la conduction. Dans ce cas, il faudrait considérer que la réaction de stabilisation pourrait concerner non seulement la molécule HCl mais aussi les ions H^+ et Cl^-. Dans la mesure où il a été observé que des stabilisants perdurent dans le matériau, ces ions devraient donc être captés et la conduction devrait alors diminuer progressivement, ce qui n'est pas le cas. Ceci implique que ce ne sont donc pas ces ions qui sont à l'origine de la conduction observée.

Nous pouvons donc supposer que les porteurs de charges seraient alors probablement les protons et ions carboxylates issus de la dissociation des acides carboxyliques résultants de la réaction de stabilisation. La concentration de protons et ions carboxylates pourrait éventuellement augmenter si l'élévation de la température déplaçait l'équilibre de dissociation de l'acide carboxylique.

Etant donné la précision annoncée de 1% sur la mesure du facteur de perte, la différence de l'ordre de 3% observée à une température donnée entre deux mesures successives peut être considérée

comme significative. Elle pourrait donc s'expliquer par la création de nouveaux porteurs, lors de la première expérience, qui augmenterait le facteur de perte.

Par ailleurs il convient de remarquer que, malgré une température supérieure de 35°C puis 40°C à la température théorique maximale de fonctionnement du câble, aucun claquage n'est survenu après plus de 6h sous tension. Cette constatation est des plus rassurantes vis-à-vis de l'exploitation puisqu'elle indique qu'il n'y a pas de faiblesse de la tenue diélectrique.

1.7.4. Essais avec l'étuve régulée à 110°C

Le même essai que celui décrit précédemment a été réalisé à 110°C. Sur la Figure 108 sont reportées les variations de la température à la surface de l'isolant et celles du facteur de pertes.

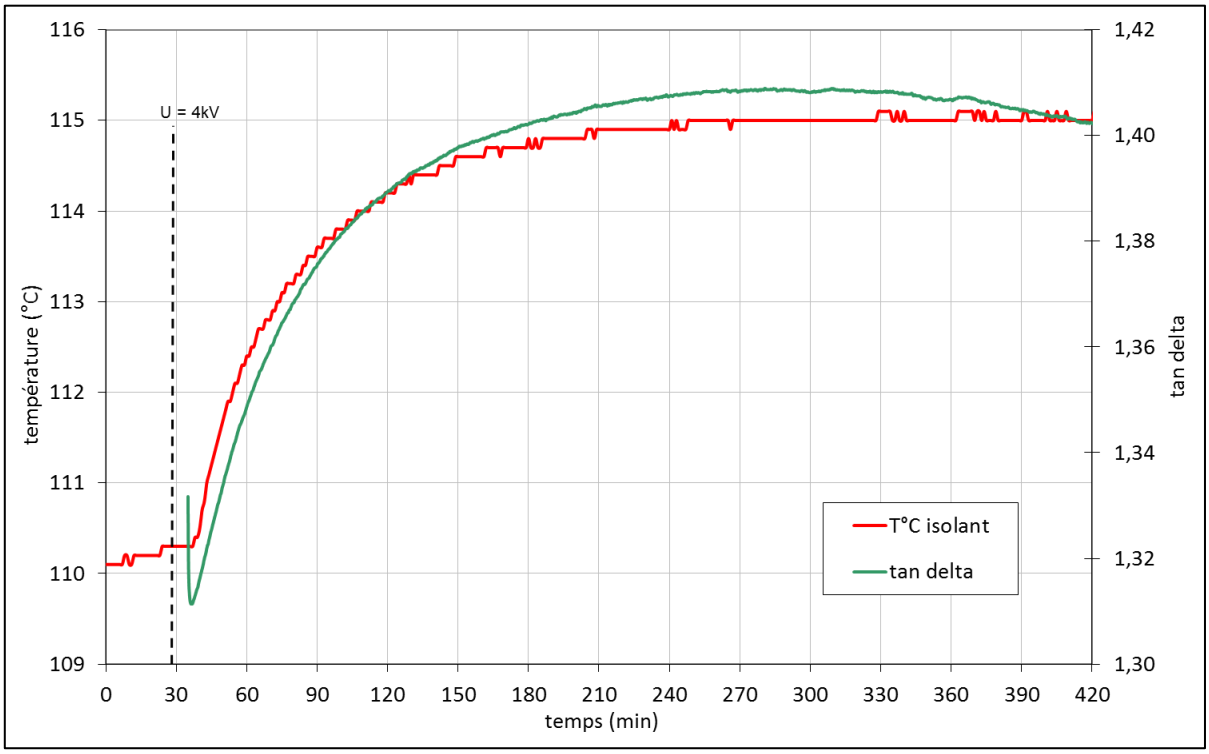


Figure 108 : Evolution de la température à la surface de l'isolant et de tan delta en fonction du temps pendant l'application d'une tension de 4 kV – 50Hz dans une enceinte régulée à 110°C

Les résultats obtenus lors de cet essai à 110°C sont semblables à ceux obtenus lors de l'essai à 105°C en ce qui concerne la température. On observe là encore un échauffement du câble d'environ 5°C obtenue après une durée de l'ordre de 2h30. Pour tan δ on observe une stabilisation du signal environ 3h30 après l'application de la tension. En fin d'essai la valeur de tan δ tend même à diminuer.

L'interprétation que l'on pourrait proposer est la suivante. Si l'on admet, comme évoqué précédemment, que la réaction de déshydrochloruration se poursuit au cours de l'essai et que la

molécule de chlorure d'hydrogène se dissocie, les ions H^+ et Cl^- nouvellement créés se recombinent pour être captés par les stabilisants thermiques lors de leurs migrations sous champ électrique. Dans ce cas la réaction de stabilisation conduit à la formation d'acides carboxyliques et dans l'hypothèse de leur dissociation partielle, il en résulte la formation d'ions H^+ et $RCOO^-$. La moindre mobilité de l'ion carboxylate par rapport à l'ion chlorure pourrait alors expliquer cette diminution. Cette dernière étant inférieure à la précision annoncée des mesures, il convient néanmoins de rester prudent sur la validité de cette proposition.

Il faut à nouveau noter que lors de cet essai aucun claquage ne s'est produit.

1.7.5. Essais avec l'étuve régulée à 70°C

Un essai a également été réalisé dans les conditions « normales » de température, à savoir 70°C, afin de voir si les pertes diélectriques sont suffisamment fortes pour influencer la température en surface. La variation de température enregistrée est présentée Figure 109.

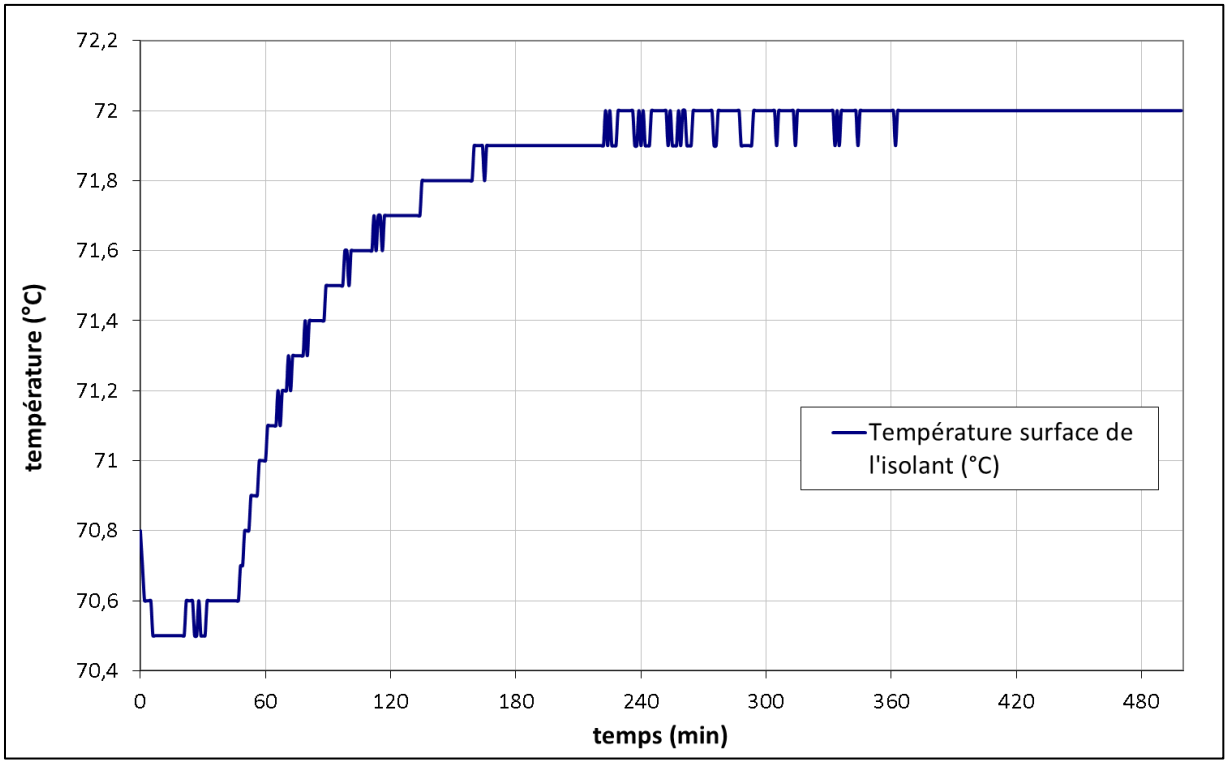


Figure 109 : Evolution de la température à la surface de l'isolant en fonction du temps pendant l'application d'une tension de 4 kV – 50Hz dans une enceinte régulée à 70°C

On constate que 4h après la mise sous tension, la température à la surface de l'isolant est stabilisée à 72°C, soit une élévation de température de 1,4°C (température initiale de 70,6°C). Les pertes diélectriques ont donc une influence sur la température mais celle-ci est peu marquée en comparaison avec les essais précédents.

2. Suivi des vieillissements thermiques artificiels

2.1. Choix du vieillissement mis en œuvre

Les résultats obtenus lors de l'étude bibliographique, des caractérisations électriques, diélectriques et physico-chimiques préliminaires nous ont conduits à mettre en place un vieillissement artificiel purement thermique. Celui-ci est réalisé en enceinte ventilée, l'hygrométrie ne sera pas modifiée, l'isolant ne subira pas d'irradiation ni d'oxydation forcées.

2.2. Choix des échantillons pour le vieillissement

Les échantillons choisis pour la réalisation des vieillissements sont des échantillons du câble N1. Ce câble est celui présentant la résistance d'isolement la plus élevée parmi les deux échantillons provenant du site A.

Ce choix a été guidé par la volonté d'étudier la variation de la résistance d'isolement en fonction de la température de vieillissement avec pour objectif d'obtenir une valeur équivalente ou inférieure à celle de l'échantillon N2. Pour ce faire nous regarderons l'incidence du temps nécessaire observer une stabilisation ou des valeurs plus faibles.

Afin de se placer dans les conditions les plus proches possibles de la réalité, nous avons choisi de faire vieillir non pas des échantillons de PVC prélevés sur des câbles, mais des tronçons de câbles complets. Ceux-ci seront préparés pour les mesures de spectroscopie diélectrique tels que décrits précédemment (chapitre 2, §1.2).

2.3. Spectroscopie diélectrique

Le Programma IDA 200 nous permet d'accéder à la capacité et au facteur de pertes tan δ de l'échantillon. A partir de ces valeurs et connaissant les paramètres géométriques, il est possible de déduire différentes propriétés électriques comme cela a été décrit précédemment.

Dans le cas des vieillissements artificiels effectués, nous nous intéresserons plus particulièrement aux valeurs du facteur de pertes à 0,1 Hz et à 50 Hz ainsi qu'à la constante d'isolement Ki.

Pour rappel, la valeur de Ki est obtenue par extrapolation de la valeur à 1 mHz. Par abus de langage, nous présenterons les variations de Ki à plusieurs températures, alors que la constante Ki est formellement définie à 20°C.

Dans les paragraphes suivants nous discuterons des évolutions observées des facteurs de pertes à 0,1 Hz et 50 Hz ainsi que de la constante d'isolement, en fonction des températures et des durées de vieillissements (Figure 110 et Figure 111). L'ensemble des mesures est réalisé à 70°C et à 30°C.

Les échantillons en vieillissement à 95°C et à 105°C ont été placés en étuve à 115°C après 842 et 766 jours afin de mettre en évidence l'impact fort de la température.

2.3.1. Mesures à 70°C

- **Facteurs de pertes à 0,1 Hz et 50 Hz**

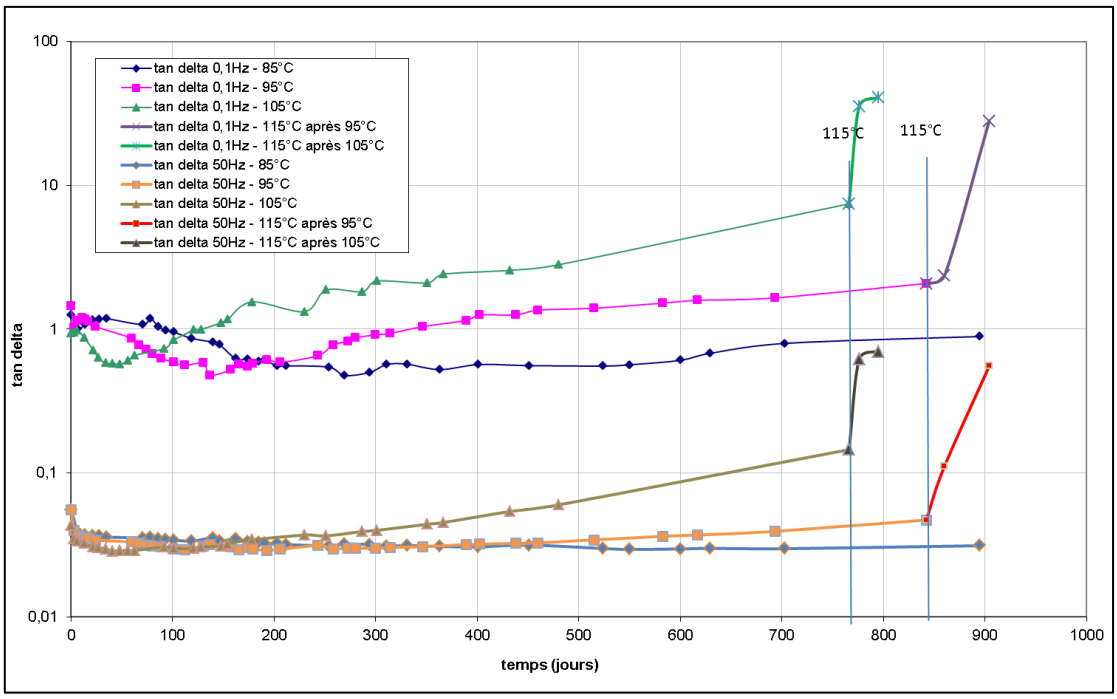


Figure 110 : Evolution du facteur de pertes tan delta à 0,1 Hz et à 50 Hz en fonction de la durée de vieillissement à 85°C, 95°C, 105°C et 115°C – mesure à T = 70°C

- **Constante d'isolement (Ki)**

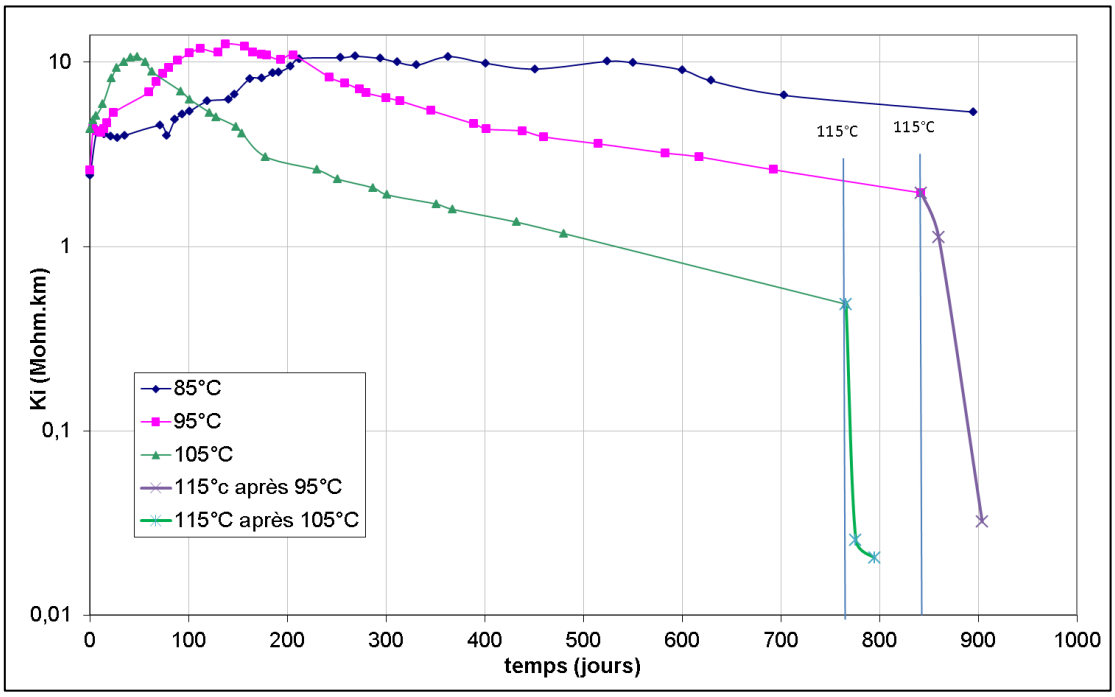


Figure 111 : Evolution de la constante d'isolement (Ki) en fonction de la durée de vieillissement à 85°C, 95°C, 105°C et 115°C – mesure à T = 70°C

Les mesures réalisées présentent dans un premier temps une allure inattendue. En effet on observe pendant une période que les grandeurs varient à l'opposé de ce à quoi l'on pouvait s'attendre. Ainsi les facteurs de pertes ont tendance à diminuer et les constantes d'isolement à augmenter.

On constate que cette période prend fin d'autant plus rapidement que la température de vieillissement est élevée. Lorsque cette « période d'induction » est terminée, on retrouve un comportement plus logique avec une diminution de la constante d'isolement et une augmentation du facteur de pertes. Cette « période d'induction » est évaluée à :

- environ 40 jours à 105°C ;
- environ 150 jours à 95°C ;
- environ 270 jours à 85°C.

Quelle que soit la température de vieillissement, l'accroissement de Ki est du même ordre et atteint environ 3 fois sa valeur initiale. De même, la diminution constatée du facteur de perte est de l'ordre d'un facteur 2 pour les différentes températures.

Concernant la diminution de Ki, celle-ci est plus marquée pour le vieillissement à 105°C, pour l'échelle de temps donné. Le vieillissement à 85°C montre une évolution extrêmement lente et la baisse de la constante d'isolement est à peine amorcée après plus d'une année.

Le facteur de pertes à 0,1 Hz et le Ki varient naturellement de façons inversées. En effet, il a été montré que le matériau se comportait comme un dipôle RC//, donc tan $\delta = 1/RC\omega = 1/\rho\varepsilon\omega$ et Ki est proportionnelle à la résistivité ρ.

On peut noter un impact beaucoup moins fort et beaucoup plus lent du vieillissement sur le facteur de pertes à 50 Hz. Nous observons toujours une diminution initiale, et ensuite il n'y a quasiment pas d'évolution pour les vieillissements à 95°C et 85°C. À 105°C on constate une augmentation qui reste bien moins rapide que pour le tan δ à 0,1 Hz. Ceci montre que le vieillissement impacte davantage la conductivité que la polarisation à 50 Hz, le facteur de perte à 50 Hz étant sensible à la conductivité mais de façon moindre que le facteur de perte à 0,1 Hz ou le Ki.

Deux hypothèses pourraient permettre d'expliquer la « période d'induction » :

- les échantillons auraient absorbé de l'humidité au cours du stockage et lors de leur préparation et c'est la perte progressive de cette humidité dans les premiers temps de vieillissement qui induirait ce comportement ;
- la préparation des échantillons pour les mesures de spectroscopie diélectrique nécessite la présence de zones où l'isolant se retrouve à l'air libre. Le non confinement de ces zones pourrait être à l'origine d'une perte initiale de plastifiant conduisant là aussi aux variations initiales observées ;
- une combinaison de ces deux phénomènes serait également envisageable.

Le passage des vieillissements à 95°C et à 105°C à un vieillissement à 115°C conduit à une forte chute de la constante d'isolement. Ce résultat conforte l'hypothèse de l'existence d'un effet de seuil de la déshydrochloruration qui sera évoqué au chapitre discussion.

2.3.2. Mesures à 30°C

La présence d'une variation inverse à celle attendu dans les premiers temps des vieillissements artificiels nous a conduits à réaliser des mesures complémentaires à 30°C. Ceci afin de vérifier que ce comportement n'était pas dû à des phénomènes de relaxations structurales dans le matériau que nous avons décrits en DSC (pics endothermiques à 70°C notamment).

Cependant ces mesures à 30°C n'ont pas débuté immédiatement pour les vieillissements à 85°C et 95°C. La référence à l'instant initial sera donc la valeur obtenue non pas sur les échantillons vieillis mais sur un échantillon utilisé pour des mesures antérieures. Le vieillissement à 105°C ayant postérieurement, nous avons pu effectuer les mesures à 30°C dès le début.

Les résultats des mesures du facteur de perte à 0,1 Hz et de la constante d'isolement Ki sont présentés Figure 112 et Figure 113.

