



**HAL**  
open science

# Étude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension "HTA".

Quentin Pelzer

► **To cite this version:**

Quentin Pelzer. Étude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension "HTA".. Polymères. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI033 . tel-02628506

**HAL Id: tel-02628506**

**<https://theses.hal.science/tel-02628506>**

Submitted on 26 May 2020

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,  
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Quentin PELZER**

Thèse dirigée par **Lionel FLANDIN**, Professeur, USMB  
et co-dirigée par **Xavier COLIN**, Professeur, ParisTech.  
et co-encadrée par **Lara PERRIN**, Maître de conférences, USMB  
et co-encadrée par **Petru NOTINGHER**, Professeur, UM2

Préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et physico-  
chimie des Matériaux et des Interfaces** dans l'**École Doctorale  
I-MEP2 - Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement,  
Energétique, Procédés, Production.**

## **Etude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension « HTA »**

Thèse soutenue publiquement le **21 juin 2019**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Lionel FLANDIN**

Professeur, Université Savoie Mont-Blanc, Directeur de thèse

**Monsieur Sombel DIAHAM**

Maître de Conférences, Université de Toulouse, Rapporteur

**Monsieur Frédéric VIDAL**

Professeur, Université de Cergy-Pontoise, Rapporteur

**Madame Jannick DUCHET-RUMEAU**

Professeur, Université de Lyon, Examineur, Président du jury

**Monsieur Xavier COLIN**

Professeur, Arts et Métiers ParisTech, Co-directeur

**Monsieur Petru NOTINGHER**

Professeur, Université de Montpellier 2, Membre

**Madame Lara PERRIN**

Maître de Conférences, Université Savoie Mont-Blanc, Membre

**Monsieur Adrien RESMOND**

Ingénieur recherche, EDF, Membre

**Monsieur Houssam TANZEGHTI**

Ingénieur recherche, ENEDIS, Membre





## **Avant-propos,**

La majeure partie de ce travail de thèse s'est déroulée au sein du laboratoire LEPMI, et plus particulièrement au sein de l'équipe LMOPS, au Bourget-du-lac. Ainsi, j'adresse mes premiers remerciements à M. Jean-Claude LEPRETRE (Professeur, LEPMI, Université Grenoble-Alpes) et M. Lionel FLANDIN (Professeur, LEPMI, Université Savoie Mont-Blanc), respectivement directeur et directeur adjoint du LEPMI, pour avoir bien voulu m'accueillir au sein de leur laboratoire. Je remercie une seconde fois M. Lionel FLANDIN pour avoir accepté de diriger ces travaux et pour m'avoir permis d'acquérir une méthode de travail rigoureuse et exigeante. Je souhaite également adresser mes plus profonds remerciements à Mme Lara PERRIN (Maître de conférences, LEPMI, Université Savoie Mont-Blanc), qui a encadré la majeure partie de ce travail. Je la remercie particulièrement pour sa disponibilité, pour les nombreux échanges que nous avons eus et pour son souci des détails qui m'ont notamment permis d'acquérir une meilleure maturité scientifique et un sens de la pédagogie.

Cette thèse est à l'initiative de l'entreprise EDF. Ainsi, je tiens à remercier M. Adrien RESMOND (Ingénieur de Recherche, LME, EDF R&D) et Mme Mouna BEN-HASSINE (Docteur-Ingénieur, MMC, EDF R&D) pour leurs fortes implications et les très nombreux échanges que nous avons eus au cours de ce projet. Je remercie également M. Philippe BARATON et M. Elie DURCIK pour leur accueil au sein du groupe M24 du département LME. J'adresse mes remerciements particuliers à Mme Claire LEMARCHAND pour son aide précieuse sur l'organisation de mes très nombreux déplacements.

Enfin, une partie de ces travaux ont été réalisés au sein de l'IES de Montpellier et du Laboratoire PIMM à Paris. Ainsi, j'adresse mes remerciements à M. Petru NOTINGHER (Professeur, IES, Université de Montpellier 2) et M. Xavier COLIN (Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech), pour leurs implications ainsi que leurs accueils respectifs au sein de leurs laboratoires. Je remercie vivement M. Olivier GUILLE pour son aide précieuse concernant la mise en œuvre expérimentale des vieillissements thermoélectriques réalisés à l'IES.

Je remercie M. Sombel DIAHAM, (Maître de conférences, LAPLACE, Université de Toulouse) et M. Frédéric VIDAL (Professeur, LPPI, Université de Cergy-Pontoise) pour avoir été les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Mme Jannick DUCHET-RUMEAU (Professeur, INSA, Université de Lyon) pour avoir accepté d'être examinatrice de ce travail. Enfin, je remercie M. Houssam TANZEGHTI (Ingénieur de recherche, Enedis), pour avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe LMOPS avec qui j'ai pu échanger aussi bien d'un point vue scientifique que personnel au cours de mes trois années passées au sein de l'équipe. Ainsi je remercie M. Nicolas CHARVIN, M. Gilles DE-MOOR, Mme Emilie PLANES, Mme Florence DUBELLEY, M. Christophe CARRAL, Mme Marjorie ESNAULT, M. Ali NOURDINE pour toute l'aide que chacun a pu apporter au cours de ce projet. Un merci particulier à mes co-bureaux : Johann, Donia et Julien qui ont apporté de la joie et de la bonne humeur tous les jours!

Je remercie également les membres du personnel de l'IUT de Chambéry pour leur accueil au sein de l'établissement : M. Patrice MELE, M. Sylvain CARRIER, M. Antonio DILISIO, Mme Nadège GUIGUET. Un merci tout particulier à M. Vincent WATON pour son aide lors de la mise en œuvre des plaques en PE et PRC.

Je n'oublie pas de remercier mes collègues et amis thésards du laboratoire LEPMI, avec qui j'ai passé de très bons moments au cours de ces trois années. Merci à Zeinab (je n'oublierai pas notre escapade à Genève!), à Sacha (pour son humour), à Manon (les tacos, c'est la vie!), Thibault (pour son éternelle bonne humeur), Mirella (pour son sourire), François-Xavier (aux multiples surnoms, mais quel est le surnom officiel?!), Saman (à qui je souhaite la bienvenue en France) et Marwen (mon mentor et compagnon de la salle de sport!). Je n'oublie pas de remercier les stagiaires du LMOPS : Rachel, Diana et Simon. Je leur souhaite réussite et prospérité dans leurs futurs projets d'études! Je remercie vivement Luc Becker, stagiaire que j'ai eu la chance d'encadrer, pour son travail et sa bonne humeur qui ont permis d'apporter de bons résultats supplémentaires à ce travail de thèse.

Je souhaite également remercier mes amis et anciens camarades de l'ENSCCF avec qui j'ai passé énormément de bons moments (voyages, restaurants, bar, ski etc...). Merci à Yvain et Gregory, mes deux compagnons de voyages. Je n'oublierais jamais notre escapade en Italie! Merci à Marion (pour tous ces week-ends marseillais!) et Amélie (je n'oublierais jamais le ski aux Ores!). Merci à Loïc, mon alsacien préféré! Je remercie également Elodie et Florian et je les félicite encore pour ce mariage grandiose! Je remercie également Thomas et Marion pour m'avoir convié à leur mariage tout aussi exceptionnel!

Enfin, une pensée particulière à ma famille. Retourner dans les Ardennes, département de mon enfance, fut toujours une vraie bouffée d'oxygène et c'est toujours avec plaisir que j'y retrouve mon frère et ma sœur. Je remercie ma Maman et mon Papa, qui ont toujours su m'apporter leurs soutiens lors de mes différents projets d'étude malgré la distance qui nous séparent. C'est pourquoi je leur dédie ce travail.

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	9
A. CONTEXTE.....	10
B. OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	11
C. ORGANISATION DU TRAVAIL ET STRUCTURE DU MEMOIRE.....	12
D. CONSORTIUM.....	14
<b>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>17</b>
A. LES CABLES DE PUISSANCE.....	20
A.1. L'isolation des câbles électriques.....	20
A.1.1. L'isolation humide.....	20
A.1.2. L'isolation sèche.....	20
A.2. La fabrication des câbles électriques.....	23
A.2.1. Le conducteur central.....	23
A.2.2. L'isolation et les semi-conducteurs.....	23
A.2.3. L'écran métallique et la gaine extérieure.....	23
B. LE POLYETHYLENE : STRUCTURE ET PROPRIETES.....	24
B.1. Généralités.....	24
B.1.1. Les grades du polyéthylène.....	24
B.1.2. Microstructure du polyéthylène : un polymère semi-cristallin.....	33
B.2. Les propriétés des différents grades du polyéthylène.....	36
B.2.1. Propriétés physico-chimiques et mécaniques.....	36
B.2.2. Propriétés électriques.....	38
C. LE VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE.....	49
C.1. Généralités.....	49
C.1.1. Vieillissement physique.....	49
C.1.2. Vieillissement chimique.....	54
C.2. Cas particulier du polyéthylène et modèles de durée de vie existants.....	60
C.2.1. Vieillissement thermique.....	60
C.2.2. Vieillissement et phénomènes électriques.....	75
C.2.3. Couplage des contraintes.....	83
D. CONCLUSION.....	86
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES.....</b>	<b>89</b>
A. MATERIAUX ETUDIES.....	91
A.1. Les échantillons de câbles.....	91
A.1.1. Les câbles « réels » (HTA).....	91
A.1.2. Le mini-câble modèle.....	91
A.2. Les granulés et les plaques.....	92
A.3. Les formulations des isolants et semi-conducteurs.....	93
B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	94
B.1. Méthodes de caractérisation de la composition chimique.....	94
B.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	94
B.1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	96
B.1.3. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Extraction-GC/MS).....	97
B.1.4. Pyrolyse couplée à l'analyse GCMS (Pyrolyse-GCMS).....	97
B.1.5. Analyse multiéléments (ICP/AES).....	98
B.1.6. Extraction Soxhlet.....	98
B.2. Outils d'analyse des propriétés physico-chimiques.....	99
B.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	99
B.2.2. Temps d'induction à l'oxydation (TIO).....	100
B.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	101
B.2.4. Fraction de gel.....	102
B.2.5. Densitométrie.....	103
B.3 Méthodes de caractérisation des propriétés fonctionnelles.....	104
B.3.1. Traction uniaxiale.....	104
B.3.2. Spectroscopie diélectrique.....	105
C. CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT.....	108
C.1. Vieillissement Thermique.....	108
C.2. Vieillissement Thermique sous humidité.....	108

C.3. Vieillessement Thermoélectrique .....	108
C.3.1. Conditions de vieillissement et échantillonnage.....	108
C.3.2. Description des montages réalisés.....	110
C.3.3. Préparation et mise en place des tronçons de câbles modèles et des jonctions .....	113
D. RECAPITULATIF DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT ET DES ECHANTILLONS.....	114
<b>CHAPITRE III : CARACTERISATIONS INITIALES DES MATERIAUX D'ETUDE .....</b>	<b>117</b>
A. CARACTERISATIONS A L'ECHELLE MOLECULAIRE .....	120
A.1. Les matériaux isolants (câbles A, B, C, D et E) .....	120
A.1.1. Nature de la matrice polymère .....	120
A.1.2. Identification des Additifs .....	122
A.1.3. Evaluation de la nature et du taux de charges.....	131
A.1.4. Conclusion.....	132
A.2. Les matériaux semi-conducteurs (câbles A, B, C, D et E) .....	132
A.2.1. Nature de la matrice polymère .....	132
A.2.2. Identification des Additifs .....	136
A.2.3. Evaluation de la nature et du taux de charges.....	139
B. CARACTERISATIONS A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE .....	142
B.1. Les matériaux isolants .....	142
B.1.1. Fraction de gel .....	142
B.1.2. Propriétés thermiques .....	143
B.1.3. Température de dégradation .....	144
B.2. Les matériaux semi-conducteurs .....	145
B.2.1. Fraction de gel .....	145
B.2.2. Propriétés thermiques .....	145
B.2.3. Températures de dégradation .....	147
C. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES FONCTIONNELLES .....	148
C.1. Propriétés mécaniques (plaques P1 et P2) .....	148
C.2. Propriétés électriques .....	150
C.2.1. Propriétés des semi-conducteurs .....	151
C.2.2 Propriétés de l'isolant .....	153
C.2.3. Bilan des caractéristiques diélectriques du mini-câble .....	157
<i>Annexes Chapitre III</i> .....	159
<b>CHAPITRE IV : CONSEQUENCES STRUCTURALES, MICROSCOPIQUES ET MECANIQUES DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES MATERIAUX ISOLANTS PRC .....</b>	<b>175</b>
A. VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS D'ISOLANTS PRC.....	178
A. 1. Etude de la thermo-oxydation .....	179
A.1.1. Etude des échantillons de PE pur (P1) et formulé (P2) .....	179
A.1.2. Etude d'échantillons d'isolants provenant de câbles réels .....	190
A.1.3. Identification de marqueurs chimiques et visuels.....	193
A.2. Conséquences sur les propriétés microscopiques .....	195
A.2.1. Evolution des caractéristiques thermiques.....	195
A.2.2. Compétition entre chimicristallisation et recuit .....	200
A.2.3. Identification des marqueurs thermiques .....	204
A.3. Conséquences sur la résistance mécanique du matériau .....	205
A.3.1. Evolution des propriétés mécaniques du PE pur .....	205
A.3.2. Evolution des propriétés mécaniques du PRC formulé.....	208
A.3.3. Identification des marqueurs mécaniques.....	211
B. VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS D'ISOLANTS PRC EN PRESENCE DES SEMI-CONDUCTEURS .....	213
B.1. Mise en évidence d'un vieillissement physique par migration .....	213
B.1.1. Influence de la nature des semi-conducteurs .....	213
B.1.2. Influence du nombre de semi-conducteurs.....	220
B.1.3. Influence de la température.....	222
B.2. Mécanisme de diffusion .....	224
B.2.1. Influence de la température de fusion des différentes couches du câble .....	224
B.2.2. Une diffusion dans l'épaisseur de l'isolant : un gradient de concentration .....	225
B.3. Conséquences sur les propriétés de l'isolant .....	227
B.3.1. Conséquence d'un point de vue structural .....	227
B.3.2. Conséquence d'un point de vue microscopique .....	231
B.3.3. Identification des marqueurs de diffusion .....	235
C. VIEILLISSEMENT THERMIQUE SOUS HUMIDITE RELATIVE OU SOUS TENSION ALTERNATIVE DES ECHANTILLONS D'ISOLANTS PRC.....	237