- **Facteur de pertes à 0,1 Hz**

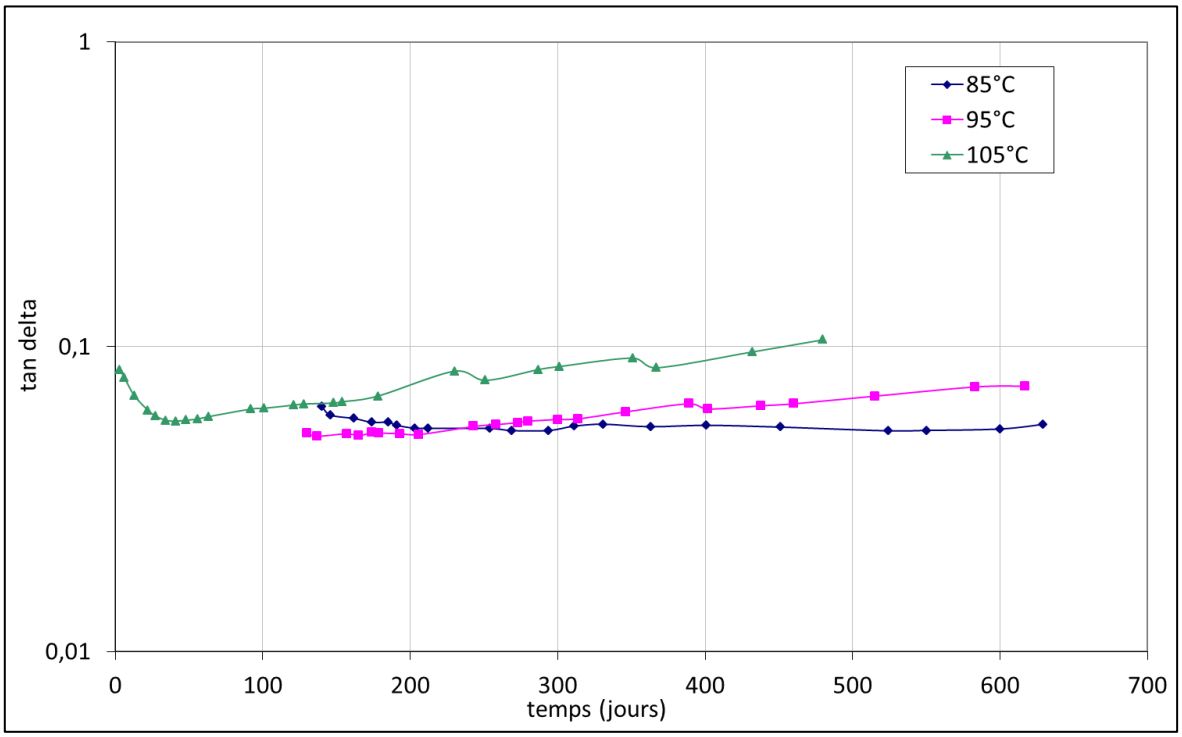


Figure 112 : Evolution du facteur de pertes tan delta à 0,1 Hz en fonction de la durée de vieillissement à 85°C, 95°C et 105°C – mesure à T = 30°C

- **Constante d'isolement (Ki)**

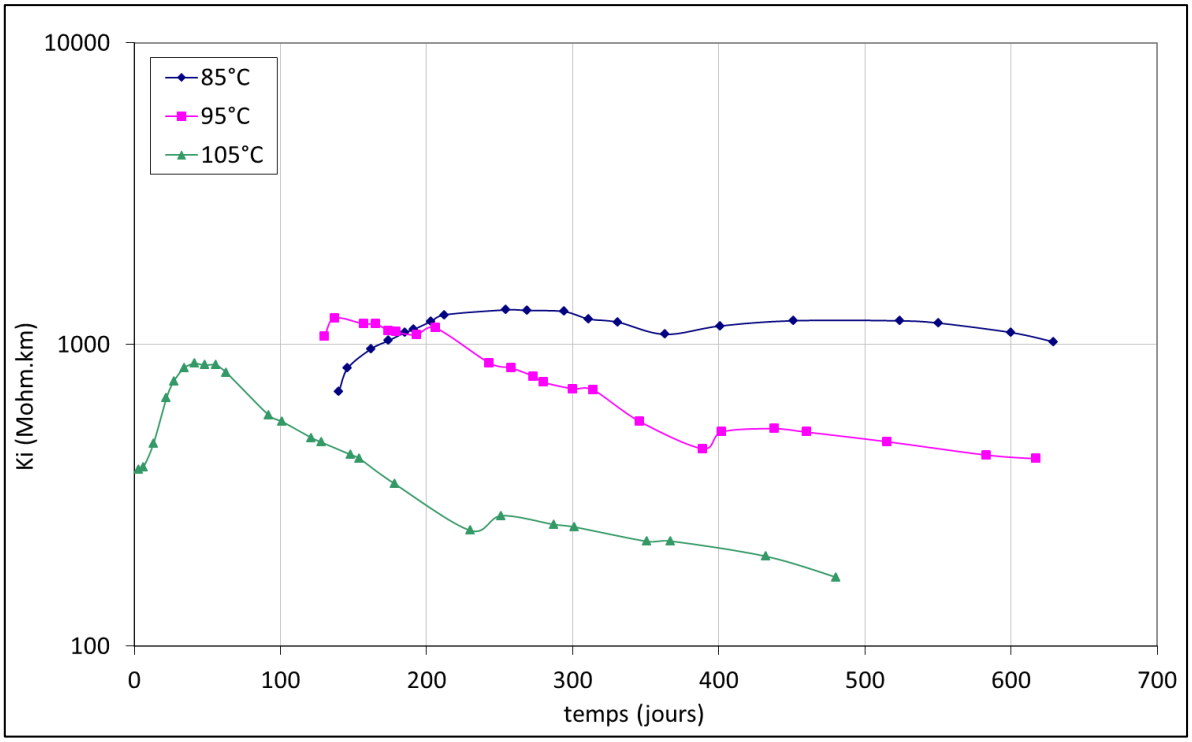


Figure 113 : Evolution de la constante d'isolement (Ki) en fonction de la durée de vieillissement à 85°C, 95°C et 105°C – mesure à T = 30°C

Tout comme dans le cas des mesures à 70°C, on observe une période d'induction équivalente. L'évolution de Ki pour les différentes températures de vieillissement présente une allure très proche des mesures à 70°C. De ce fait, le comportement initial observé ne peut pas être attribué à des phénomènes de relaxations structurales dans le matériau. Les hypothèses avancées au paragraphe précédent sont donc maintenues.

2.4. Calorimétrie différentielle à balayage

Afin de vérifier que les pics endothermiques visualisés en DSC correspondent bien à des phénomènes de relaxations structurales dus à des vieillissements physiques, des échantillons de N1 et N2 ont été vieillis artificiellement en étuve. Ces vieillissements permettent également de déterminer si les endothermes sont effectivement liés aux températures d'exposition des câbles.

La procédure pour réaliser ces vieillissements est la suivante :

- Préparation des échantillons pour la DSC : cube de 10 mg placé dans un creuset hermétique ;
- Effacement de l'histoire thermique par une rampe de température de -30°C à 160°C puis refroidissement rapide jusqu'à 0°C ;
- Mise en étuve à une température et une durée choisies ;
- Passage en DSC suivant la procédure réalisée pour les échantillons normaux.

Dans un premier temps la température de vieillissement choisie a été 110°C (Figure 114).

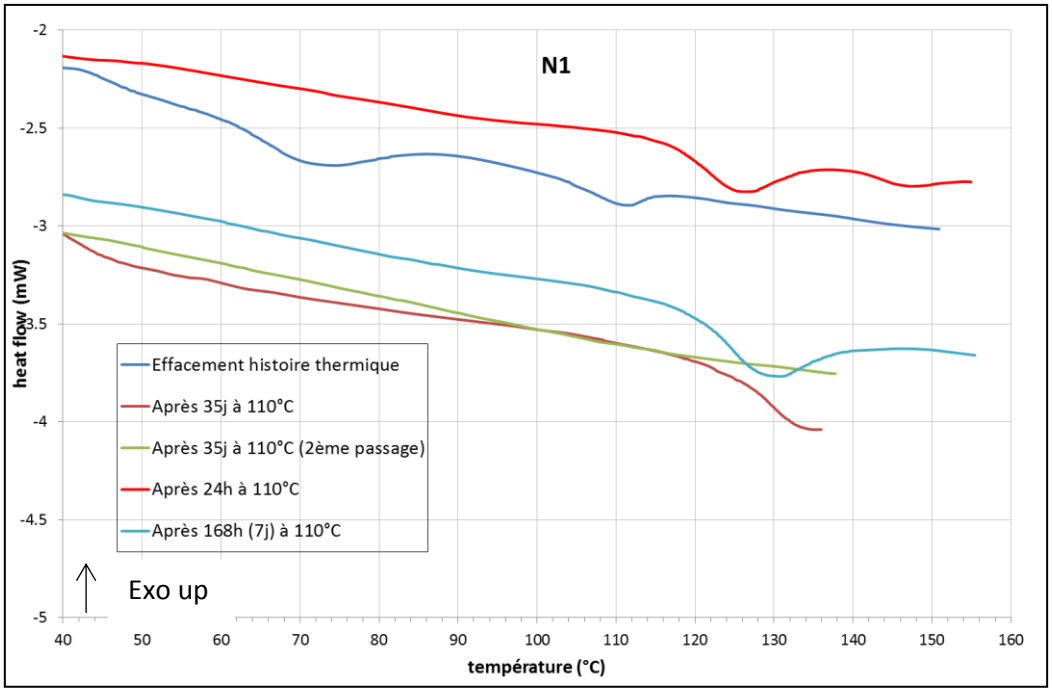


Figure 114 : comparaison des DSC après vieillissement à 110°C - échantillon N1

La courbe obtenu pour l'échantillon resté 24h à 110°C montre un pic endothermique avec un sommet à 125°C. Après une période de 168h, on constate que le pic endothermique présente un sommet à 129°C. Le sommet du pic de relaxation après 35 jours à 110°C se situe à une température supérieure à 130°C. Celui-ci n'a pu être évalué car notre expérience a été stoppée à 135°C. Un second passage permet cependant de mettre en évidence la disparition de ce pic conformément aux observations préalablement relevées et en accord avec un phénomène de vieillissement physique.

Il apparait donc que, lors d'un vieillissement physique thermique, le pic endothermique observé en DSC se situe à une température supérieure à la température de vieillissement. On constate que la durée d'exposition est également un facteur pouvant faire varier la position du sommet du pic (augmentation d'une dizaine de degrés entre 1 et 35 jours de vieillissement). Des observations similaires ont été faites sur l'échantillon N2 (annexe 11).

La même démarche a été réalisée à une température de 80°C (Figure 115).

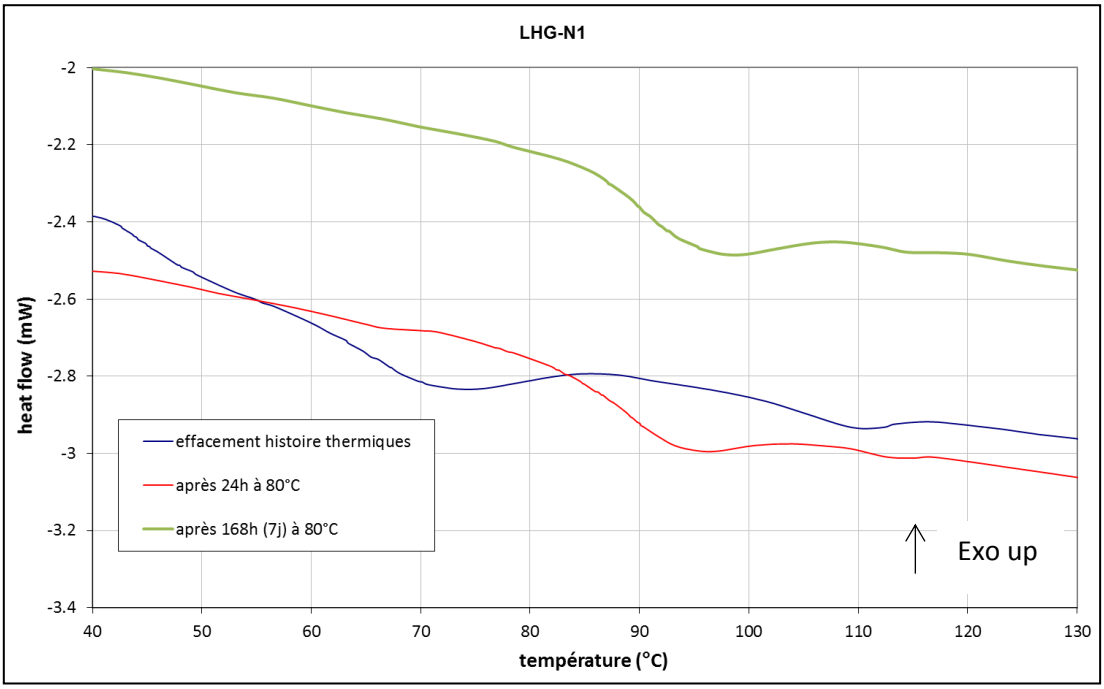


Figure 115 : comparaison des DSC après vieillissement à 80°C - échantillon N1

Les sommets des pics endothermiques après 24 h et 168 h à 80°C se situent à 93°C et 95°C. Ceci conforte notre constat sur le décalage en température observé entre la température de vieillissement effective et le sommet du pic endothermique relevé en DSC. Par contre il semblerait que l'incidence de la durée d'exposition sur la position du pic soit plus marquée pour les températures élevées. L'essai sur l'échantillon N2 donne des résultats similaires (annexe 12).

Nous avons réalisé un essai permettant de démontrer qu'il est possible de créer une double histoire thermique, et donc de générer deux pics endothermiques. Pour cela nous avons effacé l'histoire thermique d'un échantillon, puis celui-ci a été placé durant 24h dans une étuve à 100°C puis 7 jours dans une étuve à 60°C. Le thermogramme de La Figure 116 présente la comparaison entre le matériau initial puis celui obtenu après le vieillissement artificiel.

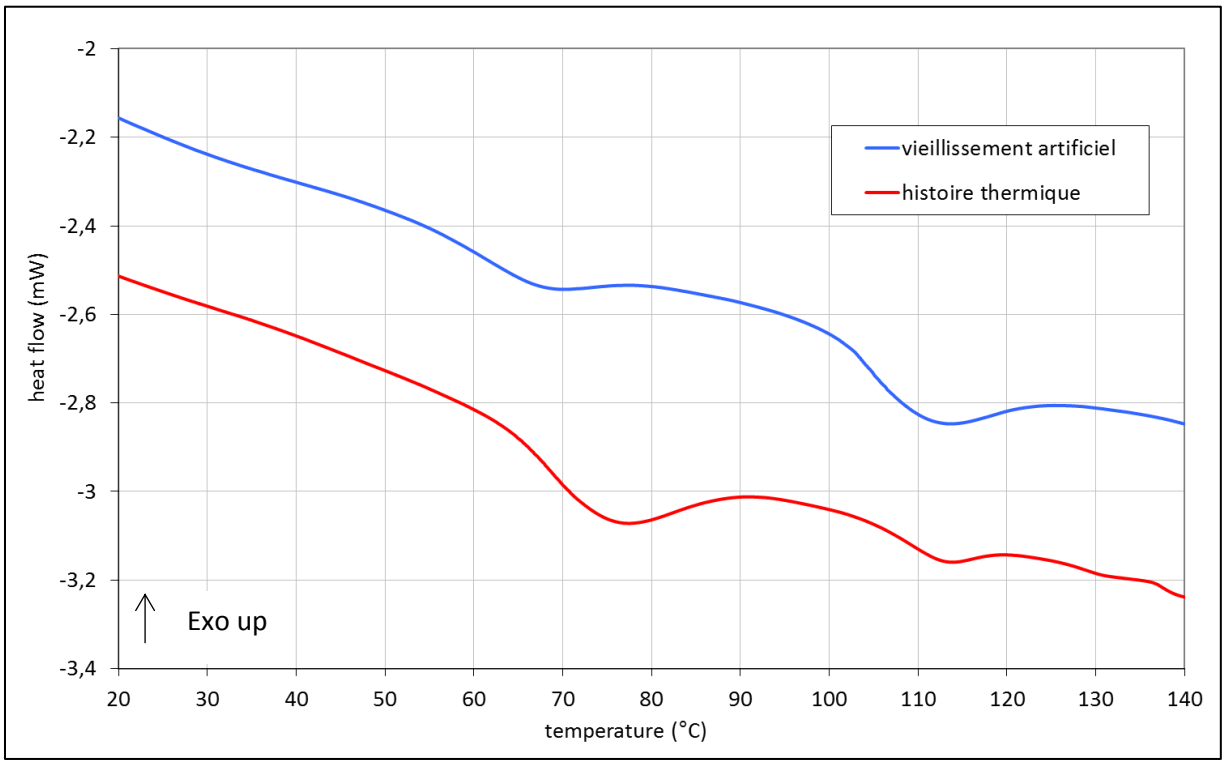


Figure 116 : comparaison de l'histoire thermique d'un échantillon N1 et d'un vieillissement artificiel

On constate une forte similitude entre les courbes enregistrées. Ceci nous permet confirmer de façon précise les températures à l'origine des vieillissements physiques observés sur le matériau initial qui sont 60°C et 100°C. Le pic endothermique correspondant à un vieillissement à 100°C est cependant plus marqué dans le cas du vieillissement artificiel. On peut supposer que la durée d'exposition du câble à une telle température a donc été inférieure à 24h, temps du vieillissement artificiel réalisé.

Chapitre 4

Discussion

Ce chapitre va nous permettre de confronter les différents mécanismes de vieillissement du PVC avec les résultats des différentes caractérisations réalisées. Le but de cette démarche est de déterminer les causes de ce vieillissement puis son effet sur les propriétés du matériau (le PVC), du matériel (le câble) et sur l'aptitude de celui-ci à assurer sa fonction.

1. Mécanisme de vieillissement principal

1.1. Rappel des différents mécanismes de vieillissement

Les différents mécanismes de vieillissement décrits au chapitre 1 sont redonnés brièvement dans ce paragraphe, en rappelant notamment leur effet sur les propriétés lorsqu'ils se produisent.

- **Pertes de plastifiants :**

Le phénomène de pertes des plastifiants peut provenir de plusieurs processus fonctions du contexte environnemental. Ces processus sont la migration, l'inter-diffusion ou l'évaporation des plastifiants. La migration et l'évaporation des plastifiants sont liées. En effet la première étape lors d'un vieillissement par pertes de plastifiants sera l'évaporation des plastifiants proches de la surface, qui sera suivie par une migration des plastifiants, présents dans la masse du matériau, vers la surface. Dans ce cas, la cinétique de pertes des plastifiants est d'abord dépendante de la vitesse d'évaporation de ces derniers, puis de la cinétique de diffusion du produit au sein du PVC (49). L'inter-diffusion est un phénomène se produisant lorsque deux matériaux (PVC + PVC ou PVC + autre polymère), contenant tous les deux un ou des plastifiants, sont en contact. Il en résulte la migration du plastifiant d'un polymère vers le second et *vice-versa* (3).

L'utilisation de plastifiant a pour objet d'assouplir le PVC. Le vieillissement par pertes de plastifiants conduit principalement à une perte des propriétés mécaniques de celui-ci (49). Il en résulte, dans le cas des câbles, l'apparition de fissures dans les zones à forte contraintes mécaniques (courbures, zones de fluage).

Concernant les propriétés électriques, l'effet de la perte des plastifiants résulte en une variation de la résistivité du matériau. Dans le cas du PVC, les plastifiants ajoutés induisent une diminution de la résistivité (plastifiants plus conducteur que le PVC). La diminution du taux de plastifiant dans le matériau entraine par conséquent une augmentation de la résistivité globale (3).

- **Pénétration d'eau**

La reprise d'eau du PVC est peu marquée (rarement supérieure à 0,4% (17)) et conduit, quand elle a lieu, à un effet de plastification du PVC. La principale conséquence de la pénétration d'eau dans un

matériau polymère isolant électrique est l'apparition d'arborescence menant à la rupture diélectrique, phénomène observé dans le cas d'isolation réalisée avec du polyéthylène.

- **Oxydation**

L'oxydation du PVC mène à deux phénomènes principaux : la réticulation et / ou la rupture de chaînes. Dans le premier cas on observe une augmentation de la masse molaire du matériau ainsi qu'une insolubilité partielle dans son/ses solvants due à la création d'un réseau tridimensionnel. Dans le second cas, l'effet est inverse et l'on voit apparaître une distribution des masses molaires (indice de polydispersité supérieur à 1).

- **Déshydrochloruration**

La déshydrochloruration au sens strict est l'émission de chlorure d'hydrogène (HCl) accompagné de la création de double liaison dans la chaîne polymère du PVC. Ce mécanisme auto catalytique conduit à la formation de réseau de doubles liaisons conjuguées dans le matériau. Cette réaction est inhibée par l'ajout de stabilisants dans la formulation. Ceux-ci agissent de différentes manières et conduisent à la création de produits de réaction qui se retrouvent dans le matériau. Par la suite lorsque l'on parlera du mécanisme de déshydrochloruration on considérera également ces réactions de stabilisation. Si l'on considère un PVC formulé pour l'isolation électrique, il résulte de la réaction avec un stabilisant thermique la création de molécule de chlorure de plomb(II) ainsi que de molécule d'acides carboxyliques

1.2. Revue détaillée des causes et relations avec les résultats obtenus

1.2.1. Plastifiants

Plusieurs expérimentations permettent d'étudier les plastifiants dans le matériau et de déterminer si la diminution de la constante d'isolement est liée aux phénomènes de vieillissement qui leur sont associés. La première d'entre elle est l'analyse par spectroscopie infrarouge des différents échantillons de PVC.

Sur des coupes microtomiques cette technique expérimentale permet la réalisation d'analyses infrarouge en transmission qui sont quantitatives.

La comparaison des spectres IR obtenus en transmission sur les échantillons N1 et N2 permet de constater que les plastifiants n'ont, à priori, pas d'incidence dans les variations de résistivité. La Figure 35 (chapitre 3, §1.1.2.1) montre en effet une composition identique des deux échantillons.

Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux bandes propres au plastifiant situées à 1580 cm^{-1}, 1600 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} (Figure 117) et que l'on relève pour chacune d'elles l'absorbance correspondante on obtient le résultat présenté ce dessous :

Tableau 34 : relevé des absorbances des bandes correspondant au plastifiant

nombre d'onde (cm^{-1})	absorbance	
	N1	N2
1580	0,0826	0,0856
1600	0,0698	0,0727
1720	0,7128	0,7123

On remarque que les valeurs sont très proches avec un écart maximum de 4% dans le cas de la bande à 1600 cm^{-1}. L'absorbance étant reliée à la concentration en espèce absorbante via la loi de Beer-Lambert (chapitre 2, §3.1) et par ailleurs l'épaisseur des échantillons utilisés étant la même (5 µm) on peut en conclure qu'il y a une concentration égale de ces espèces dans chacun des échantillons et donc une concentration en plastifiant équivalente entre N1 et N2.

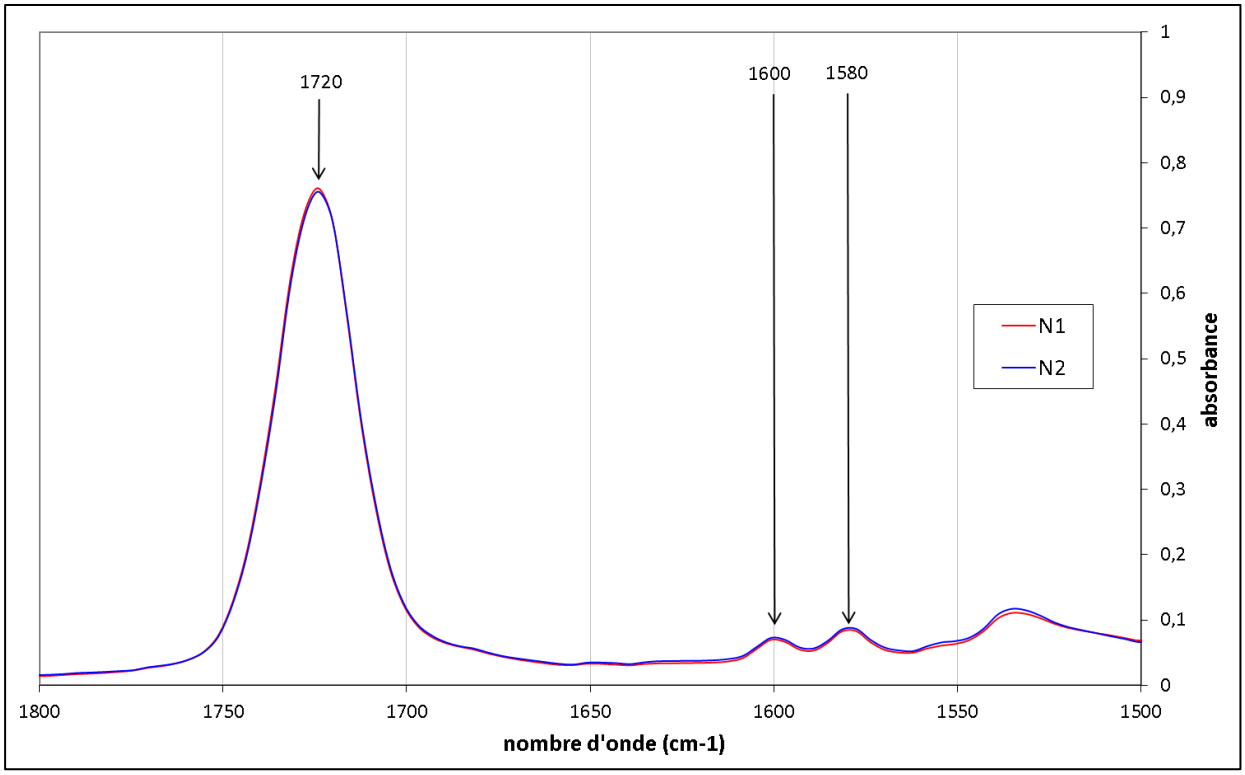


Figure 117 : spectre infrarouge en transmission, zoom sur la zone 1500cm^{-1} - 1800cm^{-1}

La validation de cette assertion a été rendue possible en utilisant une méthode plus directe de détermination du taux massique de plastifiant. Cette technique consiste à la mise en solution d'une masse connue de matériau, suivie d'une étape de re-précipitation du PVC, puis évaporation des

solvants et pesage. Les résultats obtenus par EDF R&D donnent un pourcentage massique de plastifiant dans le matériau initial, tel que:

Tableau 35 : taux de plastifiant par mesure de masse

échantillon	$m_{pesée}$ (g)	t (%)
N1	1,035	24,2
N2	1,057	24,7

Ces résultats présentent un écart infime (0,5%) qui semble peu significatif au vue de la forte différence de résistivité qui existe entre les échantillons.

Ces analyses permettent donc de conclure que les plastifiants sont toujours présents dans l'isolant et ce en quantité équivalente. Par contre, elles ne permettent pas de conclure quant à la répartition de ceux-ci dans l'épaisseur du matériau. En effet ils pourraient avoir migré et un gradient de concentration pourrait de ce fait exister. L'utilisation de la micro spectroscopie infrarouge en mode ATR permet de se positionner vis-à-vis de cette interrogation. Une « cartographie » des échantillons N1 et N2 suivant l'épaisseur a ainsi pu être réalisée (chapitre 3, §1.1.2.2, Figure 37 et Figure 38). Il en résulte que l'on constate l'absence de gradient de concentration des plastifiants suivant l'épaisseur (Figure 118).

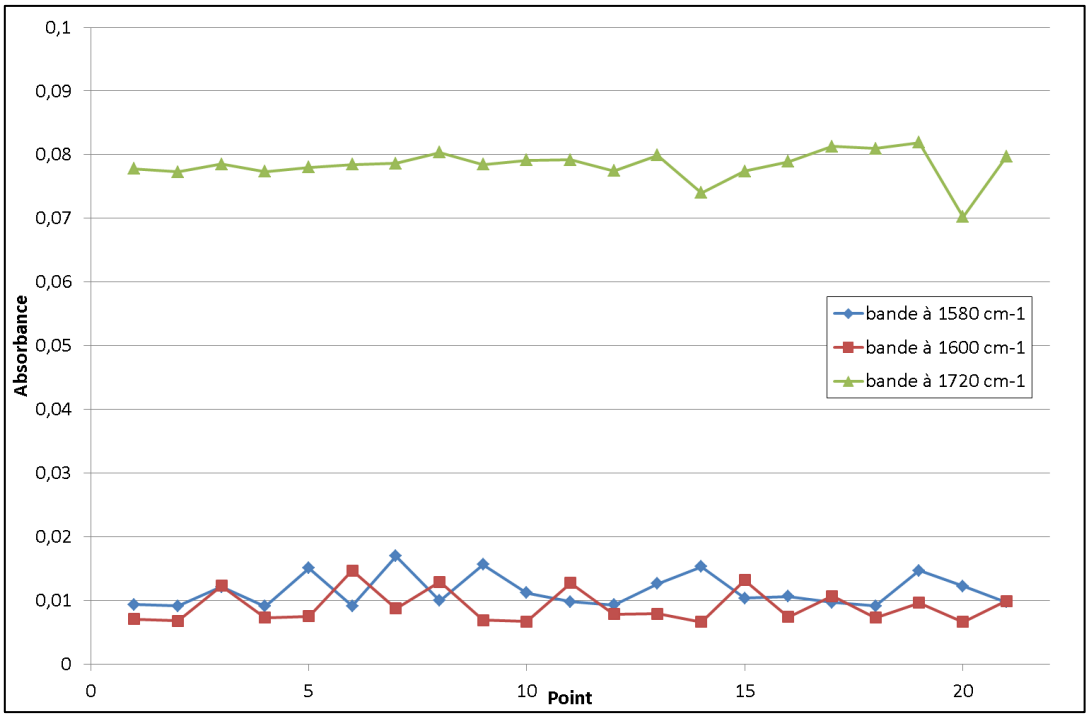


Figure 118 : absorbance des bandes du plastifiant en fonction de l'épaisseur de l'échantillon N2

La valeur de l'absorbance peut fluctuer d'un point à un autre mais il n'apparait aucune tendance particulière d'un côté à l'autre de l'épaisseur.

La littérature conforte les résultats obtenus dans le cas de câbles unipolaires tels que ceux étudiés, à savoir que la perte de plastifiant est un mode de vieillissement quasiment absent. De plus, la micro-spectroscopie infrarouge a permis de mettre en avant l'absence d'un gradient de concentration suivant l'épaisseur de l'isolant.

Ces résultats sont également en adéquation avec la variation de résistivité constatée des câbles. En effet, celle-ci diminue alors que la perte de plastifiant tendrait à la faire augmenter. De la même manière, l'apparition d'un gradient de concentration aurait eu pour conséquence de constituer des zones de résistivité d'autant plus grande que la teneur en plastifiant serait faible. D'un point de vue purement électrique cela serait revenu à insérer des résistances en série et aboutirait à une résistivité globale plus grande qu'elle ne l'était à l'état initial.

1.2.2. Pénétration d'humidité

L'expertise EDF R&D évoquée précédemment (2) a montré une faible prise en eau des câbles étudiés, avec une teneur en eau proche des valeurs initiales typiques du PVC. De la même façon que le confinement du PVC sous plusieurs couches empêche la perte du plastifiant, la pénétration d'eau est elle aussi bloquée par la gaine en PVC. Dans sa thèse, Inès Mkacher (49) a montré que la présence d'eau dans l'isolant n'était possible que si la gaine présentait des fissures. Les différentes observations visuelles réalisées n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de telles fissures.

Des essais de séchage de câbles en enceinte contrôlée (câbles placé dans un dessiccateur), également réalisés chez EDF R&D, n'ont pas montré de variation de la résistivité entre le début et la fin de ceux-ci.

Ces arguments, couplés au fait qu'il existe des câbles altérés qui sont pourtant disposés dans des chemins de câbles en intérieur (atmosphère sèche), permettent d'écarter la pénétration d'humidité comme facteur principal de vieillissement à l'origine des variations de la constante d'isolement.

1.2.3. Oxydation

L'existence d'un vieillissement par oxydation du PVC peut être étudiée de différentes manières. La première d'entre elle est la spectroscopie infrarouge. Cette technique permet de mettre en évidence la présence de produit d'oxydation dans le matériau.

Trois différentes bandes de vibration peuvent être associées à ces produits et se situent aux nombres d'ondes suivants : 1715 – 1720 cm^{-1}, 1740 cm^{-1} et 1780 – 1785 cm^{-1}. Ces trois bandes sont attribuées à l'élongation de la double liaison C=O du groupe carbonyle des fonctions représentées Figure 119 (50):

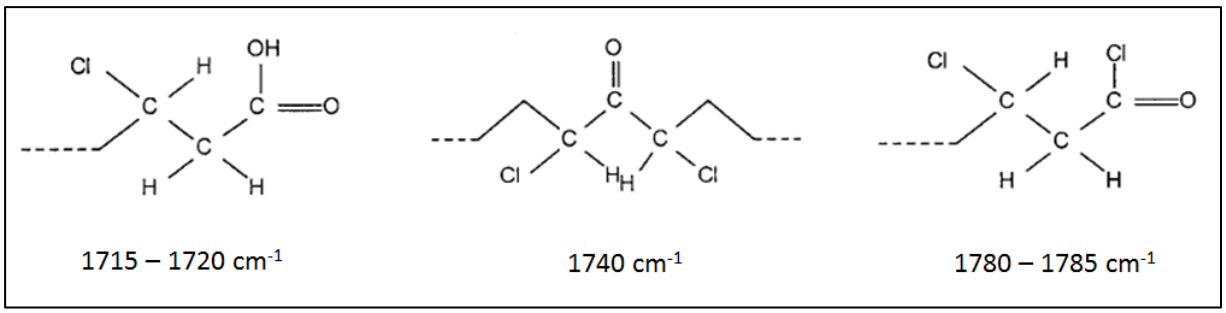


Figure 119 : groupes carbonyles à l'origine des bandes de vibration observées en IR en cas d'oxydation

Les différents spectres infrarouges réalisés sur nos échantillons n'ont pas permis de révéler la présence de ces bandes d'oxydation. Cependant, la bande présente à 1720 cm^{-1} correspondant au plastifiant pourrait masquer la bande 1715 – 1720 cm^{-1}, mais aucun épaulement signifiant la présence masquée de ces bandes n'est visible (cf. Figure 117).

Un des effets lié à l'oxydation du PVC est la réticulation de celui-ci. La conséquence d'un tel phénomène est une insolubilité partielle du polymère dans ses solvants. Plusieurs des expérimentations menées durant cette thèse nous ont conduits à réaliser le passage en solution du PVC dans du THF, sans jamais avoir été confronté à l'insolubilité même partielle des masses à dissoudre. L'oxydation, si elle a lieu, ne semble donc pas aboutir à une réticulation du matériau.

Le deuxième effet de l'oxydation est la coupure de chaîne, qui peut être étudié en réalisant des mesures de masses molaires. Ainsi, un indice de polydispersité élevé pourrait être significatif d'un nombre important de coupures de chaînes. Cependant, ne connaissant pas les valeurs de masses molaires ni de l'indice de polydispersité du PVC à l'état initial nous ne pouvons apporter de conclusion formelle.

Les masses molaires des échantillons N1 et N2 ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (chapitre 3, §1.1.4.2). Les résultats obtenus montrent un écart entre nos deux échantillons, avec une masse molaire en nombre (Mn) et en masse (Mw) supérieure pour l'échantillon N1. Ces deux échantillons étant issus de câbles fabriqués par le même constructeur, on peut supposer que les masses molaires initiales étaient identiques (même si des écarts sont possibles lors du processus de fabrication). Il est donc intéressant de relever que, dans les deux cas, l'indice de polydispersité est

de même valeur, aux alentours de 1,5. Cette remarque est importante car elle remet en cause une éventuelle différence de masse provenant de coupures de chaînes liées à l'oxydation. Il est en effet peu probable que ces coupures aboutissent, pour les deux échantillons, à un rapport équivalent des masses moyennes. Il est plus crédible de supposer des coupures de chaînes plus aléatoires, qui conduiraient à un indice de polydispersité différent entre les deux échantillons.

L'argument du confinement de l'isolant entre plusieurs couches étanches, déjà présenté précédemment, constitue un dernier fait en défaveur d'une oxydation comme mécanisme à la base des problèmes électriques rencontrés. Cet argument est renforcé par les essais réalisés par Ines Mkacher (1), qui ont montré que même dans la gaine extérieure, entourant le système interne comprenant le PVC isolant à tester, aucune trace d'oxydation n'était relevée.

1.2.4. Déshydrochloruration

La déshydrochloruration est un mécanisme de vieillissement incontournable quand on s'intéresse au PVC. La principale difficulté de sa caractérisation, dans le cadre de l'étude du vieillissement des câbles, réside dans le peu de techniques directes permettant sa mise en évidence. La méthode la plus couramment utilisée, lorsque la stabilisation du PVC utilise des composés à base de plomb, est la coulométrie. Cette technique permet de mesurer le taux d'ion chlorure présent dans un échantillon, ions chlorure provenant de $PbCl_2$ qui est un produit de la réaction de stabilisation.

La corrélation entre la déshydrochloruration et la variation de résistivité du PVC a été étudiée par Metzger (7). Il montre que lors de vieillissement thermique l'augmentation d'HCl libéré concorde avec un changement de résistivité du matériau. Des mesures de coulométrie ont donc été réalisées sur nos deux échantillons présentant des résistivités différentes (chapitre 3, §1.1.3). Ces analyses ne permettent pas d'étayer l'hypothèse d'un fort vieillissement par déshydrochloruration. En effet on observe :

- Que la quantité d'ion chlorures mesurée est très faible (≈ 2,7 mM HCl/kg) par rapport à la quantité déterminée comme significatives par Metzger (à partir de 100 mM HCl/kg) ;
- L'absence de différence entre l'échantillon N1 et N2.

La présence de « bâtonnets » possédant un fort taux en plomb et en chlore, observés au MEB-EDX (chapitre 3, §1.1.5), nous a conduit à approfondir les mesures de coulométrie. De nouveaux protocoles de mesures, décrit au chapitre 3, §1.1.3, ont été explorés et ont permis la mise en évidence d'une plus forte concentration en ion chlorure dans le précipité que dans le liquide surnageant. Il semble donc que le chlorure de plomb(II), $PbCl_2$ s'agglomère pour former des agrégats

dans le matériau. Afin de déterminer si les bâtonnets observés seraient des cristaux de $PbCl_2$, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées :

- Sur une coupe microtomique avec des résultats inexploitables ;
- Sur la poudre issue du précipité obtenu par centrifugation indiquant qu'il n'y a pas de présence de la structure cristalline du $PbCl_2$ (chapitre 3, §1.1.6).

Les particules concentrées en plomb et en chlore ne sont donc pas des cristaux de $PbCl_2$. Il est probable qu'il s'agisse d'agglomérats de $PbCl_2$ n'ayant pas cristallisé. Un tel phénomène a déjà été observé car le $PbCl_2$ demande de l'énergie (thermique dans notre cas) pour cristalliser. Lorsque la température est insuffisante ou l'exposition trop courte, on se retrouve alors avec des particules de chlorure de plomb amorphes (22). Le résultat obtenu sur un échantillon sur-vieilli en étuve à 120°C, pour lequel le résultat de coulométrie donne une valeur élevée (≈110 mM HCl/kg, mesurée rapidement après la fin du vieillissement) est en accord avec cette proposition. Dans ce cas les produits de la réaction de stabilisation n'ont pas pu s'agglomérer et sont donc mesurés facilement.

Il est important de noter que la présence de ces particules semble fausser la mesure de coulométrie. En effet quand les ions chlorures sont en solution, la coulométrie indique un résultat en 2 à 3 minutes. Lorsque les mesures sont réalisées sur le précipité, les résultats se stabilisent après 15 minutes. On peut supposer que l'augmentation de ce temps de stabilisation est due à une consommation plus lente des ions chlorures constituant les agglomérats. La question qui se pose alors est de savoir si ces agglomérats sont consommés en totalité et par conséquent si le résultat donné est correct. Nous discuterons dans la partie perspective du développement de la méthode de coulométrie que nous proposons.

La seconde méthode pour mettre en évidence le mécanisme de vieillissement par déshydrochloruration est l'utilisation de la spectroscopie UV. Cette méthode permet de révéler la présence de doubles liaisons conjuguées dans le polymère. Dans notre cas la présence de telles structures n'est possible que si la déshydrochloruration s'est produite lors de l'utilisation du matériau. La littérature nous a permis de déterminer la position des bandes d'absorption relatives à ces doubles liaisons conjuguées et l'analyse des spectres (chapitre 3, §1.1.7) montre leurs présences dans nos échantillons.

Les essais étant réalisés avec des solutions de même concentration (PVC dans du THF), il nous est possible de comparer les échantillons entre eux car la loi de Beer-Lambert s'applique également avec la spectroscopie UV. La Figure 61 (chapitre 3, §1.1.7) met en avant un écart entre les spectres des échantillons N1 et N2, avec une transmission plus importante pour l'échantillon N1 (et donc une

absorption plus faible). Ceci implique une concentration moins élevée en doubles liaisons conjuguées pour N1. Pour autant, les deux échantillons présentent les mêmes bandes d'absorption mais avec des intensités différentes. La déshydrochloruration du PVC conduisant non pas à l'augmentation de la « longueur » des conjugaisons mais à leur nombre (39), on peut en conclure à un mécanisme légèrement plus fort dans le cas de N2 par rapport à N1.

1.2.5. Défaut local

Un dernier mécanisme pourrait être responsable d'une baisse de la résistance d'isolement des câbles : la présence d'un défaut « local » sur une partie du câble. Cette proposition est cependant peu probable comme les essais de réflectométrie le démontrent. En effet sur l'ensemble des échantillons testés, seul l'échantillon N2 présentait une variation significative d'impédance sur la longueur testée. Les essais réalisés sur les autres échantillons, eux aussi sujet à une baisse de leur isolement, ne montrent pas de réflexion due à un défaut.

Enfin, nous avons montré que les valeurs de constante d'isolement mesurées sur câbles entier sur site, sur des grandes longueurs après démontage lors des expertises, et sur de courts échantillons au laboratoire sont du même ordre de grandeur. Ce résultat permet également de conclure à l'absence d'effet d'un défaut local. Si un tel défaut avait été présent, nous n'aurions pas observé cette homogénéité de la valeur de la constate d'isolement. Les tronçons contenant le défaut auraient eu une valeur plus faible.

1.2.6. Conclusions

La confrontation des résultats obtenus avec les différents mécanismes de vieillissement du poly(chlorure de vinyle) nous ont conduits à établir le tableau synoptique suivant :

Tableau 36 : bilan des mécanismes de vieillissement et des mesures associées

Mécanisme	Effet sur les propriété électrique	Mesures associées	Commentaires	Conclusion
Pertes des plastifiants	Ki augmente en cas de perte de plastifiant Interdiffusion avec un autre plastifiant peut faire diminuer le Ki : pas notre cas	Spectroscopie infrarouge	Plastifiants toujours présents dans les deux matériaux	Mécanisme absent et non responsable des baisses de Ki
		Taux de plastifiant	Taux identique dans les deux échantillons alors que leur résistivité est très différente	
		Chromatographie	Identification des plastifiants : diisooctyl phthalate	
Pénétration d'humidité	Si pénétration d'eau : arborescence d'eau conduisant au claquage Diminution du Ki	Teneur en eau	Prise en eau faible et similaire dans les deux échantillons	Mécanisme absent et non responsable des baisses de Ki
		Observation visuelle	Pas de fissuration permettant la pénétration d'eau	
		"séchage" du câble et mesures électriques	Mesure éléctrique avant / après passage en déssicateur : pas de variation de Ki	
Oxydation	<u>Réticulation ou coupures de chaine :</u> *réticulation* --> diminution de la mobilité des porteurs de charges --> baisse de conductivité --> augmentation du Ki *coupures de chaînes* --> augmentation de la mobilité --> augmentation de la conductivité --> baisse du Ki *Création de radicaux libre* --> augmentation du Ki	Spectroscopie infrarouge	Pas de détection de produit d'oxydation	Mécanisme très peu problable dans le cas étudié
		Solubilité dans le THF	Pas d'insolubilité partielle ou totale dans le THF	
		Chromatographie	Masse molaire de N1 et N2 légèrement différente mais indice de polydispersité bas et proche entre les échantillons	
Déshydrochloruration (DHC)	<u>DHC non stabilisée :</u> *dégagement de HCl* --> cavités --> décharges partielles *doubles liaisons conjugées* --> électrons délocalisés --> diminution du Ki <u>DHC stabilisée :</u> formation d'acide carboxylique --> formation d'ions --> diminution du Ki	Coulométrie	Taux mesurés faibles, pas de différence N1/N2 mais interrogation sur les agglomérats de $PbCl_2$	Mécanisme présent mais faible taux Etude approdondie de la relation DHC / Ki = perspectives
		Diffraction des rayons X	Pas de structure cristalline du $PbCl_2$	
		MEB-EDX	Visualisation des particules concentrées en Pb et Cl dans les deux échantillons. Pas de quantitatif possible	
		Spectroscopie UV	Présence de double liaisons conjuguées dans N1 et N2 mais plus nombreuses dans N2 Taille max des conjugaisons : n = 5	
défaut local	Diminution du Ki	Reflectométrie	Pas de variation d'impédance sur des échantillons pourtant altérés d'un point de vue électrique	La présence d'un défaut local reste possible mais n'est pas responsable des baisses observées sur l'ensemble des câbles
		Mesure du Ki	Même ordre de grandeur du Ki pour un câble entier et un échantillon court (quelques dizaines de centimètres)	

2. Impact sur les propriétés

Après avoir mis en évidence que seule la déshydrochloruration pouvait être le principal mécanisme de vieillissement responsable de la variation de Ki, ce chapitre vise à préciser les façons dont ce mécanisme joue sur les propriétés.

2.1. Génération de charges (vieillissement dans le temps) : impact sur la conductivité

La recherche d'une loi de comportement en température, exposée chapitre 3, §1.4.4, a permis de montrer l'existence de deux types de conduction dans le matériau qui sont en accord avec ce qui a déjà été observé (51) (52), à savoir :

- Une conduction électronique aux basses températures (T°C < -16°C) ;
- Une conduction ionique aux températures plus élevées (T°C > -10°C).

Ces deux types de conductions ainsi que leur variation au cours du vieillissement sont compatibles avec la déshydrochloruration puisque :

- Elle conduit à la création de doubles liaisons conjuguées dont les électrons qui les composent sont alors délocalisés et mobiles sur la longueur de ces conjugaisons. Ils participent alors à la conduction globale du matériau et plus elles sont nombreuses plus la conduction est importante.
- Elle conduit à la création d'ions or la conductivité dépend de la mobilité des ions et de leur concentration. L'apparition de nouvelles espèces ioniques induit donc une augmentation de la conductivité.

A basse température la mobilité des ions est faible et c'est donc la conduction électronique qui prime. Lorsque la température augmente les ions deviennent de plus en plus mobiles et sont alors responsables de la plus grande partie de la conduction globale. La conduction électronique existe toujours mais n'est plus différentiable.

Le mécanisme de vieillissement par déshydrochloruration semble donc en mesure d'influer sur la résistivité, que la réaction ait lieu sans stabilisation en aboutissant à la création de doubles liaisons conjuguées dans le polymère, ou que la réaction soit stabilisée et conduise à la création d'ions dans le matériau.

La comparaison de la variation de l'indice de pertes ε" entre les échantillons N1 et N2 permet d'étayer ce point : les pertes par conductivité sont de plus en plus importantes quand la température augmente et sont, à température égale, plus grandes avec l'échantillon N2 qu'avec l'échantillon N1

(chapitre 3, §1.4.1, Figure 88). La présence de porteurs de charges en plus grand nombre dans l'échantillon N2, plus altéré, permet d'expliquer cette différence.

2.2. Auto-échauffement dû aux pertes diélectriques

A la température de 70°C, les propriétés diélectriques de l'échantillon N2, mesurées à 70°C, 50 Hz et 40 V, sont nettement supérieures aux valeurs maximales envisagées. En effet, en se référant au Guide de pré-diagnostic des câbles HTA (1) :

- le facteur de perte tanδ maximal envisagé est de 1000.10^{-4} alors que la mesure donne 3000.10^{-4} soit 300% en plus (x3) ;
- dans une plus faible mesure, la permittivité maximale est de 8 alors que la mesure donne 8,15 soit 2% en plus (x 1,02).