C.1. Effet de l'humidité sur la migration .....	237
C.2. Effet de la tension alternative sur la structure et la microstructure des échantillons de mini-câble. .	238
<b>CHAPITRE V : VIEILLISSEMENT MULTI-CONSTRAINTES D'UN MINI-CÂBLE ET ETUDE DE L'IMPACT SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'ISOLANT PRC .....</b>	<b>243</b>
<b>A. RAPPEL DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT DU MINI-CÂBLE MODELE .....</b>	<b>245</b>
<b>B. ETUDE DES ECHANTILLONS A L'ETAT NEUF.....</b>	<b>246</b>
B.1. <i>Modèle électrique du mini-câble .....</i>	<i>246</i>
B.1.1. Circuit électrique équivalent du mini-câble .....	246
B.1.2. Circuit équivalent simplifié .....	247
B.2 <i>Résultats expérimentaux .....</i>	<i>250</i>
B.2.1 Mesures à température ambiante .....	250
B.3.2. Mesure de $\tan \delta$ à des températures plus élevées .....	252
<b>C. VIEILLISSEMENT IMPERCEPTIBLE A LEGER .....</b>	<b>258</b>
C.1. <i>Les différentes allures des spectres diélectriques .....</i>	<i>258</i>
C.2. <i>Vieillissement imperceptible .....</i>	<i>259</i>
C.2.1. Vieillissement thermique à 70°C et 90°C .....	259
C.2.2. Vieillissement thermoélectrique à 70°C et 12/16 kV .....	261
C.3. <i>Vieillissement léger avec conséquences sur les propriétés fonctionnelles .....</i>	<i>264</i>
C.3.1. Vieillissement thermoélectrique à 90°C et 12 kV/16 kV.....	264
C.3.2. Caractérisations physico-chimiques des câbles présentant une évolution des propriétés diélectriques ....	266
<b>D. VIEILLISSEMENT EXTREME.....</b>	<b>268</b>
D.1. <i>Evolution des propriétés diélectriques après vieillissement thermique à 140°C .....</i>	<i>268</i>
D.2. <i>Lien avec les mesures physico-chimiques .....</i>	<i>270</i>
<b>E. MODELISATION DES REPONSES DIELECTRIQUES OBSERVEES.....</b>	<b>271</b>
E.1. <i>Obtention d'un signal particulier .....</i>	<i>271</i>
E.2. <i>Modélisation des signaux pré et post-claquage .....</i>	<i>272</i>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>277</b>
<b>PERSPECTIVES .....</b>	<b>283</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>287</b>



## **INTRODUCTION**

## A. Contexte

Afin d'améliorer la fiabilité de son réseau électrique, Enedis souhaite estimer au mieux la durée de vie des matériels qui le constituent. L'objectif est de prévenir d'éventuelles coupures et d'optimiser la maintenance des matériels. Cette thèse fait partie du projet CASSANDRE (Composants et ASSet mANagement Du REseau) proposé par EDF R&D. Il vise à comprendre les mécanismes de vieillissement des composants du réseau électrique d'Enedis, à estimer leur fiabilité et à fournir à la direction technique du distributeur des outils et des informations nécessaires à des prises de décisions.

Le réseau de distribution français est un vaste réseau constitué de lignes souterraines et aériennes. Le réseau souterrain est constitué de 288 208 km de câble haute tension (HTA : entre 1 000 V et 50 000 V et HTB : plus de 50 000 V en courant alternatif) et 249 000 km basse tension (BT : moins de 1 000 V en courant alternatif). Le réseau aérien comporte 358 000 km de haute tension et 426 000 km basse tension. On compte également 750 000 transformateurs MT (HTA) / BT. Maintenir les performances de ce réseau complexe n'est pas une tâche facile. Enedis, la société de réseau de distribution française affiliée à EDF, souhaite maintenir et améliorer la fiabilité des liaisons souterraines HT afin de répondre à la demande croissante en énergie, qui implique une charge de plus en plus lourde sur des infrastructures électriques déjà surchargées. Cette demande croissante, conjuguée à la nature complexe du réseau de distribution d'énergie électrique, peut parfois engendrer de graves congestions sur le réseau. Ces tendances se poursuivront et leurs impacts économiques et sociétaux pourraient être exacerbés par la propagation de véhicules électriques, batteries et autres applications électriques et électroniques.

Pour résoudre ce problème, il devient essentiel d'assurer dès maintenant une distribution d'électricité plus efficace, économiquement viable et sûre. Ainsi, afin d'accroître la fiabilité des câbles HTA, il semble nécessaire d'étudier leur vieillissement en fonction des différentes situations de stress identifiées et d'établir des modèles réalistes pour la prévision de la durée de vie. Les câbles moyenne tension (HTA) sont généralement constitués d'un système coaxial comprenant, entre autres, un conducteur central appelé âme (cuivre ou aluminium), dans lequel circule le courant. Il est recouvert d'une enveloppe isolante, d'un écran métallique extérieur et d'une gaine externe. Parmi les différentes technologies actuellement installées [1], il est possible de distinguer deux grandes familles de câbles selon leur système d'isolation : l'une, plus ancienne, comportant des isolations en papier imprégné (type NF C33-100) et qui n'est

## Introduction

---

quasiment plus déployée pour des niveaux de tension inférieurs à 90 kV, et une autre, plus récente, dont l'isolant est un polymère de synthèse, généralement dérivé du polyéthylène (de densité variable, réticulé ou non, type NF C33-226).

Afin d'évaluer la durée de vie de cette dernière génération de câbles, le vieillissement de chaque couche est à étudier, en particulier le complexe écran-gaine et l'enveloppe isolante en polyéthylène. Une première thèse a été soutenue sur cette thématique dans le cadre du projet EDF R&D Craff en 2012 [2]. Elle a permis de comprendre les phénomènes de pénétration d'humidité à travers le complexe écran-gaine. Le présent travail a pour vocation d'améliorer les connaissances sur le vieillissement des enveloppes isolantes de type PRC (polyéthylène réticulé chimiquement) des câbles moyenne tension (HTA) et, si possible, de proposer des pistes menant à l'évaluation de la durée de vie de ceux-ci au vu de l'ensemble des contraintes présentes en fonctionnement sur le réseau : électrique, mécanique, thermique et, éventuellement, humidité. L'analyse combinée des résultats de ces thèses et des travaux d'EDF R&D permettra alors d'estimer au mieux la durée de vie des câbles HTA en conditions de service, le but final étant de proposer un protocole permettant d'estimer l'état d'avancement du vieillissement d'un câble électrique, permettant ainsi d'optimiser la stratégie de remplacement sur le réseau.

### **B. Objectifs de l'étude**

La problématique du vieillissement des matériaux est un enjeu majeur pour les industriels, aussi bien pour des raisons économiques que de fiabilité, ce qui peut impacter la continuité de fourniture dans le cas des câbles électriques. Le but de la thèse proposée ici consiste à développer un diagnostic fiable et efficace de la durée de vie des câbles électriques HTA. Il s'agit de comprendre les mécanismes de vieillissement du matériel et d'être capable d'anticiper la fin de vie par modélisation des contraintes et de leurs effets, ceci dans le but d'améliorer la fiabilité du réseau électrique.

De nombreux polymères sont d'excellents isolants électriques. Ils sont largement employés pour la câblerie électrique. Le succès de ce type d'isolant s'accompagne malheureusement de risques encourus suite à leur dégradation : ces matériaux vieillissent. Concernant la perte d'efficacité de la couche isolante de type PRC (polyéthylène réticulé chimiquement) des câbles HTA après une certaine période d'utilisation sur le réseau électrique, il semble pertinent de rechercher à isoler d'éventuels marqueurs (chimiques, physico-chimiques, morphologiques, ...) pouvant être reliés à la tenue diélectrique de cet isolant. Malgré

## Introduction

---

de nombreuses recherches réalisées sur ce sujet depuis les années 1960, on ne dispose pas de marqueurs clairs et facilement mesurables pour déterminer l'état de vieillissement de la couche polymère d'isolation des câbles HTA. Le seul phénomène de vieillissement actuellement bien connu est lié à la présence d'arborescences électrochimiques, dues à l'action combinée de l'eau et du champ électrique sur l'isolant. Ces arborescences peuvent réduire le champ disruptif et conduire au claquage de l'isolation principale des câbles [1]. De nombreuses études s'attachent actuellement à mettre en évidence d'autres phénomènes et grandeurs caractéristiques du vieillissement des câbles à isolation en PRC [3-6]. Néanmoins, les différences de conception et de formulation d'un fabricant à l'autre et le grand nombre de paramètres d'exploitation n'ont pas permis jusqu'à présent de développer un modèle de durée de vie complet et représentatif de la vie de l'isolant sur le réseau.

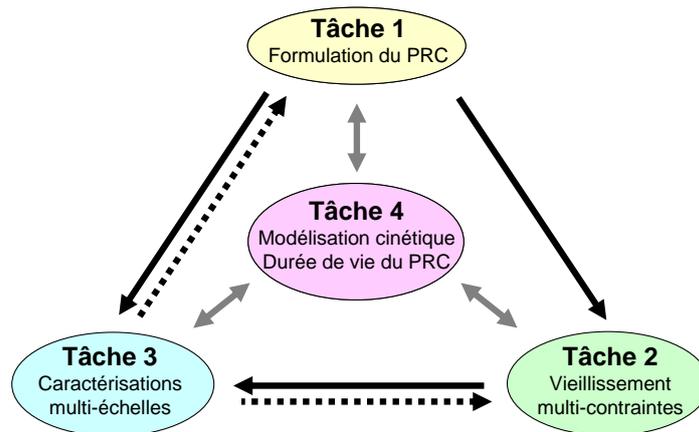
Les modifications chimiques induites par le vieillissement accéléré du PRC « pur » (sans additifs) ont été assez largement décrites dans la littérature, ainsi que leurs conséquences sur les propriétés mécaniques [7]. La démarche qui sera développée au cours de la présente étude s'attache à essayer de prendre en compte les effets des additifs (antioxydants notamment) sur la qualité et le vieillissement du PRC et à s'intéresser à l'évolution des caractéristiques électriques. Chaque fabricant de câbles a ses propres « recettes » et il convient donc de bien comprendre les effets de chacun des additifs utilisés.

Notre travail s'intéressera en particulier à l'étude du vieillissement des isolants synthétiques sous la forme d'échantillons réels (formulations industrielles) exposés à des contraintes typiques d'exploitation (électrique, thermique, mécanique...) et dans les conditions du réseau (en présence d'humidité...). Les contraintes précédemment identifiées pourront être étudiées séparément ou couplées afin de simuler un vieillissement multi-contraintes, tel que potentiellement ressenti par le réseau électrique en fonctionnement.

### **C. Organisation du travail et structure du mémoire**

Ce travail de thèse a été organisé en quatre tâches principales, telles que présentées dans *la figure 1* ci-dessous. Le manuscrit reprend cette structure et associe chaque tâche à une partie. On y trouvera, en outre, une étude bibliographique en préambule. Cette dernière concerne les principaux additifs utilisés industriellement dans la formulation des isolants synthétiques, ainsi que les mécanismes de dégradation avérés et les modèles cinétiques existants pour ces isolants suivant les contraintes électrique, thermique, mécanique et humidité (i.e. les contraintes du réseau électrique).