Ces valeurs conduisent à des pertes diélectriques maximales multipliées par 3 x 1,02 donc environ 3 fois plus fortes.

Il est donc logique de s'interroger sur l'impact que peut avoir ces pertes supplémentaires sur la température de l'isolant

Calcul de la puissance diélectrique :

$$P_d = C \times \omega \times tan\delta \times V^2$$

Avec :

- ω = 2πf : la pulsation ;
- tan δ : facteur de perte à la fréquence considérée ;
- V : tension en volt ;
- C : capacité linéique en $F.m^{-1}$.

Expression de C pour la géométrie cylindrique :

$$C = \frac{2\pi\varepsilon}{ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}{ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} = \frac{\varepsilon_r.10^{-9}}{18.ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$$

Avec :

- ε_r : la permittivité relative à la fréquence considérée ;
- R_1 : le rayon interne de l'isolant ;
- R_2 : le rayon externe de l'isolant.

En prenant les conditions proches des conditions nominales d'exploitation, pour l'échantillon N2 nous avons :

- T°C = 70°C ;
- ε_r = 8,15 ;
- f = 50 Hz soit ω = 2π x 50 ;
- tan δ = 0,3 ;
- R1 = 12,5 mm et R2 = 18 mm ;
- V = 4 kV.

On obtient à 70°C une puissance : P_d = 1,87 W.m^{-1}.

<u>Estimation de la fraction des pertes diélectriques par rapport aux pertes totales :</u>

La connaissance des propriétés électriques des échantillons permettent d'estimer la part des pertes diélectriques dans l'échauffement global d'un câble :

- Les pertes Joule dans l'âme peuvent être estimées :

Résistance linéique :

$$R_{lin} = \frac{R}{l} = \frac{\rho}{s}$$

Soit dans le cas du câble N2 :

$$R_{lin} = 6{,}75.10^{-5}\ \Omega.m^{-1}$$

Avec un courant de 500 A, cela conduit à une puissance linéique dissipée par effet Joule de :

$$P_{lin} = R_{lin} \times I^2$$

On obtient :

$$P_{lin} = 16{,}875\ W.m^{-1}$$

- Les pertes diélectriques linéiques ont été estimées à :

$$P_d = 1{,}87\ W.m^{-1}$$

- Les pertes par conduction dues au Vigilohm peuvent être négligées (≈ 5.10^{-4} W.m^{-1}).

Suite à ces évaluations, nous pouvons conclure que les pertes diélectriques sont, à 70°C, de l'ordre de 11 % des pertes Joule dans l'âme (2,41 pour 16,875 W/m).

Dans la mesure où ces pertes diélectriques s'avèrent 3 fois plus fortes que les pertes maximales initialement prévues, la puissance globale (Joule + diélectrique) est légèrement supérieure à la puissance maximum initialement prévue et par là même l'échauffement en résultant (à coefficients

thermiques constants, ce qui est une approximation). La température pourrait donc être légèrement supérieure à la température maximum de 70°C initialement prévue.

L'usage, dans la mesure du possible, d'un courant moins élevé lors de l'utilisation serait la solution pour s'assurer d'une marge confortable vis-à-vis de l'effet de la température. De cette manière on limiterait alors l'échauffement du câble par effet Joules, ce qui permettrait d'avoir des valeurs moins extrêmes du facteur de perte et de la permittivité.

Calcul de l'échauffement théorique :

Dans l'hypothèse idéale d'un câble seul, à l'air libre et sans contact avec le sol, l'expression de la résistance thermique de l'interface câbles / air serait celle d'un cylindre, soit (53):

$$R_{th} = \frac{1}{\pi . d_{ext} . h_{th} . (\Delta T_S)^{1/4}}$$

Avec :

- d_{ext} : diamètre extérieur du câbles en mètre ;
- ΔT_S : échauffement de la surface par rapport à l'ambiante : $\Delta T_S = T_{surface} - T_{ambiante}$;
- h_{th} : coefficient d'émission de chaleur en $W.m^{-2}.K^{-5/4}$: $h_{th} = \frac{A}{(d_{ext})^n} + \Gamma$

En considérant que le câble est seul et à une distance supérieure à 0,3. d_{ext} = 13 mm des parois (d_{ext} = 44 mm, le diamètre extérieur du cable), d'après (53) : A = 0,21 – Γ = 3,94 et n = 0,6.

En supposant que toutes les pertes diélectriques ont lieu par la gaine (pas de transfert de chaleur le long de l'âme), on peut alors écrire :

$$\frac{\Delta T_S}{R_{th}} = P_d <=> \Delta T_S = P_d . R_{th}$$

Dans la situation considérée et en utilisant les valeurs et expressions définies ci-dessus on obtient :

$$\Delta T_S = 2{,}18°C$$

La mesure de l'évolution de la température à la surface du câble lors d'une mise sous tension à 4 kV et 70°C (chapitre 3, §1.7.3) indique une élévation de température de 1,4°C. Cette valeur plus faible que celle calculée auparavant peut s'expliquer en partie par la non prise en compte d'un transfert de chaleur par l'âme en aluminium, meilleur conducteur thermique que le PVC, jusqu'aux extrémités où les déflecteurs de champ facilitent la dissipation thermique.

2.3. Considérations sur la constante d'isolement

Les vieillissements artificiels lancés au cours de l'étude avaient différents objectifs :

- Estimer l'impact de la température sur la diminution de la constante d'isolement ;
- Déterminer si la constante d'isolement se stabilise.

Les résultats obtenus sur l'échantillon N1, choisi car étant l'échantillon ayant la constante d'isolement la plus grande, montrent dans un premier temps une variation opposée à ce qui était attendu. Comme discuté chapitre 3, §2.3, cette évolution est attribuée à une perte initiale d'eau et/ou de plastifiants due à la préparation des câbles pour les mesures de spectroscopie diélectrique.

Après une période d'induction, on observe une diminution de la constante d'isolement avec le temps. Cette diminution est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est élevée. Le vieillissement à 85°C tend vers une valeur asymptotique à environ 5,37 $M\Omega.km^{-1}$.

Ces résultats, couplés aux données obtenues lors des mesures de constante d'isolement sur site aux cours des années, permettent de formuler deux propositions :

- La diminution de la constante d'isolement se produit de manière importante dans les premières années d'utilisation des câbles puis elle se stabilise ;
- Les vieillissements artificiels, peu marqués, pourraient indiquer la présence d'un « seuil » de déshydrochloruration. Pour une température donnée, le matériau vieilli par déshydrochloruration jusqu'à épuisement des chlores suffisamment instables pour réagir à cette température. Tant que le matériau n'est pas exposé à une température supérieure, le phénomène de déshydrochloruration est ralenti voire inexistant. Cet effet est visible sur les vieillissements artificiels mis en œuvre au chapitre 3, §2.3, où l'on observe une chute marquée, en quelques jours, de la constante d'isolement à la température de vieillissement de 115°C alors que les vieillissements à 85°C, 95°C et 105°C donnaient des variations assez similaires et beaucoup moins fortes sur des durées très supérieures.

La mise en évidence d'un seuil entre 105°C et 115 °C, dans le cas de l'échantillon considéré, est en accord avec les mesures de DSC qui avait montré que les échantillons testés des câbles N1 et N2 ont été exposés à une température de l'ordre de 105°C conduisant à la consommation des chlores susceptibles de réagir à cette température. L'exposition à une température plus faible ne générera donc pas à un vieillissement supplémentaire. Ces résultats tendent à indiquer que les câbles isolés

par le PVC, s'ils sont utilisés dans des conditions optimales et conformes aux normes établies, ne présentent pas de risque d'une baisse plus conséquente de leur constante d'isolement.

Les différents résultats obtenus nous permettent également d'estimer en première approche une valeur « seuil minimal » de Ki permettant un maintien en service des câbles :

Considérons l'échantillon N2 qui est celui présentant une résistivité la plus faible :

- à 110°C : $\rho = 3.10^7$ Ω.m ;
- Compte tenu des variations en température (variation de deux décades entre 70°C et 30°C) et en considérant cette valeur à 110°C comme étant celle à 70°C, on peut estimer qu'une valeur $\rho > 3.10^9$ Ω.m à l'ambiante permet un maintien en fonction du câble.
- D'après l'expression de Ki en fonction de ρ, cette valeur correspond à une première estimation d'un Ki « seuil minimal » : Ki_{min} = 1,1 MΩ.km.
- Pour l'échantillon N2, à température ambiante : Ki : 18 MΩ.km. Il conserve donc une marge d'encore 1 décade avant un éventuel remplacement.

2.4. Considération sur la tenue diélectrique

Si l'on s'intéresse à la tenue diélectrique, les résultats obtenus sont également rassurant sur la capacité des câbles à assurer leur fonction. Les expertises menées préalablement à ce travail ont déjà montré que :

- la tension de claquage à température ambiante était au minimum dix fois supérieure à la tension âme / écran lors de l'utilisation ;
- l'application d'une tension $U = 3\ U_0$ pendant 30 min à 0,1 Hz et 4h à 50 Hz ne conduisait pas au claquage.

Le facteur température étant très important ces expertises, conduites à température ambiante, nécessiteraient des mesures complémentaires pour s'assurer de la bonne tenue diélectrique des échantillons dans des conditions plus difficiles. Les résultats obtenus suite à l'application d'une tension de 4 kV sous 50 Hz (tension nominale U_0 = 3,8 kV), à 105°C et 110°C pendant 7h, ont permis de conforter la bonne tenue diélectrique des câbles. Une fin de vie de ces câbles, suite à un claquage thermique, est donc peu probable et n'a d'ailleurs à ce jour jamais été observé dans le cas d'isolations PVC épaisses (5 mm).

3. Origines du vieillissement

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, il existe une grande disparité dans l'évolution des paramètres électriques des câbles HTA à isolation PVC. L'étude de l'état actuel de tous ces câbles (en fonctionnement ou retirés du service) n'a pas permis de préciser un facteur commun expliquant la baisse de l'isolement de certains d'entre eux. Les différents paramètres pris en compte sont :

- Fabricant ;
- Site d'utilisation ;
- Diamètre de l'âme ;
- Type de semi-conducteur (ruban tissé ou semi-conducteur extrudé)
- Intensité du courant.

Notre étude ne fait pas ressortir de point commun général pouvant orienter sur l'origine du vieillissement observé. L'exemple typique est le cas des câbles N1 et N2, a priori strictement identiques, qui pour la même utilisation et le même vécu présentent pourtant des différences significatives de résistivité une fois retirés du service. Nous allons donc développer les origines possibles de ces différences.

3.1. Formulation initiale

La mise en place de l'isolation, lors du processus de fabrication des câbles, est faite par extrusion du polymère sur les couches intérieures du câble (âme et semi-conducteur). Le PVC est donc, avant extrusion, constitué de grains formulés et qui alimentent l'extrudeuse. L'extrusion de grandes quantités de matière pour la fabrication de câbles de plusieurs centaines de mètres de long rend possible l'apparition de disparité.

Ces disparités peuvent être induites par différents facteurs :

- Disparité de la formulation des grains de PVC suivant la qualité fournisseur ;
- Variations dues au processus d'extrusion (variation de température, de vitesse d'extrusion).

La fabrication et l'utilisation de ce type de câble ayant cessé depuis des années 1980, il n'a pas été possible de retrouver des documents détaillant les formulations précises utilisées. Là encore si on s'intéresse à la déshydrochloruration, les stabilisants thermiques utilisés sont très probablement différents d'un constructeur à l'autre et peuvent donc conduire à un vieillissement plus ou moins prononcé suivant leur efficacité.

Les écarts de propriétés électriques de deux câbles, initialement « identiques », peuvent donc être dus à ces déviations, même si elles sont légères, lors de leur fabrication. On peut en effet penser qu'une répartition différente des stabilisants thermiques, d'une zone du câble par rapport à une autre, entrainera une différence de processus de déshydrochloruration entre ces deux zones et, au final, des propriétés électriques distinctes.

Les différences de vieillissement entre des câbles de constructeurs différents font entrer de nombreux autres paramètres, les formulations du PVC pour cette application étant aussi nombreuses qu'il existe de fabricants et peuvent même varier chez un même fabricant d'une série à une autre.

3.2. Environnement des câbles

Si l'on considère que les câbles fournis par un même constructeur sont strictement identiques (pas de disparité de formulation), qu'ils sont connectés aux mêmes récepteurs et par conséquent utilisés de la même manière, on peut alors s'intéresser aux conditions extérieures pour essayer d'expliquer les différences observées.

Il est en effet légitime de penser que l'environnement du câble peut jouer un rôle dans le vieillissement de celui-ci, notamment via la température extérieure. En effet sous l'effet du courant parcourant l'âme, les pertes par effet Joule provoquent une température maximale admissible de 70°C à la surface de l'âme. Cette température permet de calculer de façon théorique le courant maximal (pour un câble entouré d'air à une température de 20°C par exemple). Dans la réalité, le long de leur parcours, les câbles peuvent être exposés à des conditions environnementales diverses :

- En extérieur (chemins de câbles enterrés) ;
- En intérieur :
  - Salle des machines ;
  - Locaux électriques ;
  - Passage dans des cloisons ;
  - Proximité d'autres câbles.

Ces différentes conditions environnementales sont à l'origine de différences de température. Ainsi en extérieur la température est fonction de la saison et/ou de la localisation géographique de l'installation. En intérieur elle est fonction de l'efficacité de la ventilation et/ou de la disposition des câbles voisins (disposition en trèfle ou côte à côte). Or la température extérieure influe sur la dissipation de la chaleur produite par le câble et éventuellement conduit donc à un écart de température du câble par rapport à la théorie. La traversée de cloisons épaisses peut aussi conduire,

localement, à un moindre refroidissement en inhibant fortement le refroidissement radial pour ne permettre que le refroidissement longitudinal vers les parties du câble refroidies par convection naturelle par l'air ambiant. Ainsi un câble peut, au même instant, présenter des différences de température suivant l'endroit où celle-ci est mesurée. Un cas extrême serait, par exemple, une zone en extérieure en hiver comparée à une zone dans un local électrique confiné ou la partie haute de la salle des machines en été.

Les tronçons de câbles retirés n'ayant pas été marqués et référencés en fonction des « ambiances » dans lesquelles ils se trouvaient, cet effet des conditions extérieures nous est difficile à vérifier. La DSC nous permet cependant de d'avoir accès aux températures rencontrées par l'isolant et de comparer ces dernières.

L'étude présentée au chapitre 3, §1.2.2 montre que le câble correspondant à l'échantillon N2 aurait été exposé à une température légèrement supérieure (en moyenne 1,79°C) au cours de son utilisation. Cela est tout à fait envisageable si l'on suppose que les deux câbles se trouvaient à des emplacements différents et donc des environnements différents. Les DSC des échantillons C9 et C10 montrent également une différence, qui est en cohérence avec l'isolement mesuré. Ne connaissant pas les emplacements de ces câbles lors de leur utilisation il ne nous est pas possible de valider de façon formelle cette supposition.

Ce résultat est cependant compatible avec l'hypothèse que la différence de résistance d'isolement est due à la déshydrochloruration qui aurait été plus importante, dans le N2 et le C10, à cause de cette légère différence de température.

3.3. Conséquences pour l'exploitation des câbles

L'un des objectifs des vieillissements artificiels était de déterminer l'impact de la baisse de la résistance d'isolement sur la tenue diélectrique des câbles, et donc de statuer sur un risque de claquage. Les premiers résultats obtenus lors des expertises ont montré une rigidité diélectrique élevée. De la même manière, les mesures de décharges partielles à température ambiante n'ont pas révélé la présence de point critique sur les échantillons testés.

Cependant, la température ayant un fort effet sur les propriétés électriques, des essais complémentaires ont été menés pour confirmer ces résultats : les essais de caractérisation de la fin de vie mettent en évidence la bonne tenue diélectrique des câbles concernés par une chute de la résistance d'isolement. En effet en appliquant pendant plusieurs heures les conditions nominales de

tension (4 kV-50 Hz) à des températures de 35 et 40°C supérieures à la température de fonctionnement des câbles, aucun claquage n'est survenu.

Conclusions

Perspective

Les objectifs de ce travail de thèse étaient d'étudier le vieillissement de câbles HTA isolés avec du PVC. La problématique associée à ces câbles est la suivante : les mesures de surveillance sur site mettent en évidence, chez certains d'entre eux, une baisse significative de leur constante d'isolement (et donc de leur résistivité). Cette baisse, couplée à une augmentation du facteur de perte, ne semble cependant pas affecter la capacité des câbles à assurer leur fonction. Ils conservent en effet une rigidité diélectrique encore très élevée comparativement à leur tension d'utilisation.

Les câbles étudiés, de type unipolaire, ont été fabriqués et mis en service dans les années 1980. Leur utilisation a rapidement été suppléée par des isolants de meilleure qualité, tel que le polyéthylène réticulé. Une des problématiques de ce travail résidait dans l'impossibilité d'obtenir des échantillons neufs, ou jamais utilisés, pour étudier un vieillissement artificiel de référence. L'orientation choisie pour mener cette étude a alors été de sélectionner différents couples de câbles provenant, pour chaque couple, d'un même site et d'une même liaison. De cette manière on s'assurait de la caractérisation d'échantillons ayant :

- Le même fabricant, et donc une composition probablement similaire ;
- La même durée d'utilisation.

Cependant, les câbles pouvant parcourir des centaines de mètres, il ne peut pas être pris comme hypothèse que ces différents échantillons étaient dans des environnements identiques.

Pour chaque couple de câbles, le choix s'est orienté vers deux échantillons présentant des valeurs extrêmes de leur constante d'isolement. Notre démarche a alors été de caractériser ces échantillons dans le but de mettre en avant des différences physico-chimiques entre eux, puis de corréler celles-ci aux différences de propriétés électriques mesurées. Cette approche pluridisciplinaire, avec l'utilisation de techniques de caractérisation électriques, diélectriques, thermiques et physico-chimiques, a ainsi été la clé de voute de ce travail de thèse. Si les mesures électriques ont été mises en œuvre sur des tronçons de câbles de quelques dizaines de centimètres, les caractérisations physico-chimiques ont été faites sur des prélèvements de matériau.

L'étude bibliographique a permis de dégager et détailler les quatre principaux mécanismes de vieillissement du PVC que sont : la perte et/ou la migration des plastifiants, la déshydrochloruration, l'oxydation et la prise d'humidité. La prise en compte des conditions particulières relatives à l'utilisation de ce polymère comme matériau isolant dans un câble unipolaire ainsi que l'étude des travaux préalablement réalisés nous ont permis de faire ressortir que la déshydrochloruration serait le mécanisme le plus probable de dégradation. Les informations obtenues nous ont également

orientés sur le choix d'un sur-vieillissement artificiel purement thermique, dans le cadre de l'étude de la fin de vie de ces câbles.

Les échantillons étudiés ont donc subi un large panel de caractérisations, pour tenter de mettre en évidence, d'une part un vieillissement plus particulièrement par déshydrochloruration, d'autre part une différence significative d'un paramètre physico-chimique. Ceci dans le but d'expliquer ou d'interpréter leur différence de résistivité. Certaines techniques utilisées avaient également pour but de mieux connaitre le matériau, dont, comme nous l'avons indiqué, la formulation exacte est inconnue.

Mécanisme de dégradation

L'ensemble des caractérisations matériaux a permis de mettre en évidence le mécanisme de vieillissement mis en jeu dans ces matériels. Les principaux résultats issus des caractérisations physico-chimiques sont les suivants :

- La spectroscopie IR a confirmé la présence de plastifiants dans toute l'épaisseur du matériau et l'absence d'un gradient de concentration suivant l'épaisseur. Elle ne met pas en évidence la présence d'une dégradation par oxydation ni la présence ou l'effet d'une quelconque prise en eau.
- La spectroscopie UV a mis en avant la présence de doubles liaisons conjuguées et surtout un plus grand nombre de doubles liaisons dans l'échantillon le plus altéré. La formation de doubles liaisons est une conséquence directe de la déshydrochloruration et ne peut pas résulter d'un des trois autres mécanismes de vieillissement considérés.
- Les clichés MEB et les analyses EDX ont permis de mettre en évidence des amas de chlorure de plomb, dont la forme cristalline n'a pas pu être confirmée. Ce composé $PbCl_2$ résulte de la réaction du stabilisant thermique avec les sous-produits de la déshydrochloruration.
- Les mesures par coulométrie du taux d'ions chlorures issus du $PbCl_2$ n'ont pas été concluantes dans la mesure où elles conduisent à des concentrations trop faibles. On constate cependant, là aussi, que les produits issus de la réaction de stabilisation thermique de la déshydrochloruration sont plus nombreux dans l'échantillon le plus altéré. En outre, les agrégats de $PbCl_2$ ne favorisent probablement pas la consommation totale des ions chlorures résultant de la déshydrochloruration.

En conclusion, si la caractérisation spécifique de coulométrie n'a pas apporté la confirmation définitive quant à un vieillissement par déshydrochloruration, des raisons ont été invoquées pour le

justifier. Ainsi, la prise en compte des autres résultats ne permet pas d'une part de retenir les autres mécanismes envisagés et d'autre part apporte des confirmations exclusives de déshydrochloruration.

Comportement diélectrique du matériau

Les mesures électriques ont permis de confirmer, par rapport aux valeurs de référence des câbles neufs, les faibles valeurs de résistivité et les fortes valeurs du facteur de pertes des câbles sélectionnés. Les différences entre les échantillons, à l'origine de leur choix, sont donc validées.

La présence de deux modes de conduction dans le matériau a été constatée : une conduction électronique avec une énergie d'activation de l'ordre de 0,25 eV à basse température (< -10°C) et une conduction ionique avec une énergie d'activation de l'ordre de 1 eV à température ambiante et au-delà. La présence de ces deux modes de conduction est compatible avec le mécanisme de déshydrochloruration qui est à la fois pourvoyeur d'ions et de doubles liaisons.

Rigidité diélectrique et fin de vie

Les vieillissements artificiels et les différents essais mis en œuvre pour l'étude et la caractérisation de la fin de vie des câbles permettent d'envisager un maintien en service de ceux-ci sous certaines réserves.

En effet, les vieillissements effectués à des températures comprises entre 85°C et 105°C, donc à une température supérieure à la température maximale théorique admissible de 70°C, montrent l'absence d'évolution de la constante d'isolement à 85°C et une baisse relativement faible de celle-ci pour les vieillissements à 95°C et 105°C. Ces résultats corroborent l'observation d'une chute initiale importante du Ki lors des premières années de service des câbles puis une tendance à la stabilisation par la suite.

L'application de la tension nominale (4 kV) à la fréquence industrielle (50 Hz) pendant plusieurs heures, à des températures très supérieures à la température préconisée (105°C et 110°C) n'a pas conduit à un claquage de l'échantillon. Ces résultats, qui s'ajoutent aux résultats de mesure de tension de claquage à température ambiante obtenus préalablement à cette étude, conduisent à préconiser un maintien en service des câbles.

Causes de la baisse d'isolement

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont mis en évidence un vécu thermique plus prononcé sur le câble présentant la résistivité la plus faible.

De plus, les mesures mettent en évidence que les câbles étudiés ont été exposés à des températures de l'ordre de 105°C, soit des températures bien supérieures aux températures nominales de fonctionnement. Des vieillissements artificiels ont permis de recréer le vieillissement physique observé et donc de valider cette déduction.

On a constaté qu'un vieillissement de plusieurs centaines de jours du matériau à des températures allant jusqu'à 105°C n'affecte pratiquement pas ses propriétés diélectriques. En revanche, une courte application d'une température de 115°C conduit à une chute rapide de la résistivité du matériau. Cette chute a été attribuée à des réactions de déshydrochloruration supplémentaires déclenchées par ce nouveau seuil de 115°C. Ce comportement est interprété par le fait que la déshydrochloruration est dépendante de la température maximale à laquelle a été soumis le matériau. Ainsi la dégradation se poursuit si le matériau est exposé à une température supérieure à laquelle il a déjà été soumis et est inhibée dans le cas contraire. L'explication de ce comportement a été attribuée à l'augmentation de la labilité des atomes de chlore avec la température. Cette correspondance entre les pics de températures observés en DSC et les températures seuils de chute supplémentaire de résistivité confirme que l'exposition à une température élevée est une cause plus que probable des baisses de résistivité observées.

Origines de la baisse d'isolement et de leurs différences

Pour justifier la différence importante de propriétés diélectriques entre des échantillons de la même liaison, il faut considérer que l'environnement extérieur a une place importante dans le vieillissement des câbles. En effet la grande longueur des liaisons implique un cheminement des câbles dans différentes galeries. Or ces galeries peuvent aussi bien passer en extérieur que dans des bâtiments. Les câbles vont alors être soumis à des conditions très différentes de température ambiante ce qui va influer sur leur refroidissement et donc sur la température atteinte par l'isolant lors du fonctionnement. La cinétique de dégradation du matériau isolant en sera donc modifiée. Un même câble pourra alors se retrouver avec des tronçons plus altérés que d'autres.

L'origine d'une surchauffe localisée d'une partie du câble ne peut pas, à priori, provenir d'une surintensité. Celle-ci est en effet peu envisageable, à moins d'un défaut électrique dans certains récepteurs. Une surchauffe localisée serait liée à la traversée de parois épaisses qui ne permettent pas le refroidissement radial des câbles. Cependant cela conduirait à une localisation précise (de l'ordre de quelques dizaines de centimètres) de la chute de résistivité, alors que les résistivités mesurées sont homogènes sur des longueurs d'une dizaine de mètres. Reste à trouver l'origine de l'exposition temporaire du matériau à 105°C.

Compte tenu de la sous-estimation de la puissance dissipée dans les isolations présentant une baisse notable de résistivité, une diminution du courant utilisé peut être envisagée afin de limiter les élévations de température.

Méthodes de diagnostic

La mesure de résistivité (via le coefficient Ki) reste la méthode non destructrice la plus sensible pour quantifier le vieillissement de l'isolant PVC. Les expériences de réflectométrie mises en œuvre n'ont pas permis de révéler les baisses de résistivité. Comme il a été mentionné, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de révéler la température réellement rencontrée par le matériau mais elle nécessite, bien entendu, un prélèvement destructeur.

La recherche de la température conduisant à une augmentation des pertes diélectriques à température constante serait une méthode non destructrice de détection de la température maximale atteinte. Cela nécessite la mise en œuvre de mesures diélectriques sur un câble stabilisé à différentes températures.

Perspectives

L'étude approfondie de toutes les données disponibles sur tous les câbles HTA, unipolaires, isolés par du PVC pourrait mettre en évidence un facteur commun expliquant la baisse d'isolement de certains d'entre eux. Un tel recensement compilant les informations à propos : du fabricant, de la date de mise en service, de la durée d'utilisation, du courant utilisé, du type d'utilisation (en continu, ponctuellement), donnant les valeurs des constantes d'isolement et des facteurs de pertes mesurés au cours de la vie du câbles, avec les conditions de mesures (surtout la température), permettrait un bilan global du parc des câbles à isolation PVC et peut être la mise en évidence d'un point commun entre chaque échantillon problématique. Une enquête lancée en cours de thèse par EDF devrait apporter de nouvelles données à exploiter pour la suite du travail présenté dans ce manuscrit.

L'essentiel de cette étude a porté, comme mentionné plus haut, sur deux échantillons de même composition et exploités de façon identique. Il serait souhaitable d'étendre l'étude à un ensemble plus vaste de câbles de structure similaire concernés par une baisse de résistivité pour évaluer si la généralisation de ces conclusions est ou non justifiée.

En particulier, les mesures par DSC ont mis en évidence une exposition du câble à des températures supérieures à la température nominale de fonctionnement. Des mesures sur un plus grand nombre d'échantillons avec des chutes de résistivité variées et si possible sur des câbles à la résistivité non dégradée permettraient de trancher pour cette incidence. Si la surchauffe ponctuelle devait être

confirmée sur tous les câbles dégradés, cela apporterait une confirmation de l'origine de ces dégradations.

L'utilisation de câbles à la résistivité non dégradée permettrait de mettre en œuvre des vieillissements à différents niveaux de température afin de reconstituer les baisses de résistivité observées.

L'utilisation d'un dispositif de mesure de charges d'espace pourrait permettre de confirmer que la polarisation observée à basse fréquence peut être attribuée à un comportement de type Maxwell Wagner Sillars. Cela pourrait aussi mettre en évidence la polarité des ions impliqués, ce qui, en complément avec d'autres méthodes d'analyse, permettrait de préciser l'identification des porteurs de charge et donc les mécanismes qui en sont à l'origine.

La confirmation du mécanisme de vieillissement par coulométrie rendrait les conclusions encore plus manifestes. Cela passe par la mise en évidence de la formation d'agrégats de chlorure de plomb et de leur impact sur le dosage du chlorure de plomb par cette technique. Les différentes préparations d'échantillons qui ont été mises en œuvre pour prendre en compte la présence de ces agrégats pourront être reprises et étendues : précipitation, broyage, ultra-sons, etc… De plus, la corrélation entre le taux de chlorure de plomb et la résistivité du matériau mériterait d'être étoffée.

Un examen critique supplémentaire devra être également mené permettant une prise en considération des autres modes de vieillissement envisageables et des moyens éventuels de les mettre en évidence.

Les conditions permettant de produire un emballement thermique qui pourrait être à l'origine d'un claquage restent à déterminer. L'expérimentation visant à obtenir un claquage induit par une forte baisse d'isolement reste donc à mettre en œuvre. Elle devrait favoriser la détermination des mesures adaptées pour identifier les signaux précurseurs de la fin de vie. Si ces signaux s'avèrent suffisamment "énergétiques", ils pourront être exploités pour produire une méthode de contrôle non destructif utilisable sur site pour des câbles en fonctionnement.

Pour l'application, dans le cadre d'une démarche visant à mieux appréhender l'impact d'une contrainte thermique particulière sur des câbles présentant une résistance d'isolation faible, la mise au point d'un modèle électrique "thermo dépendant" de ce type de câble pourrait être utile. En considérant les variations observées des propriétés diélectriques avec la température, mais aussi les pertes diélectriques à tension nominale mises en évidence, un modèle électrique semi empirique, simple pourrait être une première approche.

Bibliographie

1. **Espilit, T.** *Guide de pré diagnostic des câbles HTA.* note interne EDF. HM-27/03/053/B.

2. **Monchy-Leroy, C.** *Compte rendu d'essai.* 2008. note interne EDF. HT-25-C2008-059/CMO.

3. **Benhabiles, K.** *Evolution de la résistivité électrique des isolations PVC des câbles de centrales en fonction du vieillissement thermique et de la diffusion des plastifiants des différents constituants.* 1994. thèse de l'ENSAM.

4. **Hruska Z., Guesnet P., Salin C., Couchoud J-J.** Poly(chlorure de vinyle ou PVC). *Techniques de l'Ingénieur.* AM3325 v2.

5. **Aubry, J-M. et Schorsch, G.** Formulation – Présentation Générale. *Technique de l'ingénieur.* J2110.

6. **Benes M., Placek V., Matuschek G.** Lifetime simulation and thermal characterization of PVC cable insulation materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2005, Vol. 82, 3, pp. 761-768.

7. **Metzger, G. et Pays, M.** Propriétés résiduelles de câbles PVC prélevés en centrales. Corrélation entre les propriétés chimiques et les performances électriques. *JICABLE'91 - International Conference on Power Insulated Cables, Versailles, France.* 1991.

8. **Elicegui, A. et Del Val, J.J.** A study of plasticization effects in poly(vinyl chloride). *Polymer.* 1997, Vol. 38, 7, pp. 1647-1657.

9. **Trotignon J.P., Verdu J., Dobraczynski A., Piperaud M.** Matières Plastiques: Structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation. *AFNOR/Nathan.* 1996, p. 25.

10. **Nass, L.I. et Heiberger, C.A.** Encyclopedia of PVC, Vol. 2, Compound, design and additives. *Marcel Dekker Inc.* chap. 6, 1986, pp. 503-546.

11. **Girois, S.** Stabilisation du PVC. *Technique de l'ingénieur.* AM3233.

12. **Brebu, M.** Study of the natural ageing of PVC insulation for electrical cables. *Polymer Degradation and Stability.* 2000, Vol. 67, pp. 209-221.

13. **Ekelund, M., Edin, H. et Gedde, U.W.** Long-term performance of poly(vinyl chloride) cables. Part 1: Mechanical and electrical performances. *Polymer Degradation and Stability.* 2007, Vol. 92, pp. 617-629.

14. —. Long-term performance of poly(vinyl chloride) cables. Part 2: Migration of plasticizers. *Polymer Degradation and Stability.* 2008, Vol. 93, pp. 1704-1710.

15. **Decker, C.** Degradation and stabilization of PVC. *Owen.* 1984, p. 81.

16. **Yu, L.T., Jozefowicz, M. et Buvet, R.** Conductivité en courant continu dans des matériaux macromoléculaires. *Chimie Macromoléculaire.* Hermann, Vol. Tome 1, chap. IX.

17. **Dubois, J.C.** Propriétés diélectriques des polymères. *Technique de l'ingénieur.* 1998, E1850.

18. **Mark, J.E.** Polymer data Handbook. *O.U. Press, Editor.* 1999.

19. **Hruska Z., Guesnet P., Salin C., Couchoud J-J.** Poly(chlorure de vinyle) ou PVC", Annexe "Pour en savoir plus". *Technique de l'ingénieur.* AM3325 v2.

20. **Blanchard J.J., Fallou B.** Matériaux isolants solides. *Techniques de l'Ingénieur.* K212.

21. **Metzger, G.** Synthèse finale des études sur le PVC pour câbles de centrales. *note interne EDF.* 1993, HM65/2979.

22. **Michell, E.W.J.** True stabilization: The behaviour of lead compounds against the thermal decomposition of polyvinyl chloride. *Journal of Material Science.* 1986, Vol. 20, 11, pp. 3816-3830.

23. **Mauritz, K.A., Storey, R.F. et Geogre, S.E.** A general free volume based theory for the diffusion of large molecules in amorphous polymers above Tg. Application to di-n-alkyl phtalates in PVC. *Macromolecules.* 1990, Vol. 23, 2, pp. 441-450.

24. **Benhabiles, K.** Le PVC pour câbles : ses plastifiants et les problèmes liés à la compatibilité avec le PVC. *note interne EDF.* 1992, HM65/2840.

25. **Ekelund, M.** Evaporative loss kinetics of di(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP) from pristine DEHP and plasticized PVC. *Polymer Degradation and Stability.* 2010, Vol. 95, pp. 1789-1793.

26. **Fayolle, B. et Verdu, J.** Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'ingénieur.* AM 3150.

27. **Marzinotto M., et al., et al.** Investigation on thermal endurance of PVC compounds for low voltage cable insulation. *Annual Report of the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena.* 2007, pp. 49-52.

28. **Sabaa M.W., Mikhael M.G., Mohamed N.A., Yassin A.A.** N-Substituted maleimides as thermal stabilizers for plasticized poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability.* 1990, Vol. 27, 3, pp. 319-336.

29. **Hjertberg, T. et Sörvik, E.M.** On the influence of HCl on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science.* 1978, Vol. 22, pp. 2415-2426.

30. **Winkler, D.E.** Mechanism of polyvinyl chloride degradation and stabilization. *Journal of Polymer Science.* 1959, Vol. 35, pp. 3-16.

31. **Benes, M., et al., et al.** Characterization of PVC cable insulation materials and products obtained after removal of additives. *Journal of Applied Polymer Science.* 2006, Vol. 99, pp. 788-795.

32. **Arkis, E.** Thermal Stabilization of poly(vinyl chloride) by organotin compounds. *Polymer Degradation and Stability.* 2005, Vol. 88, pp. 46-51.

33. **Maillard, C. et Metzger, G.** Procédure de dosage des chlorures par coulométrie. *note interne EDF.* 1991, HM65/2728.

34. **Allara, D. et Hawkins, W.** Stabilisation and Degradation of Polymers. *Advances in Chemistry.* 1978, Series 169.

35. **Sarvetnick, H.** Polyvinyl Chloride. *Reinhold Plastics Applications Series.* 1969.

36. **Stromberg, R.** Thermal decomposition of poly(vinyl chloride). *J. of Polymer Science.* 1959, Vol. 35, pp. 355-368.

37. **Al-Dossary, A, Gilbert, M et Hitt, D.** Evaluating PVC degradation using UV and Raman spectroscopy. *Advanced Materials Research.* 2010, Vol. 83-86, pp. 923-930.

38. **Braun, D.** Thermal Degradation of polyvinyl chloride. *Pure Appl. Chemistry.* 1971, Vol. 26, 2, pp. 173-192.

39. **Veronelli, M., Mauro, M. et Bresadola, S.** Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples. *Polymer Degradation and Stability.* 1999, Vol. 66, pp. 349-357.

40. **Gumargalieva, K.Z., et al., et al.** Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability.* 1996, Vol. 52, pp. 73-79.

41. **Benavides, R., et al., et al.** Different thermo-oxydative degradation routes in poly(vinyl chloride). *polymer Degradation and Stability.* 2001, Vol. 73, 3, pp. 417-423.

42. **Nedjar, M.** Influence of thermal aging on the electrical properties of poly(vinyl chloride). *J. of Applied Polymer Science.* 2006, Vol. 102, pp. 4728 - 4733.

43. **Le Corre, T.** Retour d'expérience et évaluation des risques liés au câbles - centrale nucléraires. Recensement des expertises réalisées sur le parc en exploitation. *Note interne EDF R&D.* H/M60/1997/03800-FR.

44. **Zorzi, F.** Analyse et impact de la baisse d'isolement observée sur des câbles PVC. *Note interne EDF R&D.* HM24/2003/03292/FR.

45. —. Inventaire et identification des câbles HTA 6,6 kV concernés par une baisse d'isolement. *Note interne EDF R&D.* HM24/2007/03016/FR.

46. **Fantoni, F.** Wire Systems Ageing Assessment and Condition Monitoring (WASCO). *Institute for Energy Technology (IFE).* 2009.

47. **Garton, C.G.** Dielectric Loss in Thin Films of Insulating Liquids. *J.I.E.E.* 1941, Vol. 88, pp. 103-121.

48. **Pham Hong, T., Lesaint, O. et Gonon, P.** Water absorption in a glass-mica-epoxy composite. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* 2009, Vol. 16, 1.

49. **Mkacher, I.** Vieillissement des gaines des câbles électriques. *Thèse de l'ENSAM.* 2012.

50. **Gardette, J.L., Gaumet, S. et Lemaire, J.** Photooxidation of poly(vinyl chloride). 1. A reexamination of the mechanism. *Macromolecules.* 1989, Vol. 22, 6, pp. 1576 - 2581.

51. **Dewsberry, R.** Compensation and the mechanisms of electrical conduction in plasticized PVC. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1976, Vol. 9.

52. **Davies, J.M., Miller, R.F. et Busse, W.F.** Dielectric properties of plasticized polyvinyl chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, Vol. 63, 2, pp. 361–369.

53. **Pays, M.** Câbles de transport d'énergie - Technologies. Caractérisitiques. *Techniques de l'ingénieur.* D4520.

ANNEXES

ANNEXE 1

Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de déterminer les taux des divers éléments chimiques que l'on souhaite doser dans un matériau. Cette analyse est sous-traitée au Service Centrale d'Analyse (SCA) du CNRS. Dans notre cas les dosages des éléments suivant ont été demandés :

- carbone (C) ;
- hydrogène (H) ;
- chlore (Cl) ;
- plomb (Pb) ;
- étain (Sn) ;
- calcium (Ca) ;
- fer (Fe) ;
- zinc (Zn) ;
- titane (Ti) ;
- antimoine (Sb).

Les résultats fournis par le SCA s'exprime en pourcentage massique de l'élément.

ANNEXE 2

Microscopie Electronique à Balayage

Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X

Les analyses MEB sont réalisées au Centre Technologique des Microstructures de l'Université Lyon 1. Le microscope utilisé permet également la réalisation d'analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray) permettant l'identification des éléments présents dans le matériau sondé.

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le principe est le suivant :

- Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser.
- L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal
- À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré

Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source, réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles dans un microscope optique.

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents.

L'analyse X peut se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS, *wavelength dispersive spectroscopy*), c'est le principe de la microsonde de Castaing inventée en 1951 par Raymond Castaing, ou par sélection d'énergie (EDS, *energy dispersive spectroscopy*). La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse.

Les échantillons utilisés pour les analyses MEB-EDX sont issus de coupes microtomiques découpées dans l'isolant des câbles. La métallisation de l'échantillon est au carbone.

ANNEXE 3

Diffraction des rayons X

Les analyses pas diffraction des rayons X ont été réalisée au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon. L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance.

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres).

Elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite…), les différents aciers (acier ferritique, austénite…) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α, γ, δ, θ…).

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

La poudre utilisée pour les mesures provient du culot récupéré lors de la mise en solution d'un échantillon de PVC et passage de la solution à la centrifugeuse. Cela permet d'éliminer la présence du polymère et de se concentrer sur les particules inorganiques.

ANNEXE 4

Chromatographies d'exclusion stérique

La Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur taille.

En effet, la molécule analysée va passer à travers une colonne d'analyse. Schématiquement, si la molécule analysée est petite et qu'elle a une faible affinité avec le gel de la colonne, elle va traverser rapidement la colonne d'analyse (car elle est portée par la phase mobile avec laquelle elle a le plus d'affinité) et va avoir un temps d'élution faible. Inversement, si la molécule est grosse et qu'elle a une grande affinité avec la phase stationnaire (le gel de la colonne), alors elle va avoir temps d'élution élevé. Cette technique a été utilisée pour identifier le plastifiant du PVC.

L'échantillon est préparé en réalisant la mise en solution de 1 g de PVC dans 50 mL. Cette solution est ensuite filtrée puis injectée dans l'appareil. Dans le cadre des essais pour la détermination des masses molaires, une étape supplémentaire de cinq centrifugations / rinçages successifs a été réalisée afin d'éliminer les charges minérales.

Le plastifiant a été identifié en comparant son temps d'élution avec celui d'une série de plastifiants étalons commerciaux. Il s'agit de plastifiants de type phtalates les plus couramment utilisés par les industriels.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Temps d'analyse 30 minutes
- Volume d'injection 30 µL
- Phase mobile THF
- Debit 0,3 mL.min-1
- Temperature 35 °C

ANNEXE 5

Spectroscopie ultraviolet

La spectroscopie UV est une technique d'analyse reposant sur l'absorption par les molécules du rayonnement UV (rayonnement de longueur d'onde comprise entre 190 nm et 400 nm) lors des transitions électroniques induites par ce rayonnement. De la même manière que pour la spectroscopie infrarouge, il est possible d'utiliser la loi de Beer-Lambert pour déterminer la concentration en espèces absorbantes.

L'appareil utilisé pour ces analyses est un spectromètre UV-vis Perkin-Elmer avec un balayage entre 400 nm et 200 nm à une vitesse de 30 nm par minute. Chaque spectre est la moyenne de trois balayages.

Les analyses de spectrométrie UV ont été réalisées sur deux types d'échantillons : dans un premier temps sur des coupes microtomiques puis sur des solutions obtenues après dissolution dans du THF du PVC retiré de câbles. Les mises en solution initiales réalisées étaient de 12,5g.L^{-1}. Par la suite différentes dilutions de cette solution initiale ont été réalisées et sont précisées le cas échéant.

ANNEXE 6

Analyse thermogravimétrique (ATG)

(TGA Q400 TA Instrument)

1) Présentation :

L'ATG permet de quantifier la perte de masse d'un matériau mais aussi d'évaluer la cinétique de cette perte sous atmosphère contrôlée. Ceci, soit au cours d'une montée en température, soit lors d'une isotherme. Cet appareil peut être utilisé pour caractériser les matériaux présentant des phénomènes de décomposition, d'oxydation ou de déshydratation ainsi que des changements de phases. L'analyse thermique permet de mesurer des changements dans les propriétés physiques ou chimiques des échantillons.

Ces informations permettent de corréler la structure chimique, le process et les performances de fin de vie du matériau.

Ce type d'analyse thermique, est donc utilisé comme outil pour évaluer en fonction de la température :

- la décomposition thermique des solides et liquides,
- les réactions chimiques solide/solide, solide/gaz,
- la spécification des matériaux (pureté, taux de charges …),
- les transitions de phase.

Les éléments essentiels constituant cet appareil sont :

- la balance qui fournit des mesures précises de la masse de l'échantillon.
- la plate-forme échantillon charge et décharge l'échantillon de la balance.
- le four contrôle et régule la température.
- le débit de gaz (air ou hélium) passant dans le four.
- l'échangeur thermique qui dissipe la chaleur du four.

Les figures ci-dessous illustrent le principe de fonctionnement de cet appareil.

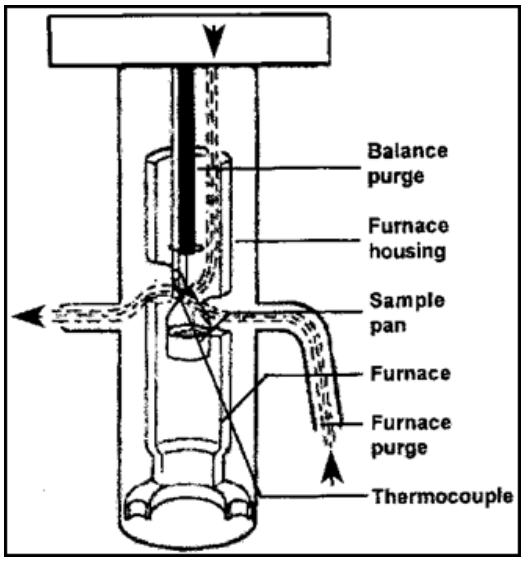


Figure 120 : Détail du four et positionnement de la nacelle

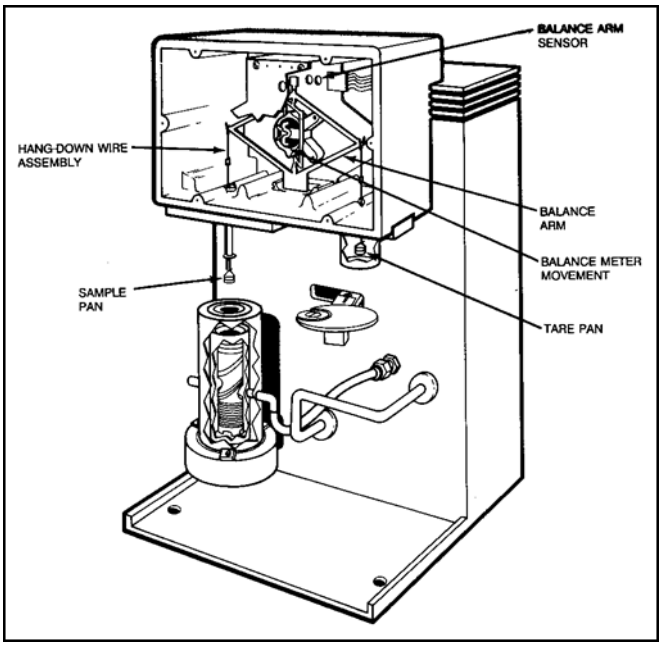


Figure 121 : Principaux éléments de l'ATG

2) Spécifications de l'ATG:

Intervalle de température : 25 à 1000°C Vitesse de chauffage : 0,1 à 100°C/min

Capacité de charge : 1,0 g

Balance : - résolution : 0,1 µg

- précision : ± 0,1%

Atmosphère du four : - gaz de purge : Hélium, Air, Azote, Oxygène, Argon

- débit de gaz : supérieur à 100 cc/min.