# Introduction



**Figure 1:** Organisation de l'étude.

## i. Tâche 1 : formulation de matériaux PRC

Cette première tâche a consisté à caractériser les formulations et les propriétés initiales de la couche isolante en PRC. Différents câbles commerciaux (issus de plusieurs fabricants) ont été comparés, le but étant de déterminer de manière aussi quantitative que possible les principaux additifs présents. Les additifs, connus pour limiter le vieillissement, à savoir les antioxydants, ont été conservés dans la formulation d'un matériau modèle moulé sous forme de mini-câbles et/ou de plaques minces ;

## ii. Tâche 2 : vieillissement des échantillons

Cette tâche concerne la préparation et la mise en place d'essais de vieillissement accéléré. Le but est de pouvoir tester l'impact des différentes contraintes subies sur le réseau, soit appliquées de façon indépendante, soit couplées, d'où la nécessité de la mise en place d'un moyen d'essai permettant de coupler l'ensemble de ces contraintes.

Les principaux facteurs d'essais sont le champ électrique (fabrication de mini-câbles afin de pouvoir travailler à l'aide de faibles valeurs de tension tout en appliquant des contraintes électriques suffisamment élevées), la température (adaptation d'une enceinte climatique pour pouvoir appliquer un champ électrique), l'humidité, ainsi que la contrainte mécanique (conception de dispositifs de mise sous contrainte des échantillons). Au vu du nombre de contraintes possibles (trois ou quatre modalités par facteur), il a été nécessaire de prévoir un plan d'expériences optimal afin de minimiser le nombre d'échantillons et d'enceintes nécessaires, tout en gardant une certaine robustesse au niveau des résultats.

## Introduction

---

### *iii. Tâche 3 : caractérisations multi-échelles de la dégradation*

Afin de pouvoir suivre l'évolution du PRC et de ses propriétés, la structure du matériau a été analysée avant et après vieillissement à différentes échelles :

- moléculaire (évolution de la formulation du PRC et de la structure chimique de la chaîne polymère)
- macromoléculaire (modifications macromoléculaires, coupures de chaîne, réticulation,...)
- microscopique (morphologie, cristallinité, hétérogénéité, diffusion d'espèces)
- macroscopique (évolution des propriétés diélectriques et mécaniques)

Les différents moyens de caractérisations physico-chimique et morphologique nécessaires à cette étude sont disponibles au sein des laboratoires partenaires impliqués dans ce projet : spectroscopie et microscopie Infrarouge et Raman, calorimétrie différentielle à balayage, analyse thermogravimétrique, résonance magnétique nucléaire, chromatographie d'exclusion stérique, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, ... Le couplage de ces différentes méthodes a été utilisé pour rechercher des marqueurs pouvant être directement reliés à la perte de la propriété isolante des matériaux PRC, qui a été suivie par des méthodes diélectriques (spectroscopie diélectrique, mesures de conductivité, tests de rigidité...) au cours du vieillissement.

### *iv. Tâche 4 : modélisation cinétique de la durée de vie du PRC*

Cette tâche devrait permettre de répondre à la problématique industrielle à l'origine de ce sujet de thèse. Son but est de déterminer l'évolution au cours du temps des marqueurs définis lors de la tâche précédente et de relier cette évolution à la tenue diélectrique des matériaux PRC, afin d'imaginer un modèle cinétique dépendant des contraintes réseau pour chacun de ces marqueurs. Grâce aux différents niveaux de contraintes appliqués pendant les essais de vieillissement, ces modèles pourront prendre en compte l'ensemble des facteurs environnementaux et devront s'ajuster aux contraintes réelles vues par le PRC sur le réseau électrique HTA.

## **D. Consortium**

Pour mener à bien un tel sujet à la fois multidisciplinaire et multi-techniques, cette étude a impliqué plusieurs partenaires. Le travail présenté à l'occasion de cette thèse a pu être mené grâce à des déplacements réguliers au sein des quatre laboratoires suivants :

## Introduction

---

- EDF R&D LME et MMC (Les Renardières), qui ont formulé la problématique industrielle et possèdent les connaissances matériels et l'expertise matériaux utilisés sur le réseau.
- Le laboratoire LEPMI de l'Université Savoie Mont Blanc, où ont été menés des essais de vieillissement ainsi que les caractérisations physico-chimiques et électriques des matériaux (différentes formulations d'isolants PRC) à la recherche de critères de fin de vie structuraux.
- L'Institut d'Electronique et des Systèmes (Université de Montpellier/CNRS), avec qui nous avons mis en place les essais de vieillissement électriques. Il s'agit notamment des aspects liés à la définition des échantillons, de la réalisation des vieillissements sous contrainte thermoélectrique, du suivi des propriétés diélectriques, ainsi que de l'analyse et de l'interprétation de leurs évolutions, en collaboration avec l'ensemble des partenaires et notamment le LEPMI.
- Le laboratoire PIMM d'Arts et Métiers ParisTech, pour la mise au point de la modélisation cinétique de la dégradation chimique du matériau isolant sous contraintes (couplage ou non des quatre types de contraintes pouvant être ressenties par le réseau électrique).



**CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE**  
**(Câbles HTA, polyéthylène et vieillissement)**

# Chapitre I

---

## **Introduction au chapitre bibliographie**

Ce chapitre bibliographique est constitué de trois parties :

Premièrement, nous présenterons les câbles de puissance HTA utilisés dans le réseau de distribution d'Enedis. Nous différencierons deux technologies : les câbles pourvus d'une isolation au papier imprégné et ceux utilisant des isolants synthétiques, de plus en plus performants et nombreux sur le réseau électrique.

Ensuite, une partie sera consacrée à des généralités sur le polyéthylène, matériau de base constituant l'enveloppe isolante des câbles et faisant l'objet de l'étude présentée dans cette thèse. Nous présenterons notamment ses propriétés chimiques, physiques, mécaniques et électriques. Nous étudierons également plus en détail la réticulation du polyéthylène, technique permettant de garantir une meilleure tenue thermique et mécanique du matériau.

Dans une troisième partie, nous définirons le vieillissement physique et le vieillissement chimique que peuvent subir tous les matériaux polymères d'une manière générale. Nous verrons l'effet des contraintes de différentes natures que peut subir un câble HTA sur les propriétés chimiques, mécaniques et électriques du polyéthylène (PE) et du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC).

## SOMMAIRE CHAPITRE I

<b>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>17</b>
<b>A. LES CABLES DE PUISSANCE .....</b>	<b>20</b>
<b>A.1. L'isolation des câbles électriques .....</b>	<b>20</b>
A.1.1. L'isolation humide.....	20
A.1.2. L'isolation sèche .....	20
A.1.2.a. Câbles à isolation synthétique .....	20
A.1.2.b Les câbles HTA.....	21
<b>A.2. La fabrication des câbles électriques .....</b>	<b>23</b>
A.2.1. Le conducteur central .....	23
A.2.2. L'isolation et les semi-conducteurs .....	23
A.2.3. L'écran métallique et la gaine extérieure .....	23
<b>B. LE POLYETHYLENE : STRUCTURE ET PROPRIETES .....</b>	<b>24</b>
<b>B.1. Généralités .....</b>	<b>24</b>
B.1.1. Les grades du polyéthylène.....	24
B.1.1.a. Linéaire ou ramifié.....	24
B.1.1.b. Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) .....	25
B.1.2. Microstructure du polyéthylène : un polymère semi-cristallin .....	33
B.1.2.a. Les macromolécules .....	33
B.1.2.b. Phase amorphe .....	33
B.1.2.c. Phase cristalline .....	34
<b>B.2. Les propriétés des différents grades du polyéthylène .....</b>	<b>36</b>
B.2.1. Propriétés physico-chimiques et mécaniques.....	36
B.2.2. Propriétés électriques.....	38
B.2.2.a. Les matériaux diélectriques .....	38
B.2.2.b. La polarisation .....	44
<b>C. LE VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE.....</b>	<b>49</b>
<b>C.1. Généralités .....</b>	<b>49</b>
C.1.1. Vieillissement physique .....	49
C.1.1.a. Le vieillissement physique sans transfert de masse .....	50
C.1.1.b. Le vieillissement physique avec transfert de masse.....	51
C.1.2. Vieillissement chimique.....	54
C.1.2.a. Les coupures de chaîne.....	54
C.1.2.b. La réticulation .....	55
C.1.2.c. L'oxydation.....	56
<b>C.2. Cas particulier du polyéthylène et modèles de durée de vie existants .....</b>	<b>60</b>
C.2.1. Vieillissement thermique.....	60
C.2.1.a. La thermo-oxydation .....	60
C.2.1.b. Combattre l'oxydation : les antioxydants.....	65
C.2.1.c. Perte physique des antioxydants .....	69
C.2.1.d. Modèles de durée de vie sous contrainte thermique .....	72
C.2.2. Vieillissement et phénomènes électriques.....	75
C.2.2.a. Théorie des bandes .....	75
C.2.2.b. Les phénomènes électriques .....	77
C.2.2.c. Du vieillissement à la rupture diélectrique .....	81
C.2.2.d. Modèles de durée de vie électrique .....	82
C.2.3. Couplage des contraintes .....	83
<b>D. CONCLUSION .....</b>	<b>86</b>

## **A. Les câbles de puissance**

Le transport de l'énergie électrique entre les centrales de production et les zones de consommation est principalement réalisé à l'aide de lignes aériennes et de câbles souterrains. Dans le premier cas, l'isolation est constituée de l'air ambiant ; dans le second, un matériau ou composite solide est employé en tant que diélectrique.

Les lignes aériennes sont très majoritairement utilisées en France pour la haute et très haute tension. Les câbles souterrains présentent cependant des avantages indéniables en termes de rendement, de sécurité et de non pollution visuelle et environnementale. En très haute tension, ils sont donc principalement utilisés dans les zones urbanisées ou dans toutes les zones où le câble aérien n'est pas utilisable. Leur principal inconvénient est leur coût, qui peut atteindre 2 à 10 fois celui des lignes très haute tension. Néanmoins, dans les réseaux de distribution (majoritairement à des tensions de 20 kV), le coût des câbles est comparable à celui des lignes aériennes, tout en conservant les avantages cités précédemment, ce qui fait qu'ils constituent aujourd'hui la grande majorité des réseaux HTA (3 à 33 kV).

L'isolation des câbles HTA actuellement sur le réseau est réalisée soit à l'aide de papier imprégné d'huile (« ancienne technologie »), soit d'isolants synthétiques (« nouvelle technologie »).

### **A.1. L'isolation des câbles électriques**

#### **A.1.1. L'isolation humide**

Cette technologie concerne principalement l'isolation au papier imprégné. L'idée d'utiliser du papier imprégné comme isolant a été initiée par Ferranti en 1890 [8], avec la conception d'un câble de 10 kV. Après cela, de nombreuses isolations utilisant du papier imprégné ont été développées pour augmenter significativement la charge transportée dans les câbles : câble isolés au papier imprégné sous pression, câbles sous pression d'huile, câble sous pression de gaz, ... Dès 1974, des câbles de 500 kV ont ainsi pu être installés au Japon [8].

#### **A.1.2. L'isolation sèche**

##### **A.1.2.a. Câbles à isolation synthétique**

C'est dans les années 1950 que le développement de câbles à isolation synthétique a commencé. Cette technologie a vraiment pris son essor dans les années 1960 [1, 8]. Le matériau le plus utilisé est le polyéthylène basse densité (PEbd) ou réticulé (PRC) en raison de sa facilité d'extrusion et de ses propriétés diélectriques intéressantes. Ainsi, l'isolation synthétique est

# Chapitre I

utilisée pour la fabrication de tous les types de câbles : de la basse tension (230 ou 400 V) à la très haute tension (400 à 500 kV).

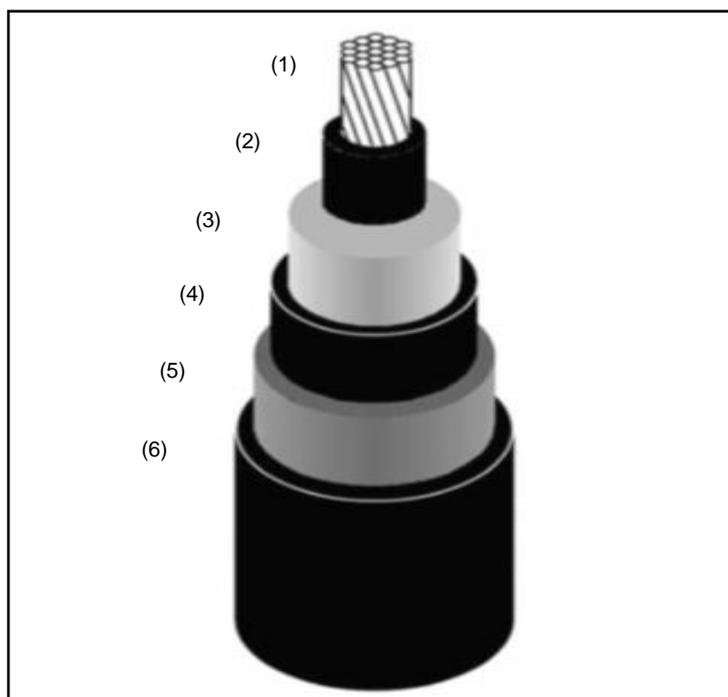
Des câbles à isolation en papier imprégné sont toujours en fonctionnement en France et certains pays continuent d'en fabriquer. Le réseau électrique est ainsi constitué d'un très grand nombre de câbles différents avec des technologies et matériaux variés. Cependant, les câbles utilisant l'isolation synthétique dominant et remplacent petit à petit les technologies à huile.