3) Etapes principales :

- Choisir la nacelle
- Positionner le thermocouple
- Selectionner les paramètres expérimentaux
- Créer ou sélectionner la méthode
- Charger l'échantillon
- Lancer l'expérience.

4) Considérations sur l'influence des facteurs d'essais :

- vitesse de chauffe/refroidissement	->	décalage en température
- Dimension de l'échantillon	->	décalage en température
- Position du thermocouple	->	décalage en température
- Débit gaz purge	->	décalage en température

5) Paramètres expérimentaux :

Les échantillons sont des cubes de PVC découpés à partir de l'isolant de masse 20mg. Le protocole utilisé ensuite est une rampe de montée en température jusqu'à 600°C à une vitesse de 10°C/min, sous balayage d'azote. Les résultats sont ensuite exprimés par un graphe représentant la variation de masse en fonction de la température ainsi que sa dérivée.

ANNEXE 7

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses sont réalisées sur des appareils TA instruments DSC 2920 et Q200.

1) Présentation :

Cet appareil d'analyse thermique permet de déterminer et/ou quantifier (⍰H, Cp) :

- la transition vitreuse, la cristallisation, la fusion,
- la cuisson et la cinétique de réaction,
- la stabilité à l'oxydation,
- la pureté de produits pharmaceutiques et organiques.

Le terme DSC est un terme générique décrivant une technique qui mesure la différence d'énergie absorbée par une substance et un matériau référence en fonction de l'évolution de la température. On peut distinguer deux principes:

a) La différence de température (ATD)

L'échantillon et la référence sont présents dans la même enceinte thermique. Des thermocouples disposés sous les emplacements des capsules mesurent en permanence la différence de température entre l'échantillon et la référence. Si les températures sont identiques, le potentiel électrique résultant est zéro. Lorsqu'un phénomène se produit, le signal évolue et, par là même, le potentiel électrique. La tension enregistrée est convertie en micro watt.

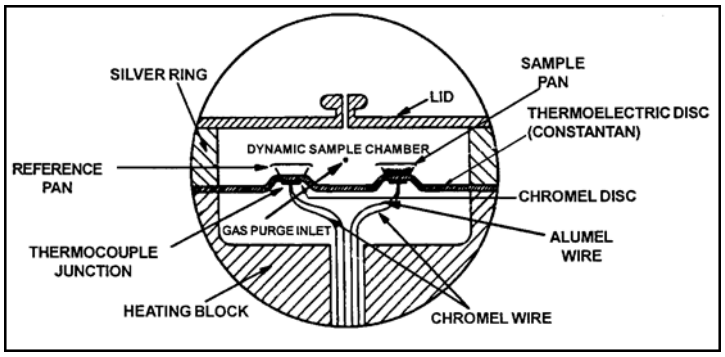


Figure 122 : cellule d'une ATD

b) la compensation de puissance (DSC)

L'échantillon et la référence sont disposés dans des enceintes distinctes. Chacune comprend un capteur de température et un dispositif de chauffage. L'appareillage a pour principe de fonctionnement de compenser la différence de température pouvant survenir entre l'échantillon et

la référence. Ainsi, lors d'une fusion (endotherme) l'appareil augmente la puissance délivrée à la cellule échantillon pour compenser l'énergie absorbée lors de cette transition.

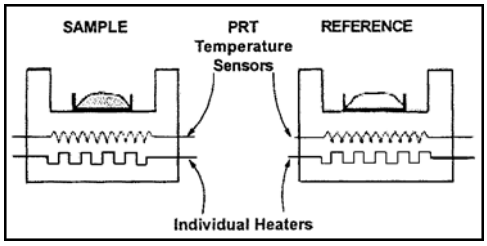


Figure 123 : cellule d'une DSC

2) Spécifications des DSC :

Gamme de température : -150 à 700°C (-150°C avec accessoire Azote liquide)

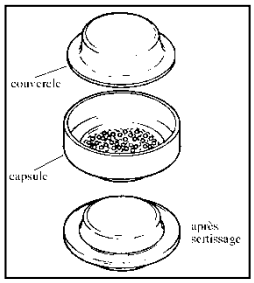
Masse : 2 à 100mg

Vitesse de chauffe : 0.5 à 100°C/mn (ATD) 0.1 à 200°C/mn (DSC)

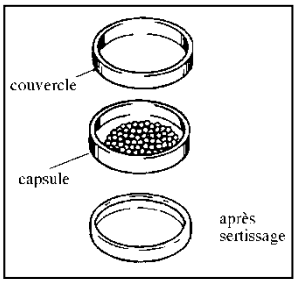
Types d'échantillons : films, fibres, poudres, solutions, composites

3) Capsules, types et utilisations :

Il existe des capsules hermétiques et non hermétique présentées ci-dessous. Leur utilisation est indiquée dans le tableau 1.



Capsule hermétique (3atm)



Capsule non hermétique

Tableau 37 : utilisation "recommandée"

Echantillon	Mesure	Capsule
Solide (non volatile)	- Tg ou Tm - oxydation - Cp	- non hermétique, hermétique, ouverte - ouverte - non hermétique
Solide (volatile)	- Cp	- hermétique
Liquide	- cristallisation, Tg ou Tm - Cp - oxydation	- hermétique, ouverte - hermétique - ouverte

4) Etapes principales :

- Ouverture du gaz de purge (15mn avant)
- Choix du type de capsule
- peser l'échantillon
- Placer la capsule
- Sélectionner les paramètres expérimentaux
- Lancer la manip

5) Choix des conditions :

type de mesure	masse de l'échantillon (mg)	vitesse de chauffe (°C/mn)
Tg	10 à 20	10 à 20
Fusion	2 à 10	5 à 10
Cinétique	5 à 10	5 à 20
Capacité calorifique	10 à 70	20
pureté	1 à 3	0.5 à 1
cristallinité ou oxydation	5 à 10	5 à 10

6) Considérations sur l'influence des facteurs d'essais :

- Echantillons massiques → gradient thermique → retard en température
- vitesse de chauffe/refroidissement → décalage
- Débit/type de gaz de purge → constante de cellule → ΔH

7) Paramètres expérimentaux

- Echantillons :
  - cubes de PVC découpés dans l'isolant ;
  - masse entre 8 et 10 mg pesée précisément.
- Protocole de base :
  - Utilisation de capsules hermétiques ;
  - Stabilisation de la température à -70°C ;
  - Rampe de température : de -70°C à 160°C à 10°C/min ;
  - Refroidissement rapide jusqu'à -70°C
  - Rampe de température : de -70°C à 160°C à 10°C/min.

En fonction des besoins ce protocole de base a pu être modifié. Les modifications apportées seront précisées lors de la présentation des résultats concernés.

ANNEXE 8

Analyse mécanique

(DMA Q800 – Q400 TA Instrument)

A) Analyse dynamique (DMA)

1) Présentation :

Cette technique d'analyse permet de mettre en évidence des transitions dans les matériaux dues à l'apparition d'un déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation enregistrée. On impose une contrainte périodique et on mesure la déformation résultante Si le matériau est purement élastique, la différence de phase entre la contrainte et la déformation est nulle. A l'opposé, un matériau purement visqueux présentera une quadrature de phase. Les polymères ont généralement un comportement viscoélastique et de ce fait la différence de phase enregistrée sera comprise entre 0 et 90°. Cette différence de phase résulte des mouvements liés à la chaîne principale ou à des relaxations locales.

A partir des données fournies et de celles recueillies, on peut avoir accès :

- au module élastique,
- au module de perte,
- à tan δ

La figure 1 présente les éléments principaux d'un DMA.

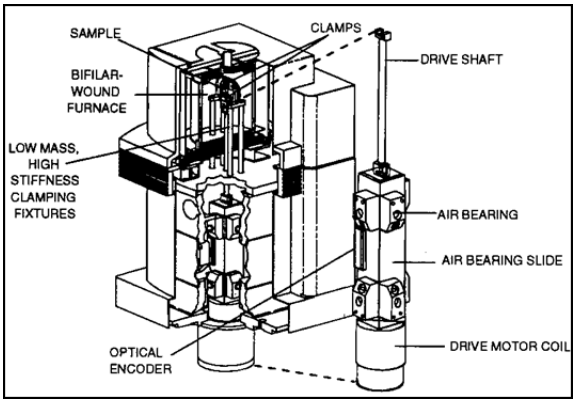


Figure 124 : principaux éléments du DMA

2) Spécifications du DMA :

Gamme de température : -150 à 600°C

Déplacement maximum : 25mm

Force : 0,001 à 18N

Vitesse de chauffe : 0,1 à 50°C/mn

Fréquence : 0,01 à 200Hz

Dimension des échantillons :

Flexion 3 points	longueur 25 & 50 mm largeur 15mm épaisseur 5mm
Tension	Film longueur de 5 à 30mm largeur jusqu'à 6.5mm épaisseur jusqu'à 2mm Fibre longueur de 5 à 30mm diamètre 15 denier
Simple/double encastrement	longueur 17.5 & 35 mm largeur 15mm épaisseur 5mm
Cisaillement (sandwich)	carré de 10X10mm, épaisseur 4mm
Compression	diamètre 15 et 40mm, épaisseur max 10mm

3) Etapes principales :

- Choisir, installer et calibrer les mors
- Contrôler la position du thermocouple
- Choisir le mode de sollicitation (multifréquence, multistrain, ..)
- Sélectionner les paramètres expérimentaux
- Créer ou sélectionner la méthode
- Positionner l'échantillon puis lancer la mesure
- lancer l'expérience proprement dite

4) Considérations sur l'influence des facteurs d'essais :

- Type du mors → massif → important retard en température
- vitesse de chauffe/refroidissement → gradient thermique
- Dimension de l'échantillon → gradient thermique
- Position du thermocouple → retard en température
- Fréquences (les transitions sont dépendantes de la fréquence)
  - haute fréquence → haute température
  - éviter vitesse rapide et fréquences basses

B) Analyse statique (TMA)

1) Présentation :

L'analyse thermomécanique (TMA) mesure des variations dimensionnelles linéaires ou volumiques d'un échantillon, sous atmosphère contrôlée, en fonction du temps, de la température et de la force exercée.

On peut accéder à des informations telles que :

- le point de ramollissement (softening), la pénétration, le retrait, le gonflement…
- les températures qui caractérisent ces effets,
- les coefficients d'expansion thermique.

A la différence du Q800, les éléments du Q400 sont en quartz afin de ne pas présenter de variation dimensionnelle lors du programme de chauffe. Ils sont extrêmement fragiles.

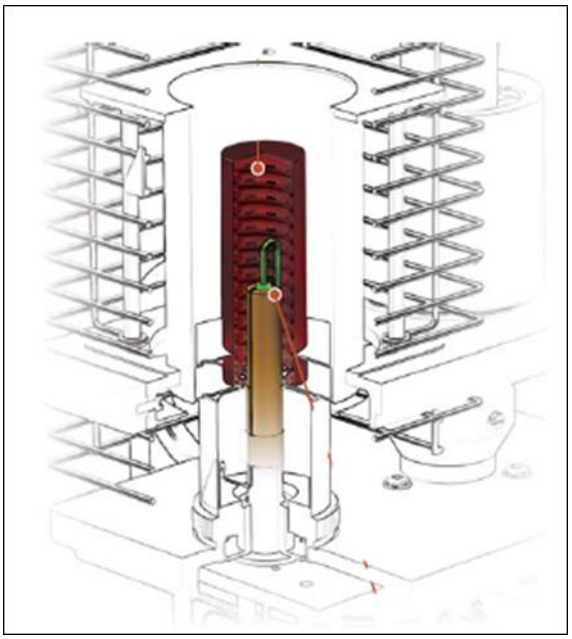


Figure 125 : schéma d'un TMA

2) préparation et positionnement des échantillons :

Les échantillons doivent être plans pour éviter tout « mouvement » de ceux-ci lors de la montée en température, mouvement qui serait interprété comme une variation dimensionnelle par l'appareil. L'échantillon doit être le plus proche possible du thermocouple sans toucher celui-ci.

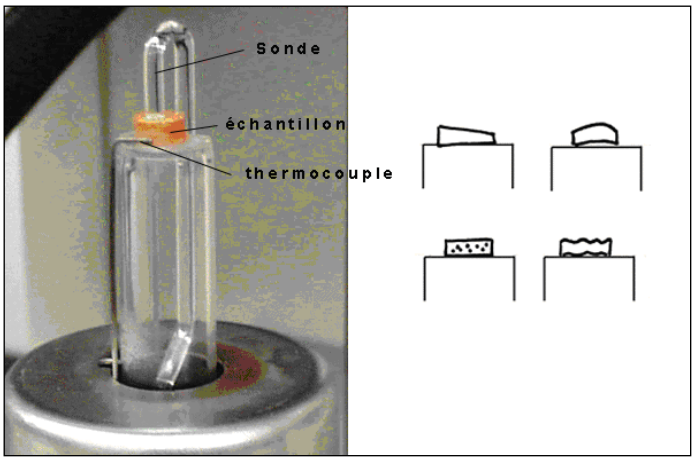


Figure 126 : positionnement et forme des échantillons

C) Paramètres expérimentaux

1) DMA

- Echantillon : coupe microtomique de PVC issus de l'isolant des câbles, d'épaisseur connue (100 µm environ) ;
- Type de mesure : en tension ;
- Rampe de température de -80°C à 160°C ;
- Vitesse 3°C/min ;
- fréquences : 1Hz, 5Hz et 10Hz ;
- amplitude des oscillations : 10µm ;
- force statique : 0,1N ;
- force track : 120% ;
- force minimum d'oscillation : 0,00001.

2) TMA

- Echantillon : cube de PVC découpé dans l'isolant d'un câble ou coupe microtomique d'épaisseur connue (cube côté 5 mm environ, coupe d'épaisseur 100 µm environ) ;
- Type de mesure : en compression / pénétration
- Rampe de température de -80°C à 160°C ;
- Vitesse 3°C/min
- Force appliquée : 0,1 N.

ANNEXE 9

Spectroscopie diélectrique

Les mesures d'analyse diélectrique différentielle ont été réalisées avec un spectromètre diélectrique *Novocontrol* à large bande de fréquences. L'échantillon est soumis à un champ alternatif dans une gamme de fréquences de 10-2 à 106 Hz, qui implique les mouvements de réorientation des dipôles, donnant indirectement une sonde des relaxations des entités polaires des matériaux. Cette technique, par l'intermédiaire du courant sinusoïdal résultant mesuré, permet de suivre l'évolution de la permittivité relative (ε'), de l'indice de perte (ε'') et du facteur de dissipation diélectrique (tan δ = ε''/ ε') en fonction de la température et de la fréquence. D'autres paramètres comme la conductivité et les modules diélectriques peuvent en être déduits. Les valeurs de la permittivité et du facteur de pertes, sont déterminées en faisant appel à des schémas électriques équivalents pour modéliser le comportement du polymère.

Le principe de fonctionnement du *Novocontrol* est représenté **Figure 127** :

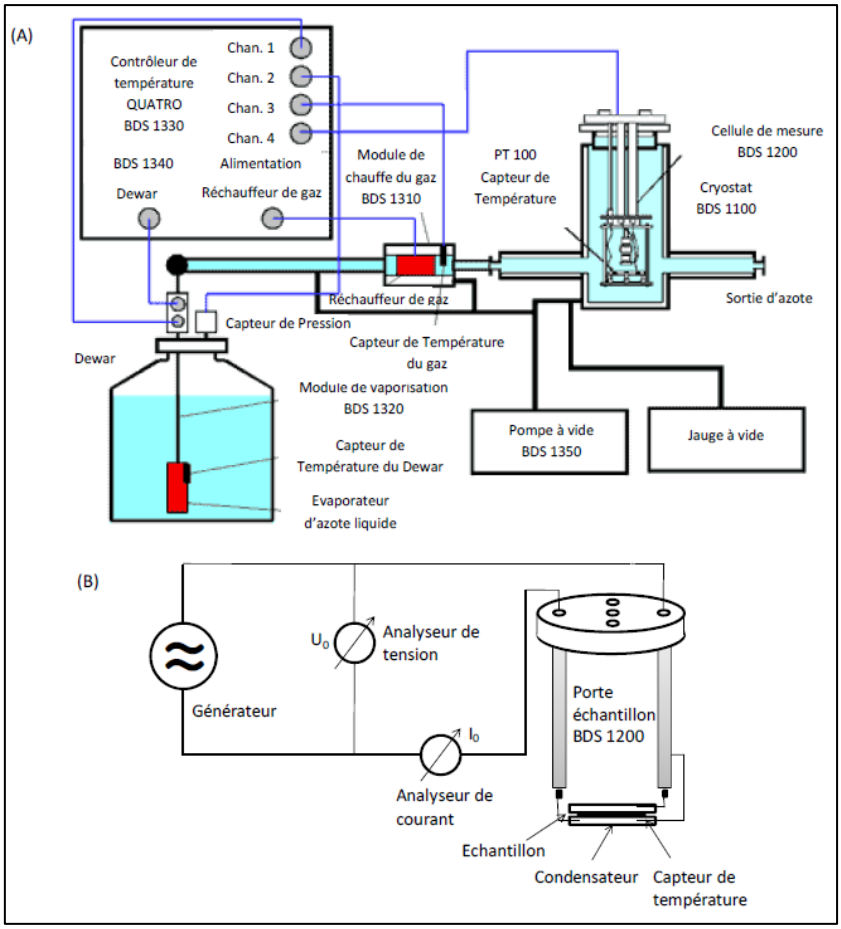


Figure 127 A : Principe du spectromètre diélectrique et B : principe de la mesure

ANNEXE 10

Détail du calcul du taux d'ion chlorure par coulométrie

L'appareil de coulométrie donne un résultat exprimé en Faraday. Le Faraday est une unité de charge que l'on peut exprimer :

$$1 \text{ faraday} = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$$

Lorsque l'appareil donne un résultat en faraday, il s'agit de la quantité de courant qui a été nécessaire à la consommation des ions chlorures dans la solution à doser et on peut donc écrire qu'un faraday est équivalent à une mole d'ion chlorure :

$$1 \text{ faraday} = 1 \text{ mol}_{Cl^-}$$

Connaissant le volume injecté ainsi que la concentration de PVC dans la solution injectée, la concentration massique d'ions chlorures s'écrit alors :

$$n_{Cl^-} = \frac{x}{c \times v} mol.kg_{PVC}$$

Avec :

- x = nombre de faraday donné par l'appareil ;
- c = concentration en PVC dans la solution injectée (en $kg.L^{-1}$) ;
- v = volume de solution injectée (en L).

Dans notre cas, les solutions injectées sont préparées par la mise en solution d'environ 0,5 g de PVC pesé précisément dans 10 mL de THF.

L'analyse élémentaire nous donnant le taux massique de plomb dans les PVC des échantillons N1 et N2 il est alors possible de remonter à la concentration massique de plomb et ensuite à un taux de consommation des stabilisants thermiques.

Détermination de la concentration massique à partir du taux massique :

$$C = \frac{t \times 10^4}{M} mmol.kg^{-1}$$

Avec :

- C = concentration massique en plomb ($mmol.kg^{-1}$) ;
- t = taux de plomb (%) ;
- M = 207,2 $g.mol^{-1}$ la masse molaire du plomb.

Détermination du taux de consommation des stabilisants thermiques :

$$\tau = \frac{100 \times n_{Cl^-}}{C} \%$$

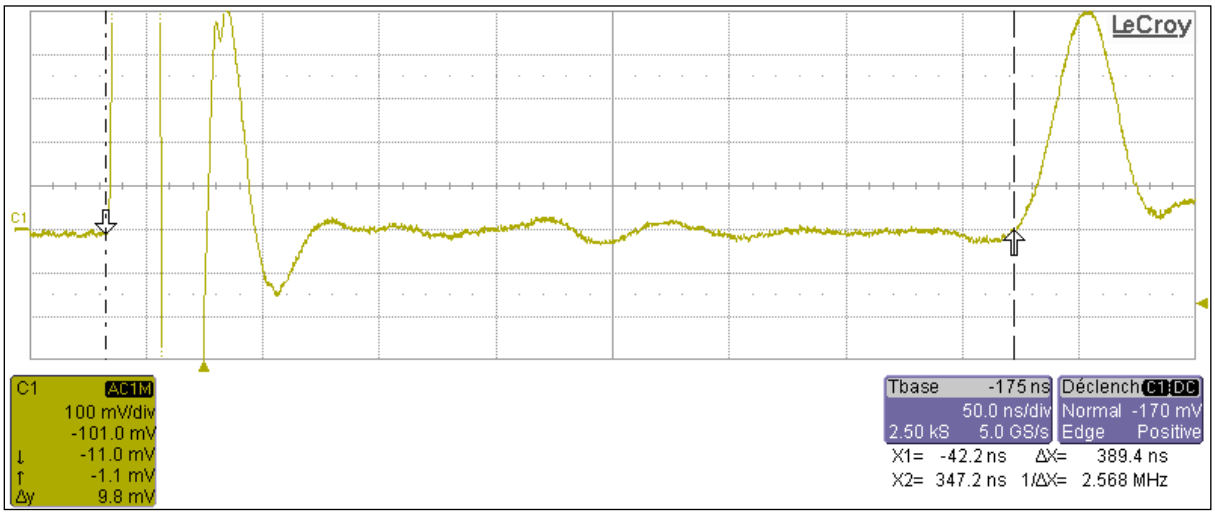
ANNEXE 11

Résultats complémentaires de réflectométrie

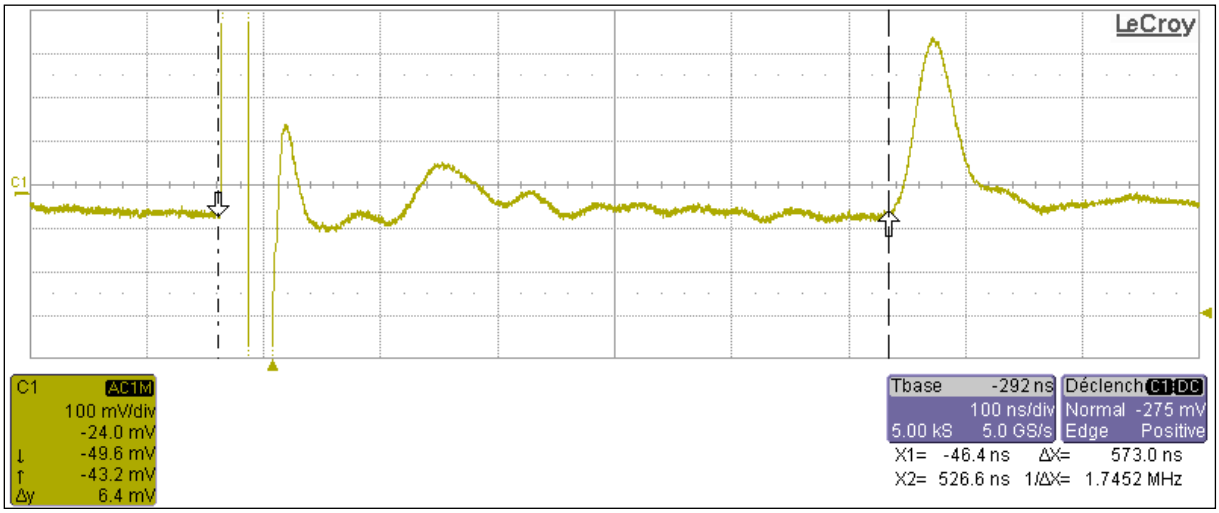
Les figures ci-dessous sont les résultats des différents essais de réflectométrie dont la présence dans le corps du manuscrit n'était pas nécessaire.

<u>Impulsion à l'Agilent + oscilloscope :</u>

Echantillon N3 :

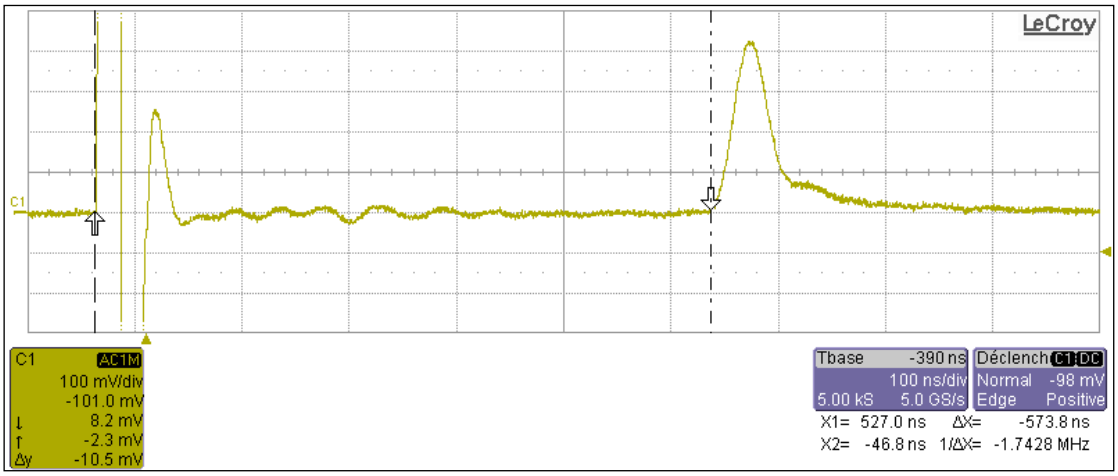


Echantillon N1-H :



NB : la légère variation d'impédance apparaissant est un artefact dû à la fréquence d'injection de l'impulsion (réflexion d'un signal antérieur à la fréquence d'injection des pulses). L'augmentation de la fréquence d'impulsion fait disparaitre cette variation.

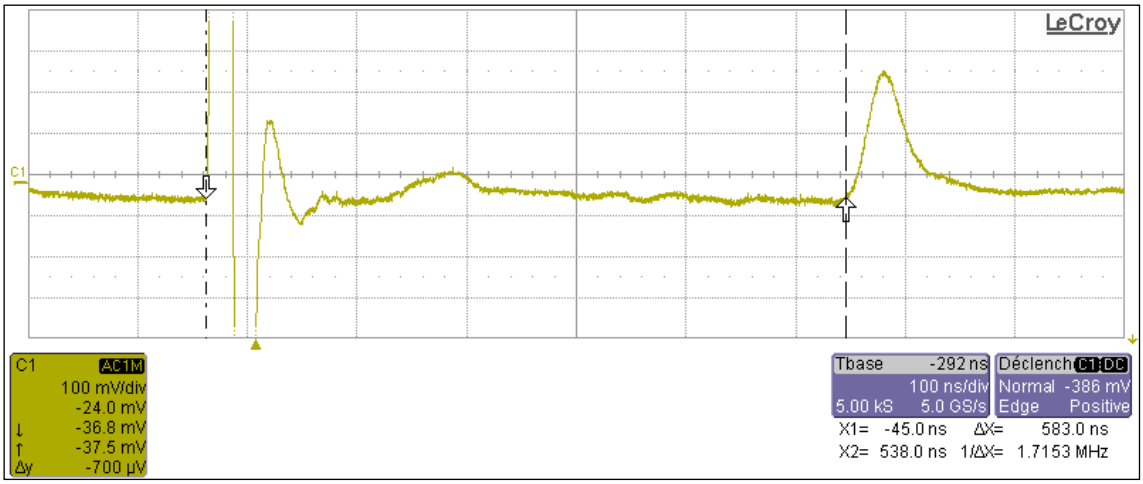
Ainsi en injectant une impulsion toute les millisecondes plutôt que toutes les microsecondes, l'oscillogramme enregistré devient :



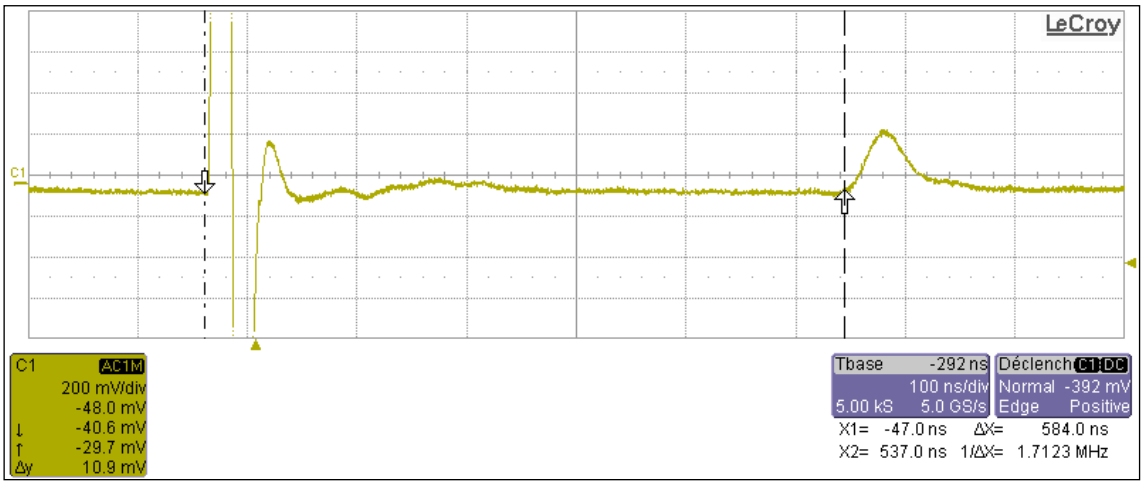
On constate la disparition de la variation d'impédance.

Les oscillogrammes des échantillons N2-H et N3-H ont été enregistrés lors d'essais avec une injection d'impulsion toutes les microsecondes, d'où la présence de variation d'impédance non significatives.

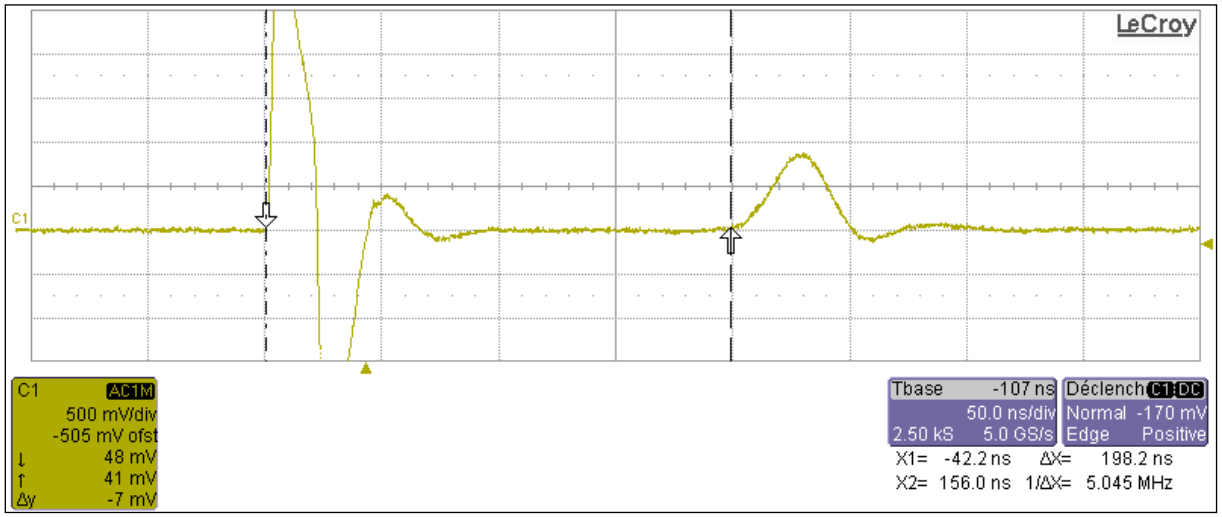
Echantillon N2-H :



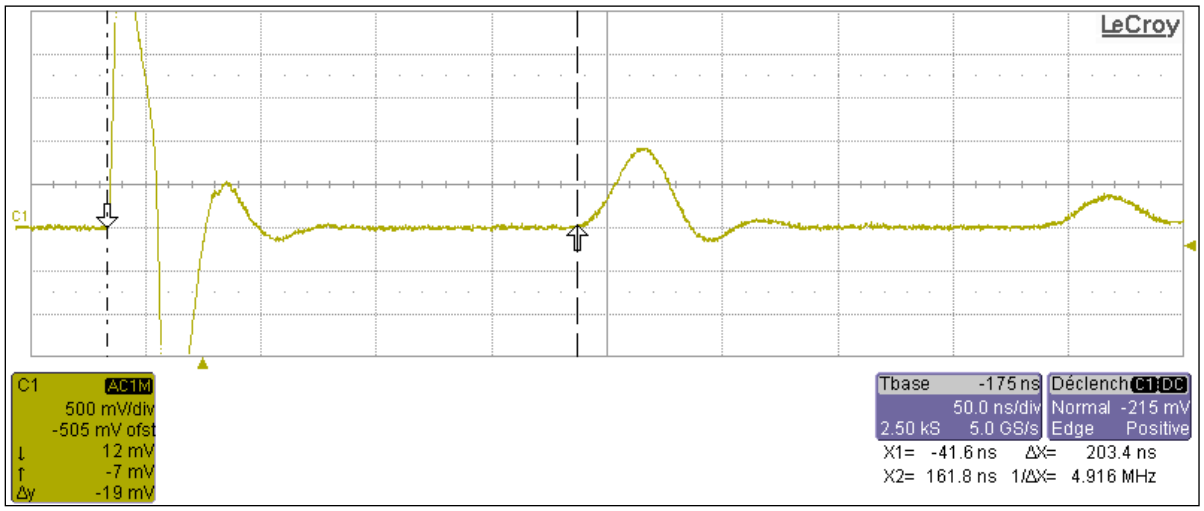
Echantillon N3-H :



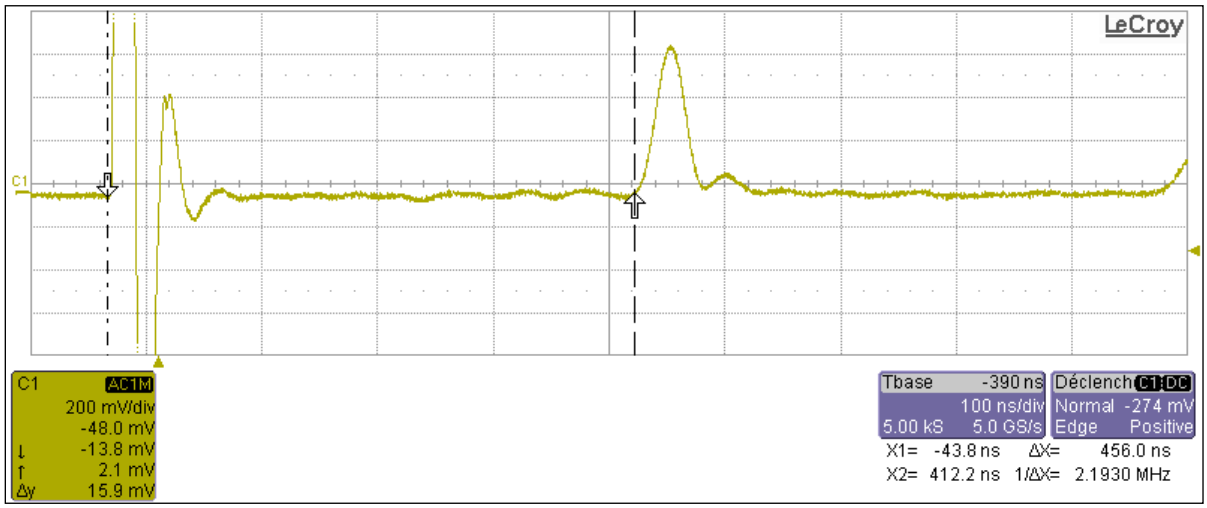
Site B, câble 2 :



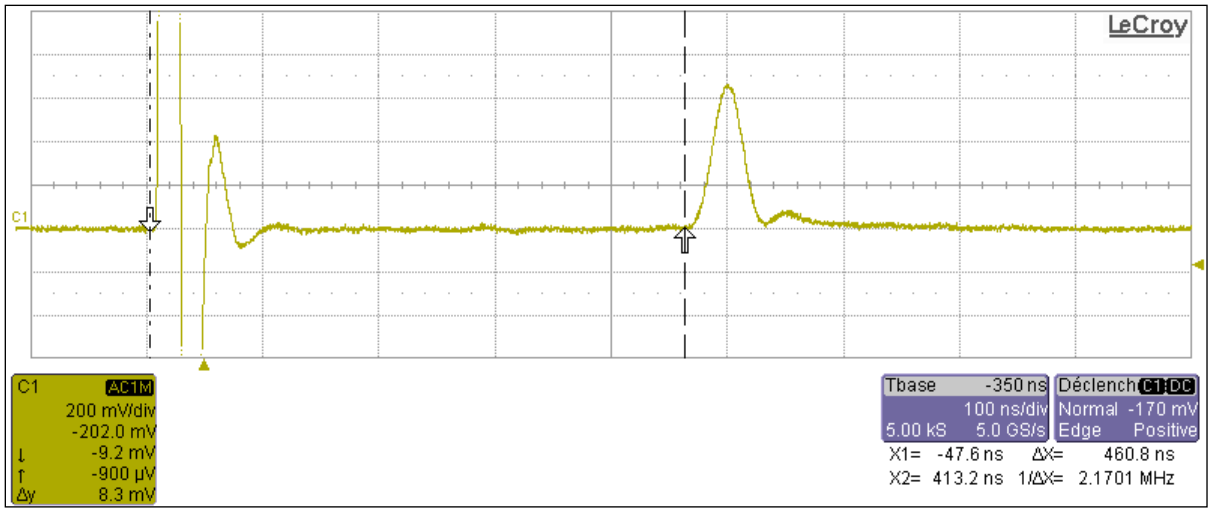
Site B, câble 3 :



Site C, câble 2 :

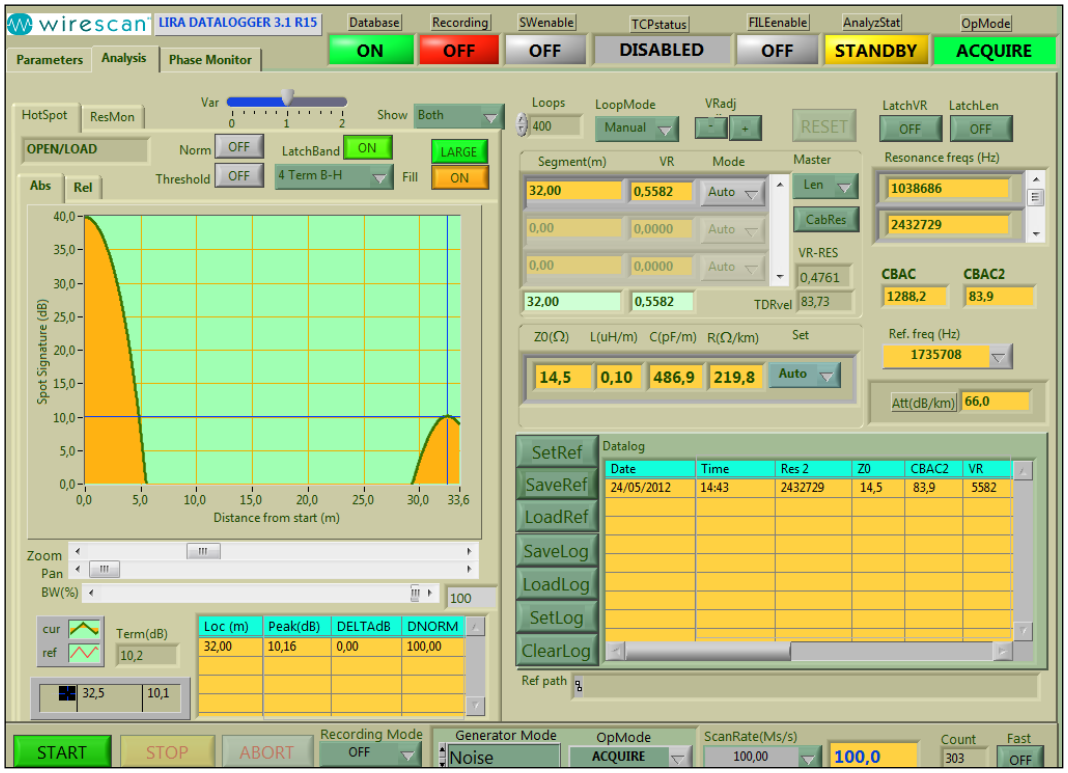


Site C, câble 3 :

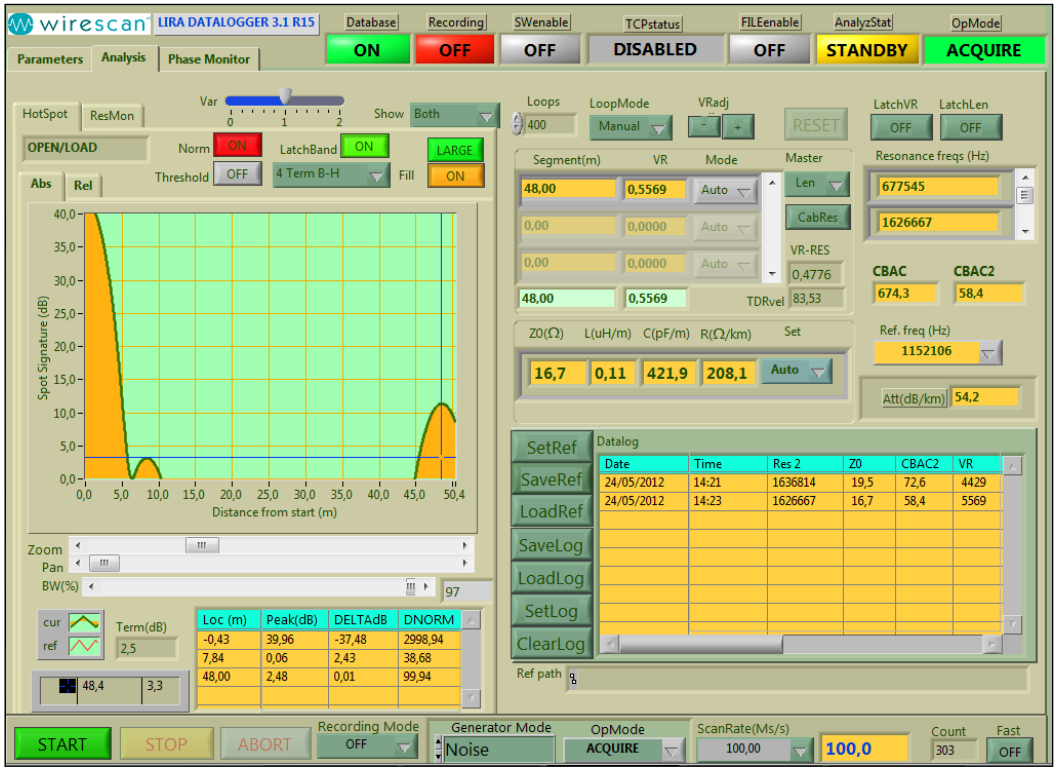


Système LIRA

Echantillon N3 :

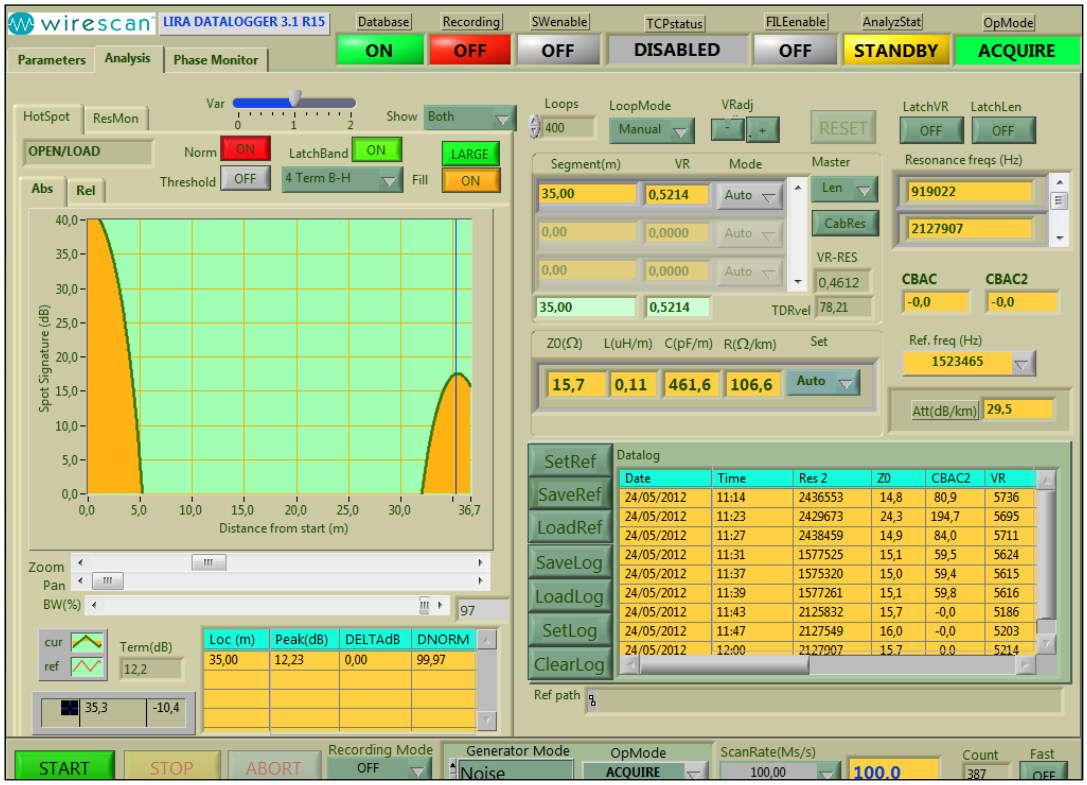


Echantillon N2-H :