Il existe également de très nombreux câbles particuliers à isolations synthétiques pour des applications plus spécifiques : câbles résistants au feu, câbles résistants aux irradiations dans les centrales nucléaires, câbles spécifiques armés de fils d'acier pour l'électrification des mines etc. [9].

## **A.1.2.b Les câbles HTA**

Dans ce travail, les câbles souterrains à isolation synthétique (HTA) sont étudiés. Ces câbles sont utilisés dans la moyenne tension, c'est-à-dire entre 3 et 33 kV. L'isolation synthétique facilite la pose souterraine de ces câbles et réduit leurs coûts de fabrication.

La structure des câbles HTA peut varier légèrement d'un câble à un autre, mais le schéma ci-dessous (*figure 2*) donne une idée générale de la structure coaxiale des câbles unipolaires, très proches des câbles étudiés lors de ces travaux de thèse.

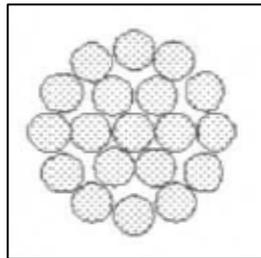


**Figure 2: Structure générale d'un câble coaxial unipolaire.**

## Chapitre I

Ainsi, ses principaux composants sont :

- L'âme conductrice (1), qui constitue le conducteur central dans lequel le courant circule et qui est soumis à un potentiel. Il s'agit le plus souvent de cuivre ou d'aluminium. L'aluminium est plus souvent utilisé en HTA car il réalise un bon compromis entre poids, conductivité, encombrement et prix [8]. Comme le montre *la figure 3*, l'âme est segmentée pour réduire au maximum les pertes d'énergie par effet de peau et pour assurer une flexibilité suffisante du câble.



*Figure 3: Exemple de structure fragmentée de l'âme d'un câble [8].*

- Pour les câbles moyennes et hautes tensions, des écrans semi-conducteurs sur âme (2) et sur isolant (4) sont utilisés. Ces écrans permettent d'uniformiser le champ électrique à la surface de l'isolant et de faciliter l'accroche entre le métal et le polymère. Il s'agit la plupart du temps de couches extrudées d'isolants contenant des charges conductrices comme le noir de carbone [8].
- L'enveloppe isolante (3), qui peut être en PE, PRC, PVC, EPR/EPDM ou caoutchouc de silicone, assure l'isolation électrique de l'âme. Un certain nombre de recherches sur les copolymères « éthylène-carbonyle » ont lieu pour tenter d'améliorer la performance de l'isolation. L'épaisseur et le type d'isolant sont définis selon la température maximale d'utilisation, la rigidité diélectrique du matériau, sa permittivité, son facteur de pertes, sa résistivité et la flexibilité requise.
- L'écran métallique (5), qui sert d'électrode de référence (0 V) et qui doit supporter le courant de court-circuit. Il peut également assurer une fonction d'étanchéité et de protection mécanique à l'ensemble des constituants du câble. Il peut s'agir d'un feuillard métallique en cuivre ou d'une gaine en plomb, aluminium, cuivre ou acier doux [8]. Le câble utilisé sur les réseaux d'Enedis possède un écran constitué d'une feuille d'aluminium contre-collée et adhérente à la gaine de protection externe.

# Chapitre I

---

- La gaine de protection (6) assure l'isolation électrique de l'écran avec le sol. Elle apporte également une protection mécanique et contre la corrosion de l'écran. Cette gaine peut être en PVC (première génération de câble synthétique posée en France de type NF C 33-223), PE (génération actuelle de type NF C 33-226), PCP, PCS ou en polyuréthane [8].

Dans ces travaux de thèse, les câbles HTA étudiés sont constitués d'un isolant en PRC et de semi-conducteurs en EVA (Poly(éthylène-co-vinyl acétate)) ou EBA (Poly(éthylène-co-butyl acrylate)), tous réticulés lors du procédé de fabrication du câble. Le prochain paragraphe s'attardera sur les procédés de fabrication de ce type de câble.

## **A.2. La fabrication des câbles électriques**

### **A.2.1. Le conducteur central**

La première étape de fabrication d'un câble consiste à tréfiler l'âme conductrice en aluminium ou en cuivre. Cette étape de tréfilage permet de réduire le diamètre du fil électrique. Ensuite, une étape de recuit permet d'augmenter la conductivité et la ductilité de chaque fil. Enfin, le « câblage » permet de regrouper les fils entre eux pour former le conducteur central segmenté du câble électrique.

### **A.2.2. L'isolation et les semi-conducteurs**

L'isolant en PRC et les semi-conducteurs en EVA ou EBA sont appliqués directement sur le conducteur par un procédé de « triple extrusion ». Ainsi, le matériau utilisé pour la fabrication du semi-conducteur interne est fondu puis réparti sur l'ensemble de l'isolant par extrusion. Cette étape est réalisée trois fois afin d'appliquer les trois couches : semi-conducteur interne, isolant et semi-conducteur externe. Les étapes de réticulation sont réalisées en même temps grâce à l'ajout du peroxyde (agent de réticulation) directement dans l'extrudeuse. Des contrôles continus de tenue en tension sont réalisés pendant ce processus de fabrication ou sur le produit fini pour vérifier qu'il n'y a pas de défauts d'isolation à la sortie des extrudeuses.

### **A.2.3. L'écran métallique et la gaine extérieure**

L'écran métallique est ajouté directement sur le câble. Les procédés d'ajout de cette couche dépendent de la forme de cette armature : en tresse, fils, feuille ou feuillard. Enfin, une

dernière étape d'extrusion permet d'ajouter directement sur le câble la gaine extérieure en PE ou PVC.

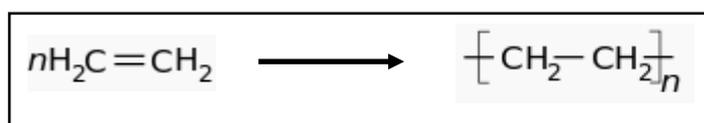
### **B. Le polyéthylène : structure et propriétés**

#### **B.1. Généralités**

Après la fabrication accidentelle de polyéthylène par la société ICI en 1933 lors d'une contamination avec des traces d'oxygène d'un réacteur, ce polymère a connu un très important développement industriel [10-12]. Dès 1980, la capacité mondiale de production atteint environ 15 millions de tonnes [10]. Aujourd'hui, il s'agit du polymère synthétique le plus fabriqué pour ses propriétés mécaniques et chimiques. En effet, le polyéthylène est particulièrement résistant aux attaques chimiques, il possède notamment une faible perméabilité à la vapeur d'eau et une bonne résistance aux fissurations [11]. Son faible coût de production en fait également un matériau de choix dans des applications très variées. On estime que 80 millions de tonnes de polyéthylène ont été produites dans le monde en 2008, soit un quart de la production mondiale totale de polymères. Cette valeur a atteint 100 millions de tonnes en 2014.

##### **B.1.1. Les grades du polyéthylène**

Le polyéthylène est obtenu par polymérisation de l'éthylène. *La figure 4* représente le mécanisme de synthèse générique du polyéthylène :



*Figure 4: Obtention du polyéthylène à partir de l'éthylène.*

##### **B.1.1.a. Linéaire ou ramifié**

Le plus souvent, les différents types de polyéthylène sont classés selon leur densité. Il est par exemple possible de fabriquer du PE très basse densité (PEtbd), basse densité linéaire (PEbdl), basse densité (PEbd), moyenne densité (PEmd), haute densité (PEhd) etc. Toutes ces catégories de PE sont obtenues à l'aide de différents procédés de synthèse. Les plus courants sont le polyéthylène basse densité (PEbd) et le polyéthylène haute densité (PEhd).

- Le polyéthylène basse densité a été inventé par les ingénieurs anglais E. W. Fawcett et R. O. Gibson en 1933 [10, 12]. Il est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène sous des hautes pressions pouvant aller jusqu'à 4000 bars et des températures comprises entre

## Chapitre I

---

150 et 300°C. Ce polyéthylène peut posséder des densités comprises entre 0,915 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> et possède un grand nombre de ramifications.

- Le polyéthylène haute densité, aussi appelé « polyéthylène basse pression », a été synthétisé pour la première fois dans les années 1950 par les chimistes K. Ziegler et G. Natta de l'institut Max-Planck [13, 14], et à peu près à la même période par les chimistes de la Phillips Petroleum Company [14]. Comme son nom l'indique, la pression utilisée pour la fabrication de ce polyéthylène est beaucoup plus faible que pour un PEbd (50 bars). C'est notamment l'utilisation de catalyseurs spécifiques qui a permis à ce procédé de voir le jour. Il ne possède pas ou peu de ramifications, ce qui en fait un polyéthylène linéaire. La densité du PEhd est comprise entre 0,94 et 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

Grace à l'évolution rapide des procédés de fabrication, on dénombre aujourd'hui une multitude de nouveaux grades de polyéthylène permettant de répondre à des besoins de plus en plus techniques [15] : polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl) utilisé dans la fabrication de grands emballages, polyéthylène basse densité réticulé chimiquement (PRC) que l'on retrouve dans l'isolation des câbles moyenne et haute tensions, polyéthylène ultra haute densité (PEuhd) indispensable à la fabrication de fibres incorporées dans certains blindages, polyéthylène très basse densité linéaire (PEtbdl) pour les films thermo-rétractables, etc.

Ce qui différencie ces polyéthylènes, c'est surtout leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques : allongement à rupture, cristallinité, température de fusion, température de transition vitreuse, permittivité. Ces propriétés sont liées à la structure chimique du polymère, qui est à son tour liée aux conditions de production et de mise en œuvre. On les retrouve ainsi dans de très nombreuses applications : automobile, emballage, isolation électrique etc.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier le vieillissement de la formulation industrielle du polyéthylène réticulé, tel qu'utilisé pour la fabrication des câbles électriques. Nous présenterons donc plus en détail les propriétés et les méthodes de fabrication de ce polymère dans le prochain paragraphe.

### **B.1.1.b. Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC)**

Le PE-BD possède des propriétés diélectriques très intéressantes et est un très bon isolant électrique basse tension. Cependant, ce thermoplastique a une mauvaise tenue aux hautes températures, ce qui le rend moyennement performant comme isolant pour les câbles HTA. Ainsi, l'élastomère PRC a petit à petit remplacé le PE-BD pour cette application

## Chapitre I

---

particulière. En effet, il possède des propriétés diélectriques très similaires mais bénéficie en plus d'une meilleure résistance thermique et mécanique [16-20]. A titre d'exemple, la température maximale d'utilisation du PE-BD est autour de 70°C alors que celle de son homologue réticulé est de 90°C, sachant que cette température est souvent atteinte pendant la durée de fonctionnement d'un câble [16, 21, 20]. Le PRC peut également résister quelques secondes à des températures de 250°C [21], induites par la mise en court-circuit d'un câble.

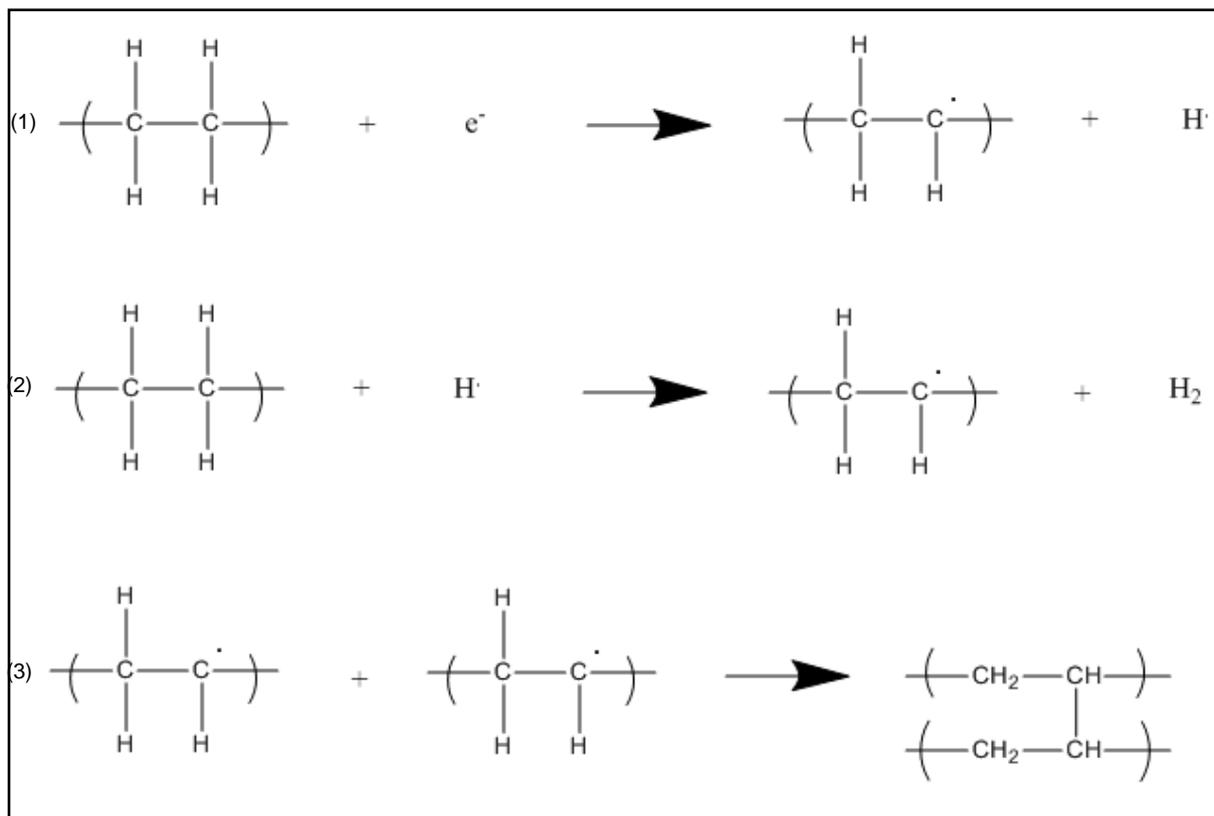
La plupart du temps, le PRC est obtenu à partir du PE-BD et beaucoup plus rarement à partir du PE-HD pour les isolants électriques. En effet le PE-BD est plus flexible, possède une meilleure rigidité diélectrique, une meilleure durée de vie et est surtout plus facile à mettre en œuvre [22]. Il existe plusieurs façons de réticuler un polyéthylène : par irradiation, par un procédé au silane ou par l'utilisation de peroxyde [23]. Nous allons donc maintenant décrire ces différents modes de réticulation.

### *i. Réticulation par irradiation*

L'utilisation d'irradiations dans le domaine de la chimie a été initiée par Arthur Charlesby dans les années 1950. Il a notamment pu mettre en évidence que des réactions chimiques de type réticulation ou scission [24, 25] avaient lieu dans un polymère irradié par différentes sources radioactives tels que les rayons alpha [26-28, 24, 25], les rayons gamma utilisant des sources au Césium ou au Cobalt [28-31], les rayons X [26, 27] et les faisceaux d'électrons [32, 33, 29, 34-36].

## Chapitre I

Le mécanisme universel de réticulation d'un polyéthylène par irradiation à l'aide d'un faisceau d'électrons s'écrit ainsi (*figure 5*) :



**Figure 5:** Schéma mécanistique de réticulation du PE par irradiation [34-36].

Ainsi, après irradiation, on observe le clivage aléatoire d'une liaison C-H (1) pour former un radical hydrogène ( $\text{H}^\cdot$ ) et une chaîne polymère radicalaire. Il s'ensuit l'abstraction d'un second atome d'hydrogène sur une chaîne polymère adjacente (2) avec formation de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et d'une seconde chaîne polymère radicalaire. Enfin, les deux chaînes radicalaires se lient entre elles par le biais d'un pont de réticulation (3). Ces étapes se répètent un grand nombre de fois pour finalement former un réseau tridimensionnel [22].

Cette technique présente de nombreux avantages [22, 33] : l'étape d'amorçage, qui consiste en la création de radicaux libres, ne nécessite pas l'addition d'un quelconque agent chimique. C'est uniquement l'absorption de l'énergie par le squelette carboné qui permet leur formation. De plus, le degré de réticulation est proportionnel à la dose de radiation absorbée. Cela permet notamment de mieux contrôler l'étape d'amorçage et le taux de réticulation du polymère irradié. Enfin, la réticulation a lieu à des températures faibles (inférieures à la température de fusion du PE).

Cette chimie est utilisée dans de nombreux domaines (médical, textile, caoutchouc, automobile, électronique et câblerie). L'irradiation est le plus souvent réalisée par un faisceau

## Chapitre I

---

d'ions [22, 37, 33, 29] avec une énergie de l'ordre de 10 MeV. Elle permet d'atteindre des taux de réticulation jusqu'à 70%, mais reste difficile à maîtriser pour la fabrication de tubes de gros diamètre ou d'objets de forte épaisseur.

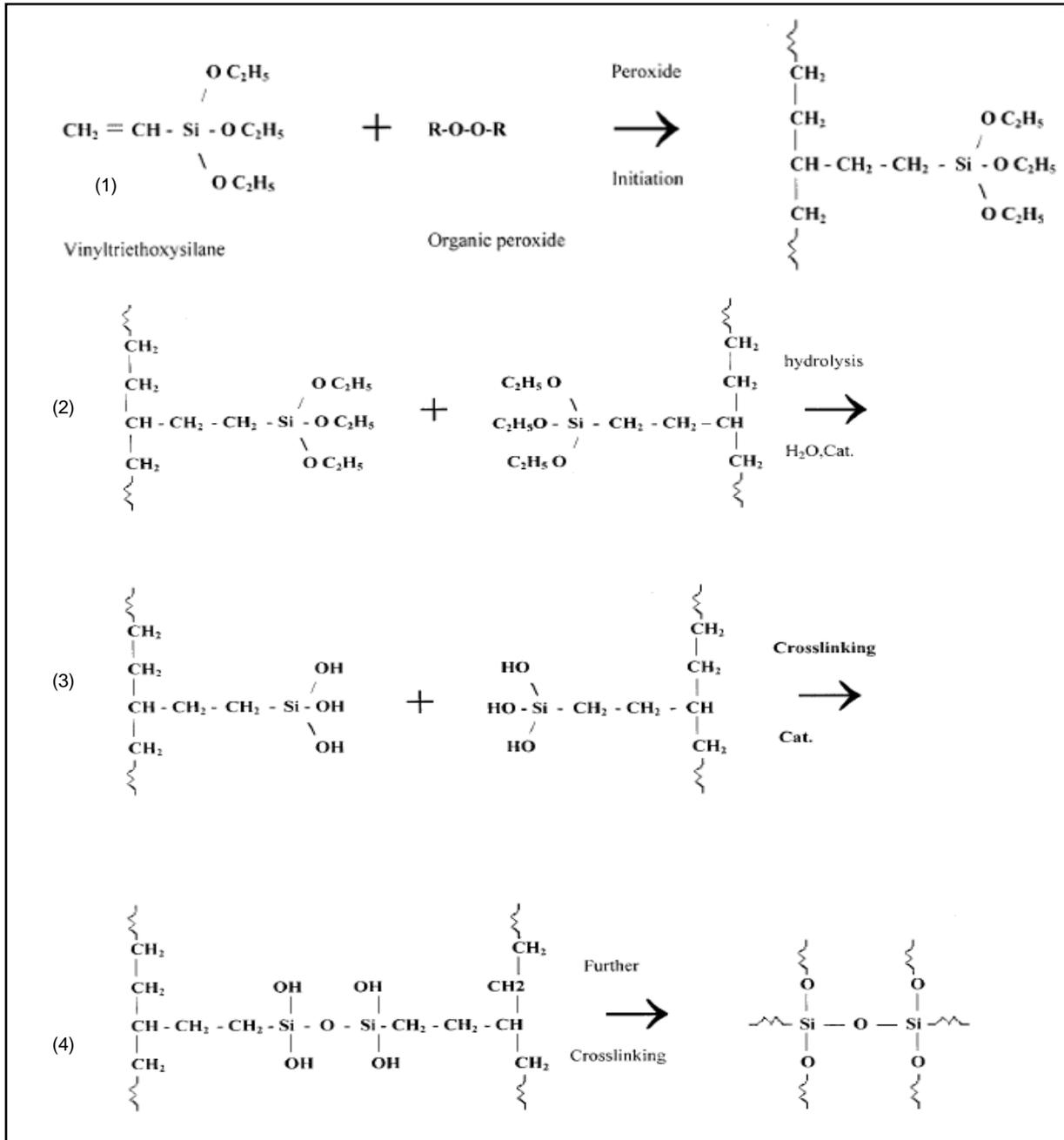
### *ii. Réticulation à l'aide de silanes*

C'est en 1972 que la technique de réticulation utilisant des composés silanes a été brevetée par G. Scott et al. [38]. Le plus souvent, les deux composés les plus utilisés sont le vinyl-triethoxy-silane (VTES) [39] ou le vinyl-trimethoxy-silane (VTMS) [40, 41].

Le mécanisme principal de la réticulation à l'aide de VTES et d'une petite quantité de peroxyde est résumé sur la *figure 6* [42, 39].

- Ainsi, avec l'aide d'une petite quantité d'initiateur de radicaux comme les peroxydes, quelques radicaux de VTES se forment. Ces peroxydes arrachent également un certain nombre de protons (H) sur les chaînes du polyéthylène permettant ainsi le greffage de fonctions silanes sur celui-ci (1). Cette étape peut se réaliser avant extrusion directement au sein d'un malaxeur type Brabender.
- L'ajout d'une petite quantité d'eau permet ensuite l'hydrolyse des fonctions silane en fonctions silanol (2). Et enfin, l'ajout d'un catalyseur, typiquement du dibutyltindilaurate (DBTDL), permet la condensation de deux silanols, liant ainsi entre elles les chaînes carbonées (3). La multiplication de ces étapes (4) forme ensuite un réseau tridimensionnel [42, 39].

Cette technique permet d'atteindre des taux de réticulation jusqu'à 70% [43]. Son inconvénient majeur est lié à la nécessité d'introduire de l'eau pour l'étape d'hydrolyse afin de permettre la condensation des silanols. Cette quantité d'eau peut diffuser à l'intérieur de la matrice polymère et altérer ses propriétés, notamment diélectriques [42]. De plus, le polymère obtenu est particulièrement sensible à l'humidité, ce qui peut impliquer la formation d'arborescences d'eau. C'est pourquoi la réticulation au silane est de moins en moins utilisée pour la fabrication d'isolant électrique des câbles moyenne et haute tension.



**Figure 6: Réticulation du PE par un procédé silane [39, 42].**

### iii. Réticulation à l'aide de peroxydes

La réticulation au peroxyde est la technique la plus courante dans la fabrication de polyéthylène réticulé à destination de l'isolation des câbles de transport et de distribution d'électricité. C'est également la méthode la plus ancienne et qui permet d'obtenir les taux de réticulation les plus élevés (entre 80 et 90%). Le mécanisme général de réticulation du PE en présence de peroxyde se présente ainsi [44] (*Figure 7*) :

# Chapitre I

## Dissociation thermique du peroxyde



## Dissociation thermique des radicaux



## Création de centres radicalaires sur les chaînes polymères



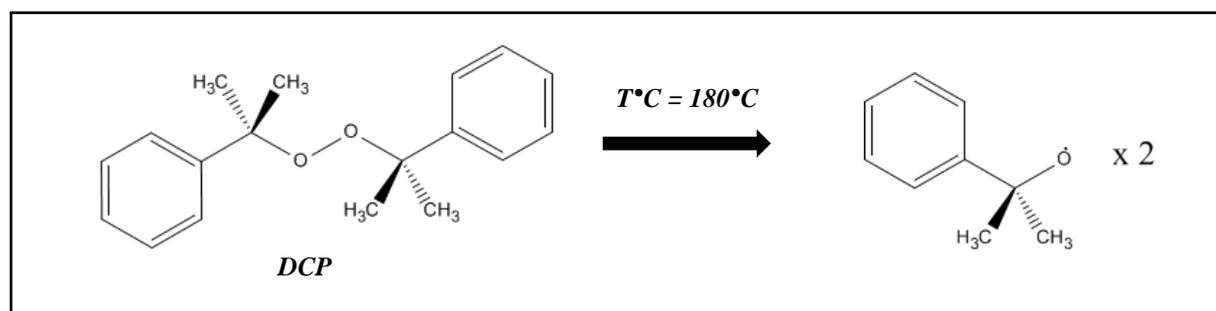
## Réticulation par recombinaison radicalaire



*Figure 7: Schéma général de réticulation du PE [44].*

Le peroxyde (ROOR) le plus utilisé est le peroxyde de dicumyle (DCP). Il en faut environ 2% en masse pour obtenir une réticulation optimale [44-47, 17, 48]. A noter que la réticulation au peroxyde fait apparaître plusieurs sous-produits qui peuvent influencer les propriétés du matériau final [49]. Les schémas suivants détaillent les mécanismes de formation de ces sous-produits de réticulation : acétophénone,  $\alpha$ -méthyl-styrène, eau, méthane et éthane.