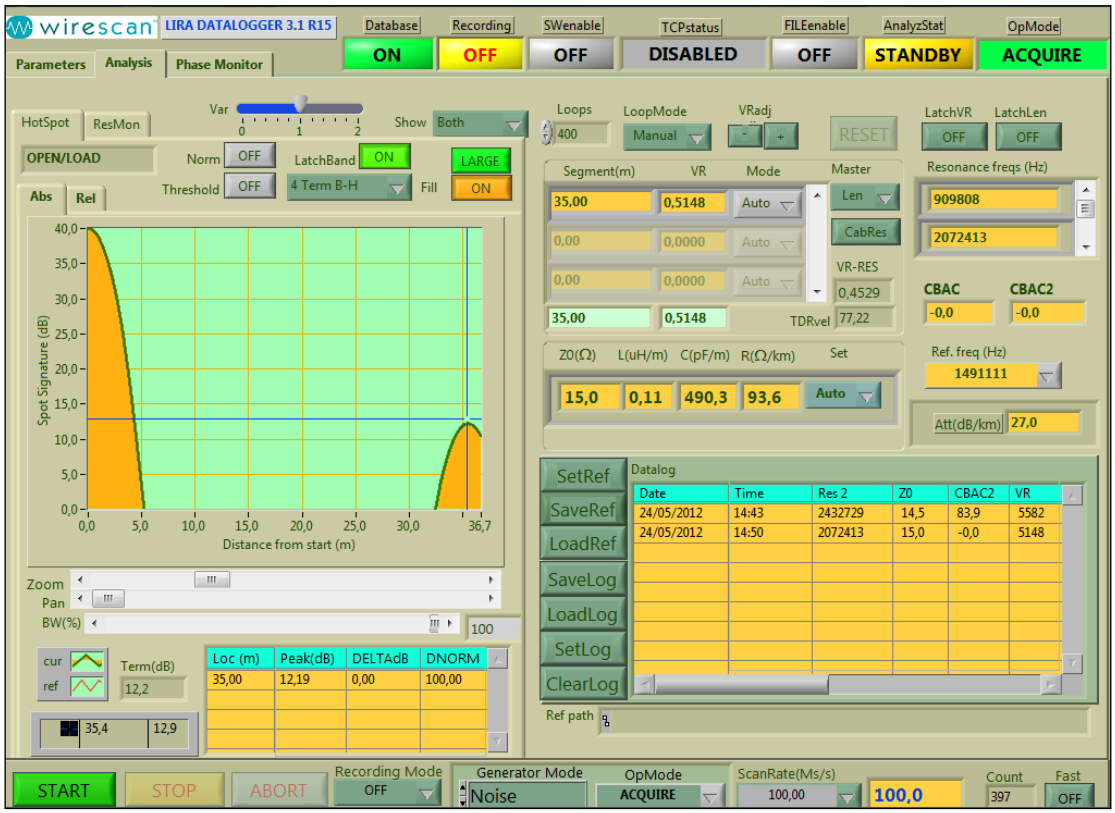


Site B, câble 3 :

Site C, câble 2 :



Site C, câble 3 :

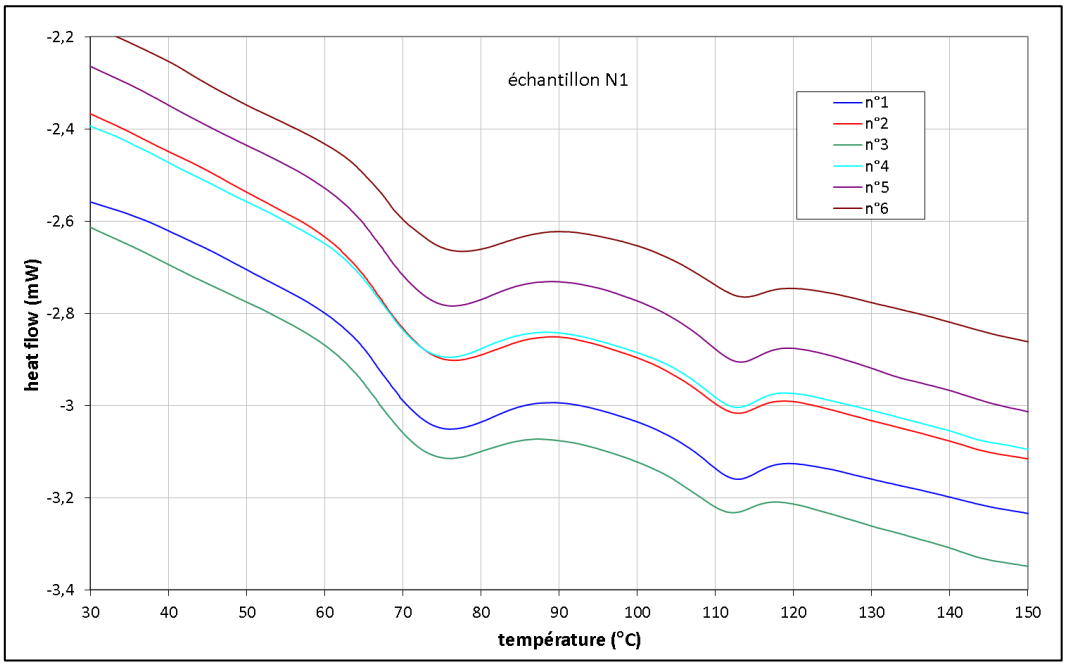


ANNEXE 12

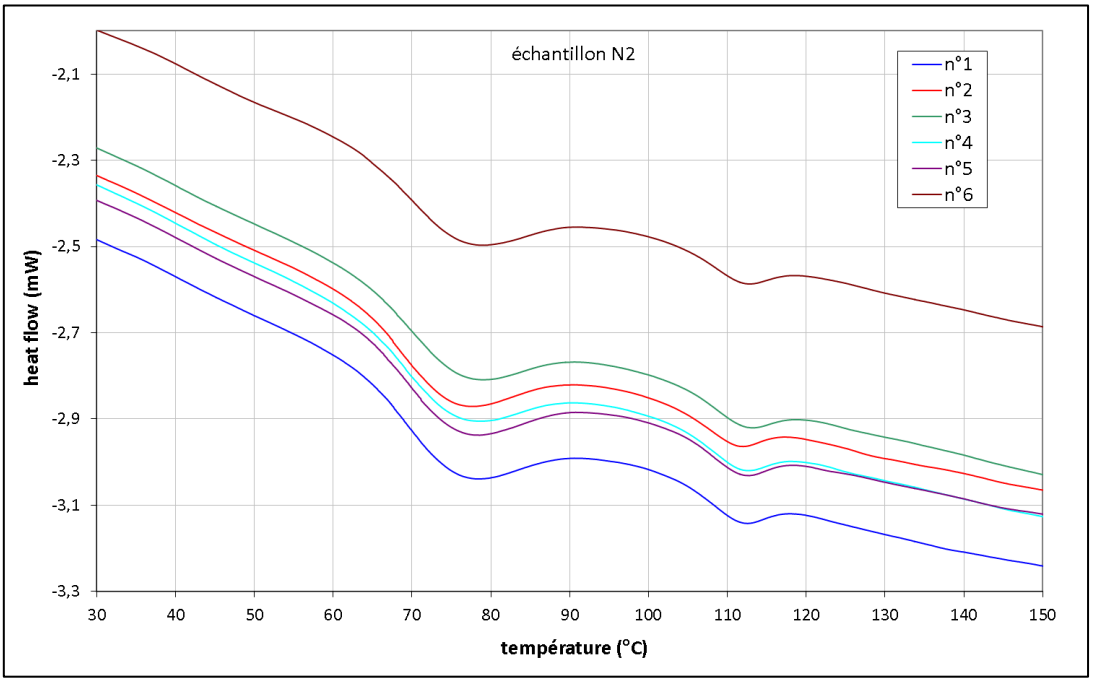
Résultats complémentaires de DSC

Les figures ci-dessous sont les résultats des différents essais de réflectométrie dont la présence dans le corps du manuscrit n'était pas nécessaire.

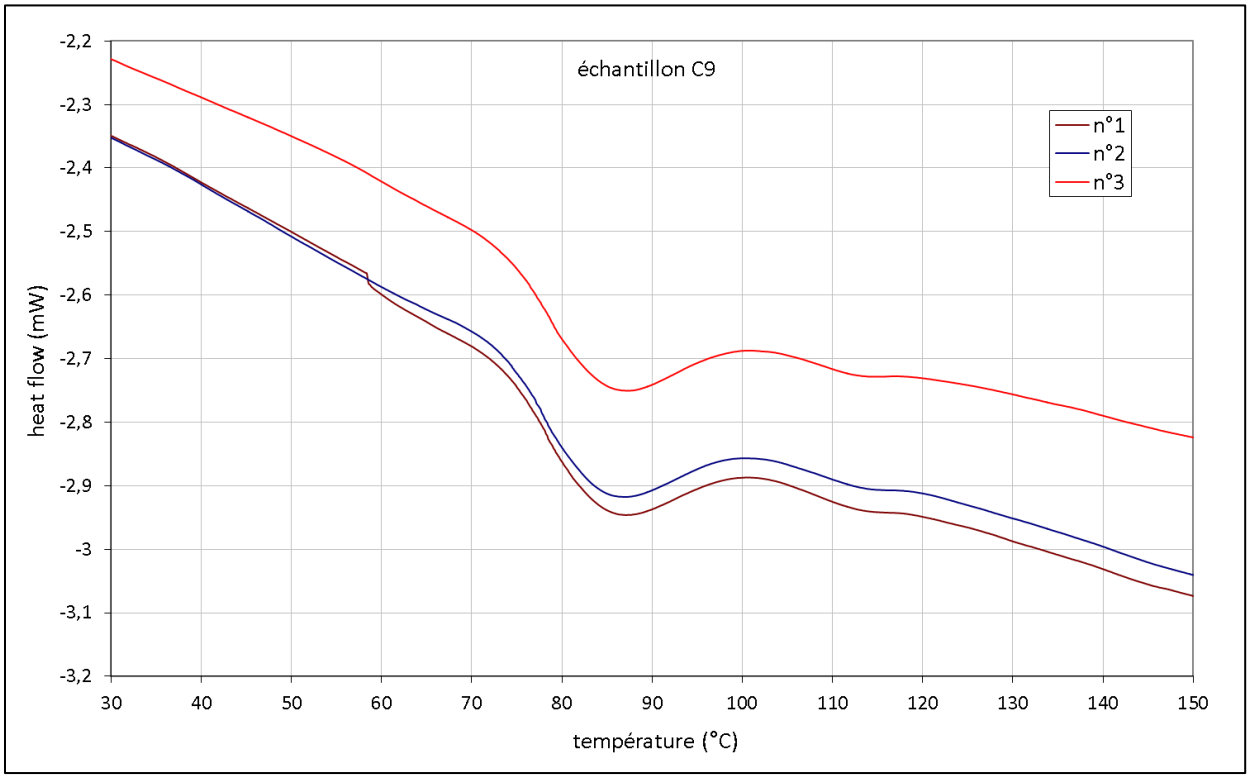
Répétabilité des mesures, échantillons N1 :



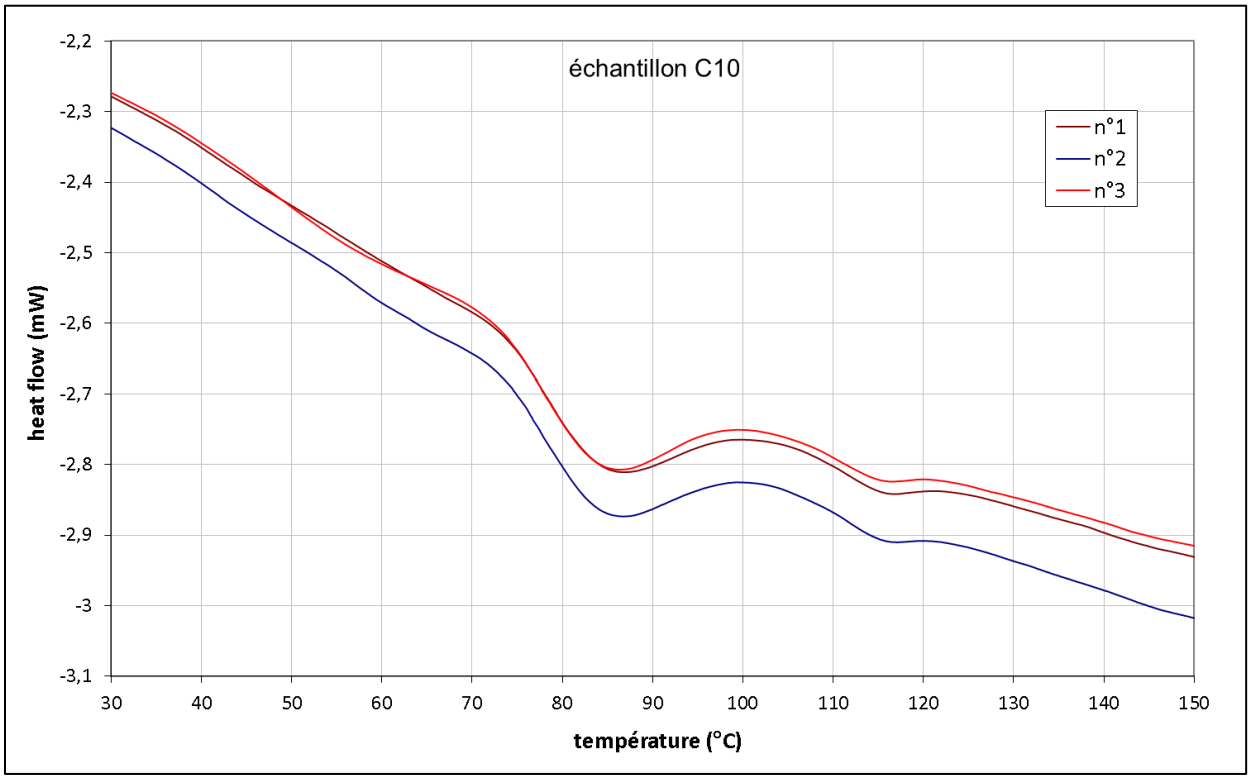
Répétabilité des mesures, échantillons N2 :



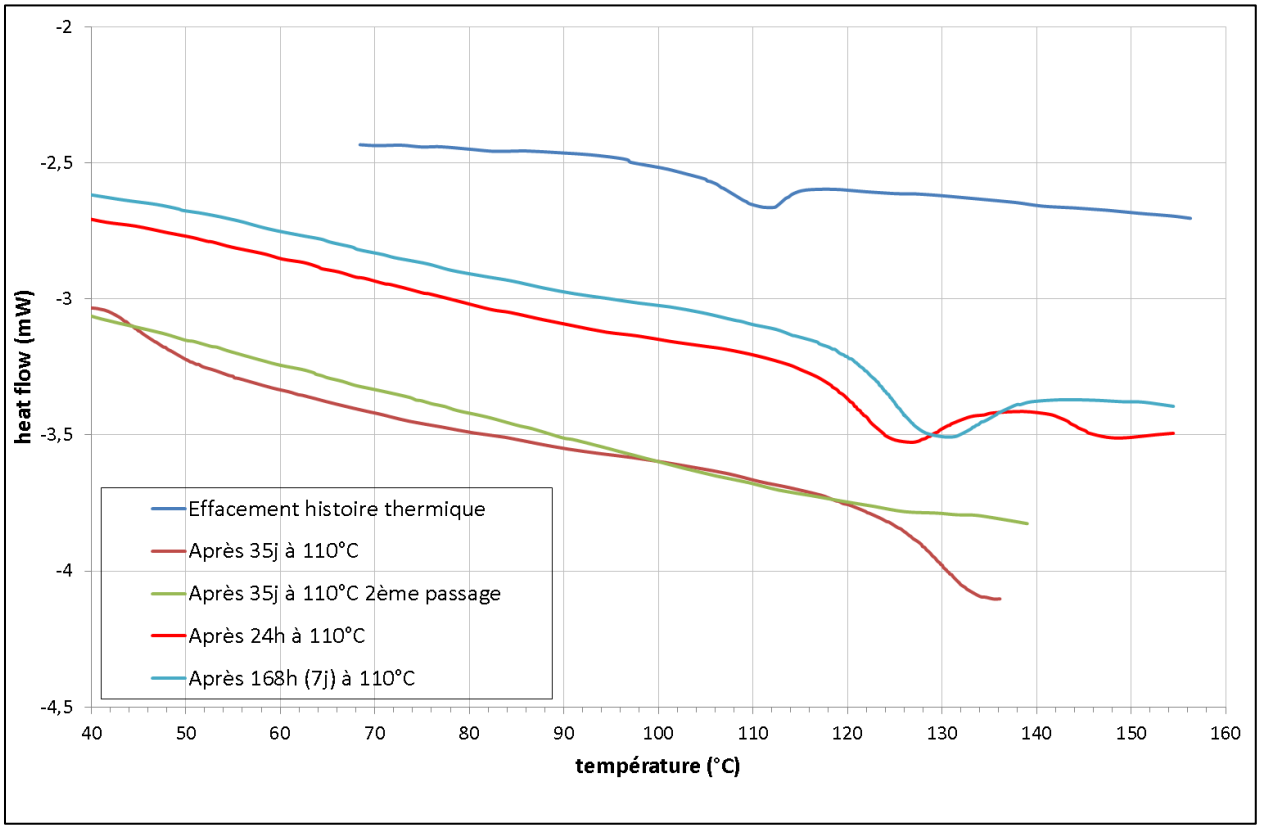
Répétabilité des mesures, échantillons C 9 :



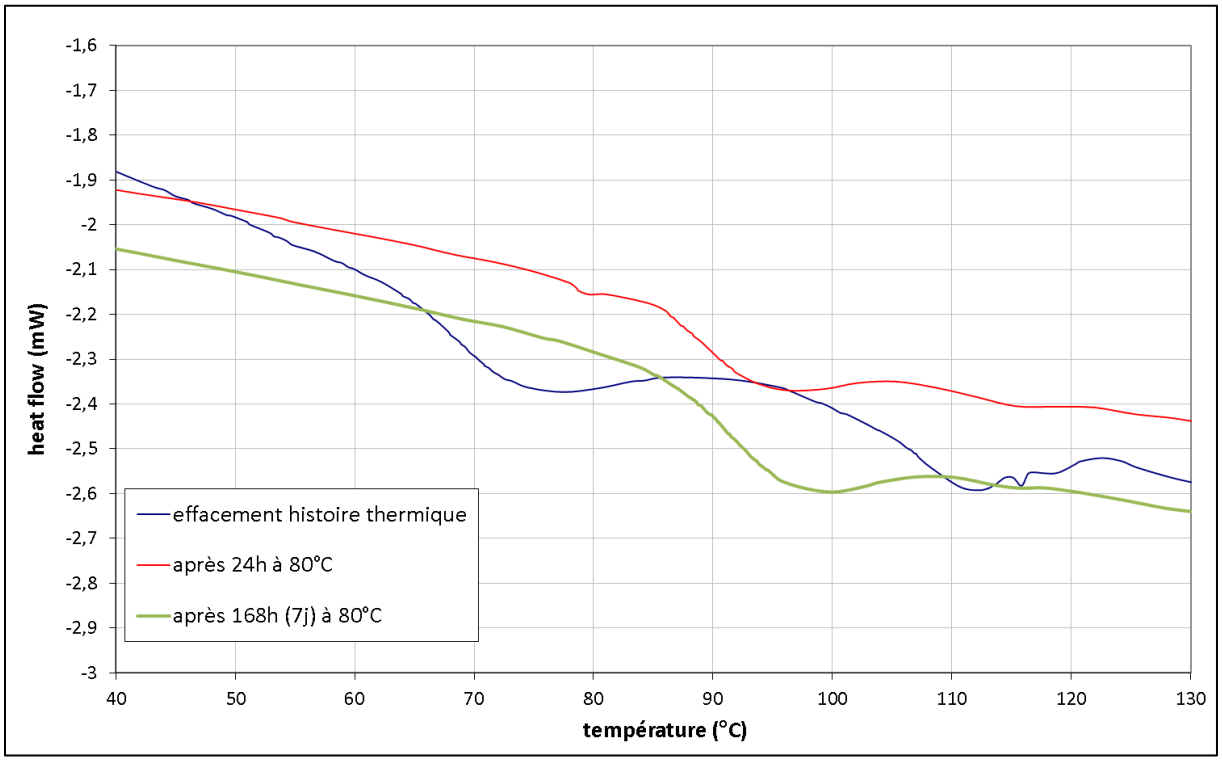
Répétabilité des mesures, échantillons C 10 :



Vieillissement à 110°C, échantillon N2



Vieillissement à 80°C, échantillon N2



Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC

Résumé de la thèse :

Une baisse constatée de la résistivité de l'isolation en PVC de certains câbles haute tension unipolaires conduit à s'interroger sur leur aptitude à assurer leur fonction. Cette étude avait pour objectif de fournir des éléments de réponse concernant en particulier l'origine de cette variation de résistivité et ses conséquences sur la tenue diélectrique. Les caractérisations ont porté sur des câbles usagés dont les propriétés avaient évolué au cours de leur utilisation. Les caractérisations physico-chimiques (spectroscopie et microscopie IR, spectroscopie UV, MEB-EDX et coulométrie) ont mis en évidence que le vieillissement du câble résultait d'un mécanisme de déshydrochloruration. La présence de deux modes de conduction dans le matériau a été observée : une conduction électronique à basse température (< -10°C) et une conduction ionique à température ambiante et au-delà. La présence de ces deux modes de conduction est compatible avec le mécanisme de déshydrochloruration. Au contraire d'une loi d'Arrhénius, les vieillissements artificiels ont mis en évidence un effet de seuil de température dans l'activation du mécanisme à l'origine de la chute de résistivité. La tenue diélectrique des câbles a été confortée par des essais à des tensions ou à des températures bien au-delà des valeurs nominales. Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont mis en évidence des surchauffes ponctuelles plus ou moins prononcées qui se corrèlent aux chutes de résistivités constatées, et peuvent donc être considérées comme étant à l'origine des évolutions constatées.

Mots clés : poly (chlorure de vinyle), PVC, câbles, vieillissement, isolation, propriétés électriques, claquage, tenue diélectrique, propriétés diélectriques, déshydrochloruration

Study of the degradation of the insulation of HV cables with PVC insulation

Abstract:

The observed decrease in the resistivity of the PVC insulation of some high voltage unipolar cables led to question their ability to perform their function. Provide answers concerning in particular the origin of the variation in resistivity and the impact on the dielectric strength were the objectives of this study. The characterizations were carried on cables withdrawn from service whose properties had changed during their use. Physico-chemical characterization (IR microscopy, UV spectroscopy, SEM - EDX and coulometry) showed that aging of the cable resulted from a mechanism of dehydrochlorination. The presence of two modes of electric conduction in the material was observed: electronic conduction at a low temperature (< -10 ° C) and ionic conduction at room temperature and beyond. The presence of these two modes of conduction is consistent with the mechanism of dehydrochlorination. In contrast to an Arrhenius law, artificial aging showed a threshold effect in the thermal activation of the mechanism at the origin of the resistivity drop. The dielectric strength of the cable has been confirmed by tests at voltages or temperatures well beyond the nominal values. Measurements of differential scanning calorimetry (DSC) showed occasional more or less pronounced overheatings that correlate with the resistivity drops, and can therefore be considered as being at the origin of the observed evolutions.

Keywords: poly (vinyl chloride), PVC, cables, aging, insulation, breakdown, dielectric properties, electrical properties, dehydrochlorination.

Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble -G2ELab, UMR 5269 Site CNRS, 25 Rue des Martyrs, 38042 Grenoble cedex -France	Ingénierie des Matériaux Polymères- IMP UMR 5223 Site Université Claude Bernard Lyon1 Bâtiment ISTIL - 15, bld. Latarjet 69622 Villeurbanne cedex – France