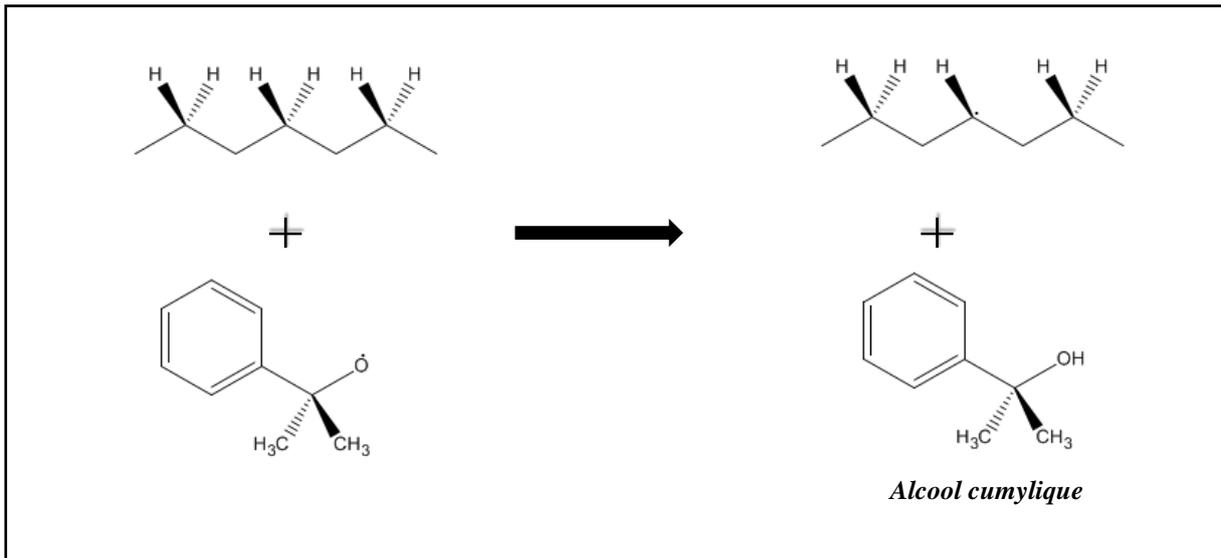
→ La décomposition du peroxyde de dicumyle se fait sous l'action d'une forte température comprise entre 180 et 220°C [16] (*Figure 8*):



*Figure 8: Schéma de la décomposition du DCP en radicaux.*

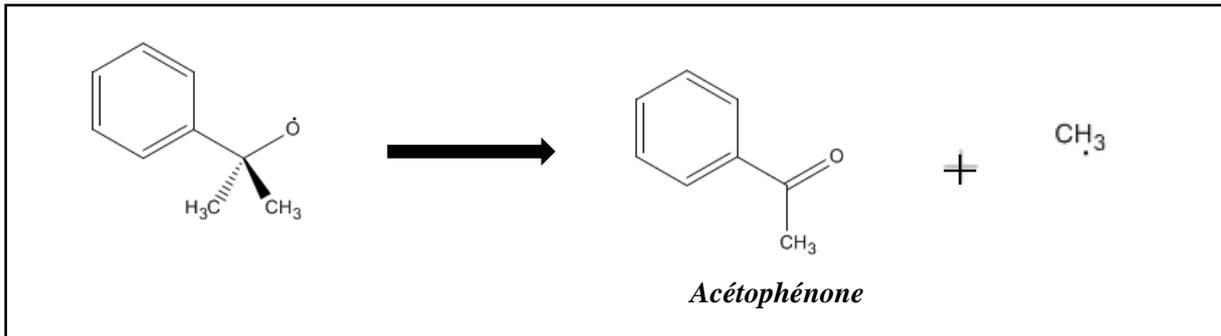
→ Les radicaux réagissent sur les macromolécules de polyéthylène et conduisent à la formation de l'alcool cumylique (*Figure 9*):

# Chapitre I



*Figure 9: Schéma de la formation d'alcool cumylique.*

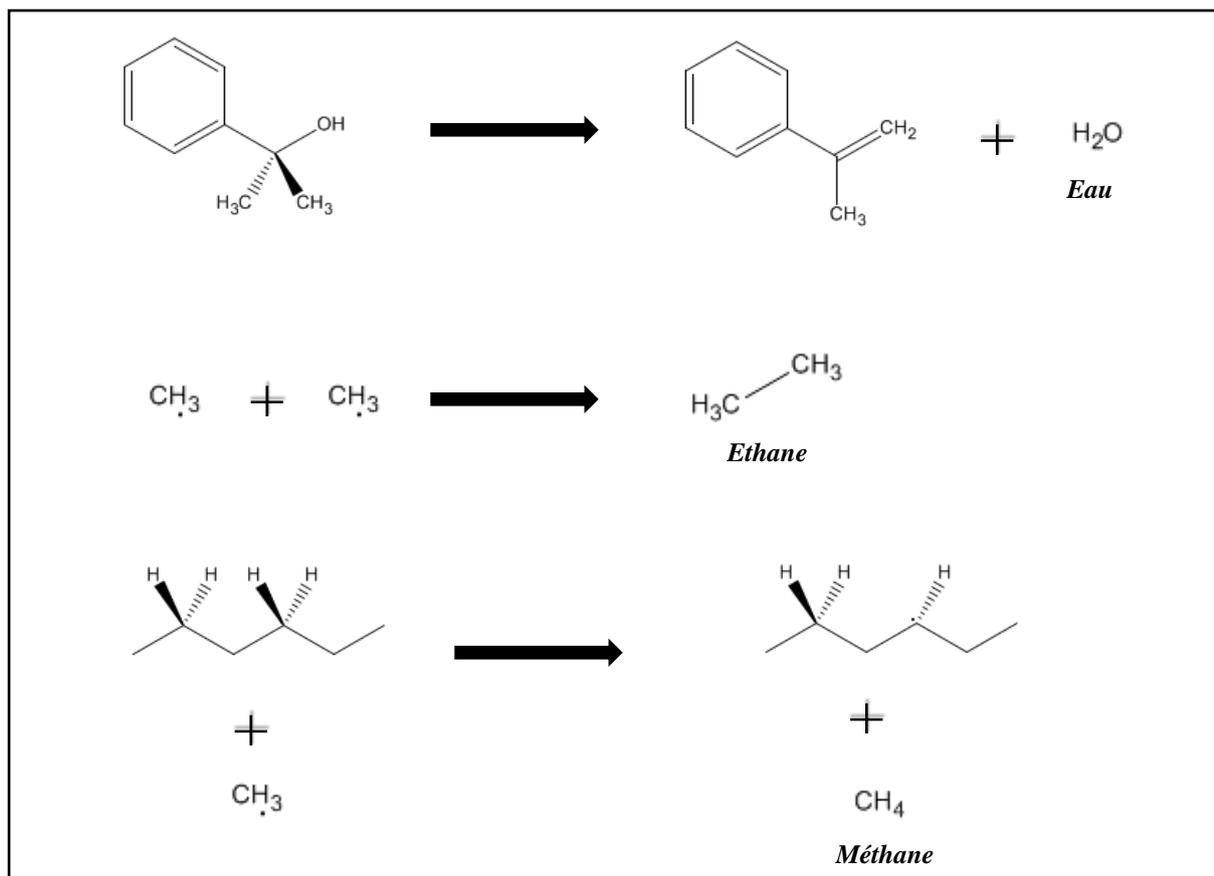
→ Les radicaux, après réarrangement intramoléculaire, conduisent à la formation de l'acétophénone (*figure 10*) :



*Figure 10: Schéma de la formation de l'acétophénone.*

→ Le réarrangement intramoléculaire de l'alcool cumylique permet la formation d'eau. Les réactions entre les radicaux méthyles sont responsables de l'apparition de méthane et d'éthane (*figure 11*).

## Chapitre I



**Figure 11:** Schémas de la formation d'eau, d'éthane et de méthane.

Ces molécules (éthane et méthane) peuvent jouer un rôle important sur les propriétés du matériau et ont fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques [50-53]. L'éthane, le méthane, l'eau et l' $\alpha$ -méthyl-styrène sont des molécules volatiles et sont présents en très faible quantité dans le matériau au terme de la réaction de réticulation. Ce n'est en revanche pas le cas de l'acétophénone et l'alcool cumylique qui sont présents en quantité suffisante pour altérer les propriétés finales du PRC.

Les travaux de Wagner et al. et de Zang et al. [54-56] ont prouvé que certains produits de décomposition du DCP, notamment l'acétophénone, jouent un rôle d'inhibiteur d'arborescences d'eau et d'arborescences électriques. L'acétophénone augmente également la rigidité diélectrique du PE réticulé [57-59]. Ceux de Naoshi et al. montrent que l'alcool cumylique permet de piéger les charges au sein de l'isolant [52]. Il est donc très important de prendre en compte tous ces produits de dégradation du DCP pour mieux comprendre les propriétés diélectriques de l'isolant et son comportement face au vieillissement électrique.

Malgré la présence de ces sous-produits, la réticulation au peroxyde reste la méthode la plus répandue car elle permet d'obtenir les meilleurs taux de réticulation. De plus, cette méthode est particulièrement bien adaptée pour la fabrication de pièces extrudées puisque le DCP est

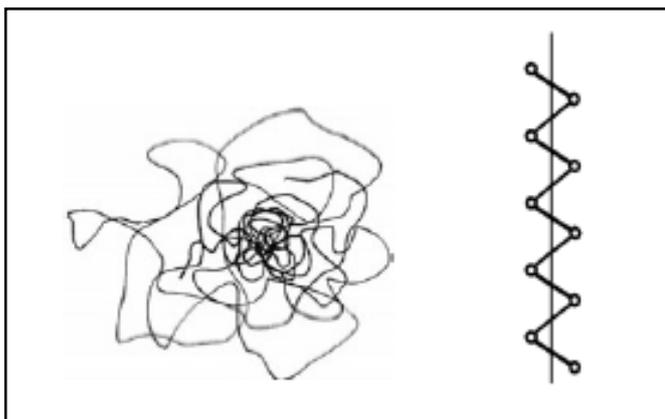
directement ajouté pendant l'étape d'extrusion.

Pour mieux comprendre les propriétés physico-chimiques et diélectriques du PE, l'étude de sa structure à différentes échelles est également primordiale et fait donc l'objet du prochain paragraphe.

## **B.1.2. Microstructure du polyéthylène : un polymère semi-cristallin**

### **B.1.2.a. Les macromolécules**

Dans le cas du polyéthylène, les macromolécules peuvent adopter deux types de conformation : la pelote statistique avec absence d'ordre à grande distance ou, au contraire, les chaînes peuvent adopter une structure conformationnelle régulière et symétrique aussi appelée forme en « zig-zag plan » [60, 61] (*figure 12*). Ce sont ces deux états possibles qui confèrent au polyéthylène son caractère semi-cristallin.



***Figure 12: Pelote statistique (gauche) et conformation en « zigzag » (droite).***

### **B.1.2.b. Phase amorphe**

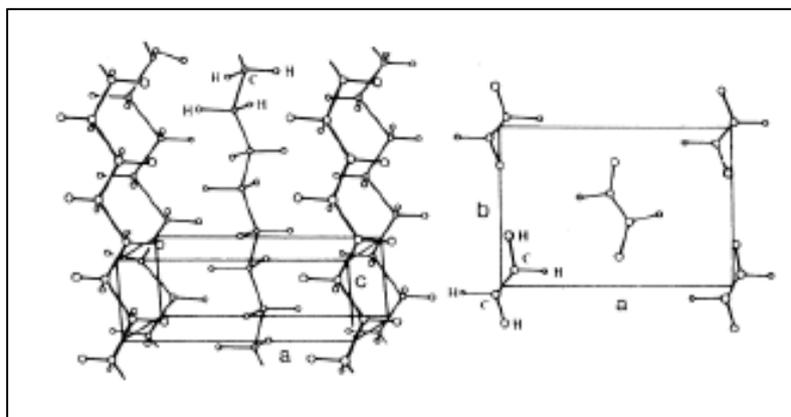
La phase amorphe du polyéthylène est une phase désordonnée, c'est-à-dire qu'il y a absence d'ordre structural de chaînes de polymère à grande distance. En diffraction des rayons X (DRX), cela se traduirait par l'absence de pics de diffraction [62]. A haute température, les macromolécules se trouvent sous forme de pelotes statistiques. Les molécules et atomes constitutifs de la chaîne macromoléculaire sont disposés de façon totalement aléatoire. Cela donne lieu à des enchevêtrements et confère des propriétés viscoélastiques au polymère [63]. Ces pelotes statistiques se figent à plus basse température : c'est la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

# Chapitre I

## ***B.1.2.c. Phase cristalline***

La cristallinité du polyéthylène est visible à trois échelles différentes :

- L'arrangement régulier et symétrique de chaînes macromoléculaires « zigzag », liées les unes par rapport aux autres par des liaisons de Van Der Waals, confère au polyéthylène une structure cristalline particulière [63]. Le professeur Bunn a montré en 1939 que la maille cristalline la plus couramment rencontrée est la maille orthorhombique [64] avec pour motif d'éthylène (**figure 13**). Il a aussi déterminé les paramètres de cette maille :  $a= 7.40 \text{ \AA}$ ,  $b= 4.93 \text{ \AA}$  et  $c= 2.534 \text{ \AA}$ .



***Figure 13: Représentation de la maille cristalline du PE [64].***

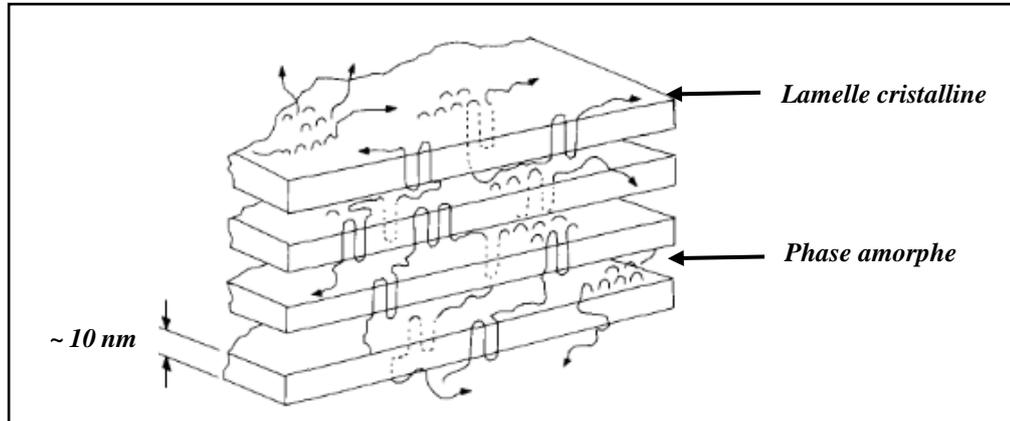
- En 1957, une étude expérimentale a permis de mettre en évidence l'existence de monocristaux dans les polymères [62]. Ces monocristaux peuvent être isolés et étudiés au même titre que les cristaux métalliques appelés grains. Les mailles cristallines décrites précédemment se regroupent donc pour former des structures de plus grande taille appelées lamelles cristallines. Dans les polymères semi-cristallins, c'est la cristallisation à partir de l'état fondu qui permet l'apparition de ces lamelles cristallines.

Dans le polyéthylène, les lamelles cristallines font environ 10 nm d'épaisseur [16, 62, 63]. La faible épaisseur des lamelles cristallines et la taille des macromolécules, de l'ordre du micromètre, a permis de mettre en évidence le fait que les macromolécules sont repliées sur elles-mêmes en « accordéon » pour former ces lamelles cristallines [62, 63]. Il peut y avoir plusieurs macromolécules dans une seule lamelle et une macromolécule peut entrer dans la constitution de plusieurs lamelles.

Contrairement aux monocristaux, les lamelles cristallines du PE et des polymères semi-cristallins en général ne peuvent pas être isolées car elles coexistent avec la phase amorphe. Ainsi, il a été admis que dans les polymères semi-cristallins, on trouve

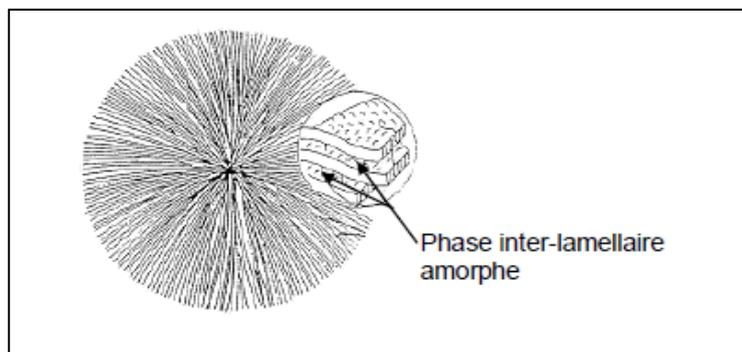
## Chapitre I

une succession de couches amorphes et de lamelles cristallines (*figure 14*). Ces deux différentes phases sont connectées entre elles par des molécules de liaisons qui sont des fragments de molécules [16, 62, 63].



*Figure 14: Représentation des lamelles cristallines du PE [62-63].*

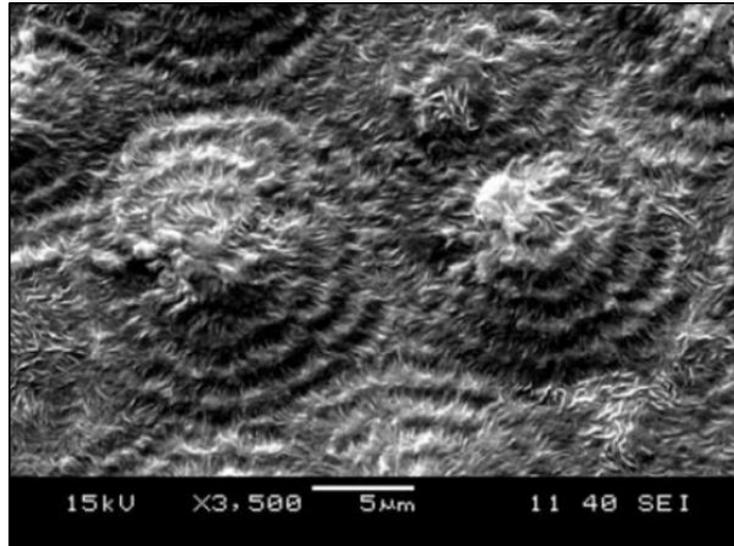
- Enfin, à plus grande échelle, les lamelles cristallines peuvent s'organiser en superstructures appelées sphérolites. Il s'agit d'un arrangement polycristallin qui est constitué de lamelles cristallines radiales séparées par la phase amorphe et qui croissent à partir d'un centre (point de nucléation) pour occuper tout l'espace libre (*figure 15*). Ces sphérolites, de forme plus ou moins sphérique, ont des tailles comprises entre 1 micromètre et un millimètre [61-63].



*Figure 15: Représentation d'une structure sphérolite du PE [61-63].*

## Chapitre I

Les sphérolites possèdent des propriétés optiques particulières, ce qui permet de les observer au microscope optique en lumière polarisée (*figure 16*) [65].



*Figure 16: Observation de sphérolites du PE au MEB [65].*

Que le polyéthylène soit réticulé ou non, la morphologie à ces différentes échelles reste identique. On retrouvera donc la structure lamellaire avec succession de couches amorphes et cristallines. Cependant, les sphérolites font l'objet de nombreuses controverses et ne seraient à priori pas toujours présentes. La présence ou non de ces sphérolites dépend beaucoup des conditions de cristallisation. De plus, la longueur des chaînes macromoléculaires du PE-BD et ses nombreuses ramifications réduiraient, voire supprimeraient ces superstructures [16, 20].

L'étude de la structure du polyéthylène est un enjeu important pour bien comprendre l'ensemble des propriétés qui en résultent. Cela permettra également d'identifier plus facilement les mécanismes de vieillissement thermique et électrique que subira le matériau au cours de notre étude.

### **B.2. Les propriétés des différents grades du polyéthylène**

#### **B.2.1. Propriétés physico-chimiques et mécaniques**

Les nombreux grades du PE ne possèdent pas les mêmes caractéristiques physico-chimiques, thermiques et mécaniques. Les principales propriétés physico-chimiques des trois types de PE les plus courants (polyéthylène basse densité, haute densité et réticulé) sont regroupées dans *le tableau 1* [10, 11, 14, 66]:

## Chapitre I

*Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de trois grades de PE*

	<i>PEhd</i>	<i>PEbd</i>	<i>PRC</i>
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,94 à 0,965	0,915 à 0,935	~ 0.92
<b>Température de fusion</b>	entre 125 et 135°C	entre 105 et 115°C	entre 100 et 107°C
<b>Température de transition vitreuse</b>	< -100°C	< -100°C	< -100°C
<b>Température de ramollissement</b>	105 à 115°C	105 à 115°C	127°C
<b>Résistance aux températures de court-circuit</b>	150°C	150°C	250°C
<b>Température de dégradation</b>	335 à 450°C	335 à 450°C	450 à 500°C
<b>Taux de cristallinité</b>	entre 65 et 80%	entre 35 et 50%	entre 30 et 40%
<b>Température max d'utilisation</b>	70°C	70°C	90°C

Le PRC est thermiquement plus résistant puisqu'il peut supporter une température de fonctionnement de 90°C et une température de court-circuit de 250°C pendant quelques secondes. Ceci en fait donc un matériau de choix en tant qu'isolant dans l'industrie des câbles de transport et distribution d'électricité.

Les propriétés mécaniques du PE dépendent en particulier de sa cristallinité et de sa masse moléculaire. **Le tableau 2** ci-dessous recense les principales propriétés mécaniques du PE et du PRC.

*Tableau 2 : Propriétés mécaniques de différents grades du PE*

	<i>PE-HD</i>	<i>PE-BD</i>	<i>PRC</i>
<b>Module d'Young (MPa)</b>	800 à 2140	110 à 560	<i>no litt. data</i>
<b>Contrainte à rupture (MPa)</b>	17 à 32	10 à 13	18
<b>Allongement à rupture à 50 mm/mn (%)</b>	400 à 1900	130 à 800	500
<b>Dureté Shore D</b>	60 à 69	43 à 57	<i>no litt. data</i>

# Chapitre I

Les propriétés mécaniques du PE sont très variables étant donné l'existence d'une large diversité de grades différents. Les propriétés mécaniques de l'isolant des câbles font partie des critères de sélection et d'évaluation de la qualité globale du câble. Il semble donc primordial d'étudier l'évolution éventuelle de ces paramètres en fonction des contraintes appliquées au cours du vieillissement.

## **B.2.2. Propriétés électriques**

Le polyéthylène est un matériau qui possède des propriétés diélectriques remarquables. La notion de diélectrique est liée à la capacité d'un matériau à contenir ou véhiculer un champ électrique. Pour que ce champ soit le plus élevé possible sans dissipation, il faut aussi que le matériau soit isolant du point de vue électrique. Les isolants peuvent être définis comme des corps qui ont une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisés afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents. Généralement, les mots « isolant » et « diélectrique » sont considérés comme synonymes ; cependant, le terme diélectrique, réservé aux corps polarisables, est plus général que celui d'isolant.

### **B.2.2.a. Les matériaux diélectriques**

Un matériau diélectrique parfait ne conduit pas le courant. Dans la réalité, les diélectriques conduisent très peu lorsqu'ils sont soumis à une différence de potentiel. La densité de courant totale dans un diélectrique,  $J$  ( $A.m^{-2}$ ), s'écrit comme la somme de la conduction, de la diffusion et du déplacement [67] :

$$J = \underbrace{\eta e \mu E}_{\text{Conduction}} - \underbrace{e D n \frac{dn}{dx}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\epsilon_r \epsilon_0 \frac{dE}{dt}}_{\text{Déplacement (polarisation)}}$$

$\sigma$  la conductivité ( $\Omega^{-1}.m^{-1}$ )

$\eta$  la densité de transporteur de charge ( $m^{-3}$ )

$e$  charge d'un transporteur de charge (C)

$\mu$  mobilité, vitesse moyenne par unité de champ ( $m.s^{-1} / V.m^{-1}$ )

$E$  le champ électrique ( $V.m^{-1}$ )

# Chapitre I

$\varepsilon_r$  et  $\varepsilon_0$  les permittivités relative du diélectrique et du vide respectivement

$x$  le déplacement

Dans les matériaux solides, la diffusion est par définition difficile et négligeable. Concernant le déplacement (la polarisation), celui-ci est négligeable pour les isolants apolaires comme le PRC. Ainsi, pour des champs électriques faibles ( $E < 1\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ ), la densité de courant  $J$  obéit à la loi d'Ohm et ne dépend que de la conduction :

$$J(\sigma) = \sigma E = \eta e \mu E$$

Pour que la conduction puisse avoir lieu dans un matériau, il faut la présence de porteurs de charges et un moyen de les mettre en mouvement.

## i. Les porteurs de charges

Dans un isolant, les porteurs de charges peuvent être de deux natures différentes :

- Les charges intrinsèques : il s'agit la plupart du temps d'impuretés présentes dans le diélectrique après sa mise en œuvre. Ces impuretés peuvent être ioniques ou susceptibles d'agir en tant que pièges à charges lorsque le diélectrique est soumis à un champ électrique. Par exemple, dans le PRC réticulé au DCP, on retrouve [67]:

→ Des particules métalliques qui peuvent provenir de l'âme métallique ou des extrudeuses. Il est notamment possible de retrouver de très faibles quantités de titane, zinc, cuivre ou aluminium dans les couches isolantes et semi-conductrices d'un câble.

→ Les sous-produits de réticulation identifiés précédemment : acétophénone, alcool cumylique et  $\alpha$ -méthyl-styrène.

→ Les stabilisants présents dans la formulation de l'isolant. Il s'agit en grande majorité d'antioxydants phénoliques et phosphorés (et donc polaires).

→ Les défauts structuraux présents sur les macromolécules de PE et formés après la mise en œuvre du matériau ou suite au vieillissement du polymère (liaisons C=C, C-O et C=O).

- Les charges extrinsèques (provenant des contacts) : à partir d'une certaine valeur seuil du champ à l'électrode (typiquement  $E > 1\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ ), des transferts de charge peuvent se produire entre les électrodes conductrices et le matériau diélectrique. Lorsque le niveau de

## Chapitre I

Fermi du métal est atteint, des homocharges (charges de même signe que l'électrode) sont directement injectées dans l'isolant. Plus le champ électrique est élevé, plus l'injection de ces charges est importante. Si les charges sont piégées au voisinage de l'électrode, le champ électrique à cet endroit diminue. On dénombre deux mécanismes d'injection principaux dans les polymères isolants [67]:

- Mécanisme d'injection de type Schottky : l'énergie nécessaire à l'injection de charges dans l'isolant est acquise thermiquement, avec un abaissement de la barrière de potentiel à l'interface sous l'effet du champ électrique ;
- Mécanisme d'injection Fowler-Nordheim (aussi appelé « effet tunnel ») : observé pour des champs très forts (typiquement  $E > 100 \text{ kV.mm}^{-1}$ ), il dépend essentiellement du champ électrique appliqué (« loi d'émission froide »).

La littérature scientifique concernant ces mécanismes est très vaste. **Le tableau 3** suivant résume les équations théoriques les concernant.

*Tableau 3: Expressions des densités des courants engendrés par l'injection de charges dans un matériau diélectrique*

<i>Mécanisme</i>	<i>Expression de la densité de courant</i>	<i>Tracé typique</i>
Effet Schottky	$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_s \sqrt{E}}{k_b T}\right)$ <p>Avec <math>A = \frac{4\pi q m k_b^2}{h^3}</math> et <math>\beta_s = \frac{1}{2} \left(\frac{q^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}\right)^{1/2}</math></p>	$\ln J = f(E^{1/2})$
Effet Fowler-Nordheim	$J = \alpha E^2 \exp\left(-\frac{\beta_s}{E}\right)$ <p>Avec <math>\alpha = \frac{q^3}{8\pi h \phi_0}</math> et <math>\beta = \frac{8\pi(2m)^{1/2} \phi_0^{3/2}}{3hq}</math></p>	$\ln (J/E^2) = f(1/E)$

*Avec T la température (K)*

*E le champ électrique (V/m)*

*A la constante de Richardson*

*$\beta_s$  la constante de Schottky*

*q la charge élémentaire égale à  $1,6.10^{-19} \text{ C}$*

## Chapitre I

---

$m$  la masse d'un électron égale à  $9,1.10^{-31}$  kg

$k_b$  la constante de Boltzmann égale à  $1,38.10^{-23}$  J/K

$\Phi_0$  la barrière énergétique d'injection en l'absence de champ électrique

$h$  la constante de Planck égale à  $6,62.10^{-34}$  J.s

$\epsilon_r$  la permittivité relative du diélectrique

$\epsilon_0$  la permittivité du vide égale à  $8,85.10^{-12}$  F/m

### ii. Le transport des charges

Précédemment, nous avons décrit les origines de deux types de charges dans un diélectrique : les charges intrinsèques et les charges extrinsèques. En revanche, pour qu'un phénomène de conduction ait lieu dans un isolant, il faut que ces charges puissent être mises en mouvement :

- Dans un diélectrique, les porteurs de charge peuvent être piégés dans des sites neutres ou chargés. Plus l'énergie (ou la profondeur) du piège est élevée, plus la mobilité ( $\mu$ ) des charges concernées sera faible.
- De plus, la mobilité des charges et l'énergie des pièges dépendent fortement de la température.
- Enfin, l'accumulation de charges (négatives ou positives) peut donner naissance à des charges d'espaces dans certaines régions du diélectrique.

Selon la nature des charges, on retrouve deux types de conduction [67]:

→ Conduction ionique, à savoir transport d'ions contrôlé par les pièges neutres.

→ Conduction électronique avec le déplacement d'électrons dans le polymère. Deux mécanismes peuvent expliquer la conduction électronique :

- L'effet Pool-Frenkel : dépiégeage d'une charge sous l'effet de la température et/ou du champ électrique.
- Transport par « sauts » lorsque la densité de piège est élevée : les charges piégées transitent de piège en piège à travers le matériau. L'injection et le piégeage peuvent donner naissance à des courants limités par charge d'espace (Space Charge Limited Current » - SCLC).

Une fois des plus, les publications décrivant ces mécanismes sont très nombreuses. **Le tableau 4** suivant présente les équations théoriques correspondantes à ces différents mécanismes.

## Chapitre I

*Tableau 4: Expressions des densités des courants engendrés par les divers mécanismes de transport de charges dans un matériau diélectrique.*

<i>Mécanisme</i>	<i>Equation</i>	<i>Tracé typique</i>
Conduction ionique	$J = J_0 \exp\left(\frac{q\lambda E}{2k_b T}\right)$	$\ln J = f(E)$
Effet Poole-Frenkel	$J = J_0 \exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_{PF}\sqrt{E}}{k_b T}\right)$ <i>Avec</i> $\beta_{PF} = 2\beta_s = \left(\frac{q^3}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{1/2}$	$\ln J = f(E^{1/2})$
Effet « SCLC »	$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \phi \mu \frac{V^2}{e^3}$	$J = f(V/e)$

*Avec  $\phi$  le coefficient de piégeage*

*$\mu$  la mobilité des charges*

*et  $\lambda$  la distance de saut*

Ainsi, l'existence de ces porteurs de charges dans le PRC et la possibilité de les mettre en mouvement amènent à définir plusieurs paramètres électriques qui caractérisent l'efficacité d'un matériau isolant.

### *iii. La résistivité*

Les isolants doivent avoir une résistivité très élevée pour être efficaces. Dans le cas d'une couche isolante plane, la résistivité transversale se définit comme suit : [68, 69]

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

*$\rho$  ( $\Omega.m$ ) correspond à la résistivité transversale*

*$R$  ( $\Omega$ ) est la résistance d'un polymère*

*de section  $S$  ( $m^2$ )*

*et d'épaisseur  $e$  ( $m$ )*

# Chapitre I

## iv. La Conductivité

Si le champ électrique appliqué à l'isolant ne dépasse pas quelques kV/mm, la résistivité (ou la conductivité) peut être considérée comme invariante par rapport au champ électrique, comme pour le cas des métaux. On parle alors de conduction « ohmique ». Dans ce cas, la variation de la résistivité  $\rho$  avec la température peut être approximée par une loi de type Arrhenius [68, 69] :

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \rho_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

$\rho_{\infty}$  ( $\Omega.cm$ ) la résistivité limite à température infinie

$E_a$  ( $J.mol^{-1}$ ) l'énergie d'activation

$T$  ( $K$ ) la température thermodynamique

$R$  ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ) la constante des gaz parfaits

En revanche, lorsque le champ électrique appliqué au polymère dépasse quelques kV/mm, des phénomènes fortement non linéaires liés à l'émission électronique aux électrodes (injection Schottky décrit précédemment) et au piégeage/dépiégeage de charges dans le volume de l'isolant (effet Poole-Frenkel et/ou « SCLC ») font que la conductivité varie fortement avec le champ électrique. On parle alors de conduction « non ohmique ». Cette conductivité dépend de plusieurs paramètres comme la température, l'humidité ou encore la présence d'additifs et impuretés.

## v. La Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique (ou le champ de claquage) d'un isolant est définie comme la valeur la plus élevée du champ électrique qu'il est possible d'appliquer sans qu'il perde ses propriétés isolantes (en pratique, sans augmentation significative de sa conductivité). La valeur de la tension correspondant à la rigidité diélectrique s'appelle tension de claquage. Dans le cas d'une feuille isolante plane placée entre deux électrodes, on peut écrire : [68, 69]

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

$E$  ( $V.m^{-1}$ ) la rigidité électrique

$U$  ( $V$ ) la tension à partir de laquelle l'isolant devient conducteur

$e$  ( $m$ ) la distance entre les deux électrodes

## Chapitre I

Il est à noter que la valeur de la rigidité diélectrique diminue lorsque l'épaisseur augmente. Ainsi, si pour des épaisseurs de quelques microns il est possible d'atteindre dans les polymères des champs de claquage de plusieurs centaines de kV/mm, ces valeurs dépassent rarement la centaine de kV/mm si l'épaisseur dépasse le mm. Les principales caractéristiques électriques du polyéthylène sont résumées dans **le tableau 5** ci-dessous [68, 70, 66, 69] :

*Tableau 5: Propriétés diélectriques des PE-BD, PE-HD et PRC.*

	<b>PE-BD</b>	<b>PE-HD</b>	<b>PRC</b>
<b><i>tan δ (50-100 Hz)</i></b>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
<b><i>Permittivité relative</i></b>	2,3	2,2 à 3,5	2,3
<b><i>Rigidité diélectrique (MV.m<sup>-1</sup>)</i></b>	20 à 160	20 à 160	20 à 160
<b><i>Résistivité transversale (Ohm.cm)</i></b>	10 <sup>15</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>17</sup> à 10 <sup>19</sup>

Le polyéthylène réticulé (PRC) est plus performant en termes de propriétés diélectriques que les PE-BD et PE-HD. De plus, il est nettement plus performant que d'autres isolants utilisés dans les câbles comme le PVC qui possède à la fois des propriétés diélectriques et une résistance au vieillissement moindre (tan δ de 0,1) [66].

### ***B.2.2.b. La polarisation***

La polarisation d'un diélectrique consiste en l'apparition ou l'orientation privilégiée de moments dipolaires au niveau des atomes et des molécules et dépend de la structure et des propriétés moléculaires du matériau. Il est à noter que le terme « polarisation » désigne à la fois le processus physique par lequel le matériau se polarise et un vecteur dont le module équivaut à la densité de moments dipolaires concernés par ce processus. Par définition [68, 69], le vecteur  $\vec{P}$  désigne la polarisation d'un matériau soumis à un champ  $\vec{E}$  et s'écrit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

*Avec  $\chi$  la susceptibilité diélectrique du matériau*

*Et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide égale à  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$*

## Chapitre I

- La susceptibilité peut également s'écrire :

$$\chi = \epsilon_r - 1$$

*Avec  $\epsilon_r$  la permittivité relative.*

- Les diélectriques n'étant pas parfaits, le phénomène de polarisation provoque des dégagements de chaleur dans le matériau. Lorsqu'on applique au matériau un champ électrique sinusoïdal, cette dissipation de chaleur (« pertes diélectriques ») peut être modélisée en définissant une permittivité relative complexe  $\epsilon_r$ :

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$$

La partie réelle  $\epsilon_r'$  représente la permittivité relative en courant alternatif et dépend de la température et de la fréquence. Pour les isolants performants comme le PE, cette valeur doit être faible (comprise entre 2 et 3) et relativement constante avec la fréquence et la température. La partie imaginaire  $\epsilon_r''$  traduit l'énergie absorbée par le matériau lors de la polarisation. Ainsi, la puissance volumique ( $\text{W.m}^{-3}$ ) absorbée par le matériau lors de l'application d'un champ électrique sinusoïdal de pulsation  $\omega=2\pi f$  et de valeur efficace  $E$  s'écrit :

$$P_v = K E^2 f \epsilon_r''$$

*Avec  $E$  la valeur du champ électrique ( $\text{V.m}^{-1}$ )*

*$f$  la fréquence (Hz)*

*et  $K$  une constante égale à  $2\pi\epsilon_0$*

L'indice de perte  $\epsilon_r''$  d'un isolant doit être le plus faible possible si l'on souhaite éviter les pertes d'énergie et donc l'échauffement du matériau. Par ailleurs, si l'échauffement est trop important, cela peut entraîner son claquage : l'isolant devient alors conducteur ce qui signifie la fin de vie de celui-ci.

- On peut également traduire la puissance dissipée dans le diélectrique à travers le facteur de perte  $\tan \delta$ , qui équivaut au rapport des permittivités imaginaire et réelle :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Pour une température et une fréquence données, cette valeur doit donc être la plus faible possible. Les dissipations d'énergie dans un diélectrique sont induites par la polarisation et la

## Chapitre I

conduction du matériau. Nous allons donc maintenant définir les différents types de polarisations qui peuvent se produire au sein du matériau.

La valeur de la permittivité relative  $\epsilon_r'$  dépend de la faculté du matériau à se polariser lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Lorsqu'il est exposé à ce champ électrique, des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques apparaissent. Il existe quatre types de polarisation qui, de par leurs mécanismes de relaxation, induisent les dissipations d'énergie [68, 69] :

- La polarisation électronique est une polarisation qui peut apparaître à des fréquences très élevées ( $10^{15}$  Hz). Il s'agit d'une déformation des nuages électroniques des atomes lorsqu'un champ électrique  $E$  est appliqué. Ce champ donne ainsi naissance à un dipôle induit. Pour des polymères apolaires comme le polyéthylène, la permittivité  $\epsilon_e$  résultante de cette polarisation est à peu près égale au carré de l'indice de réfraction  $n$  du matériau :

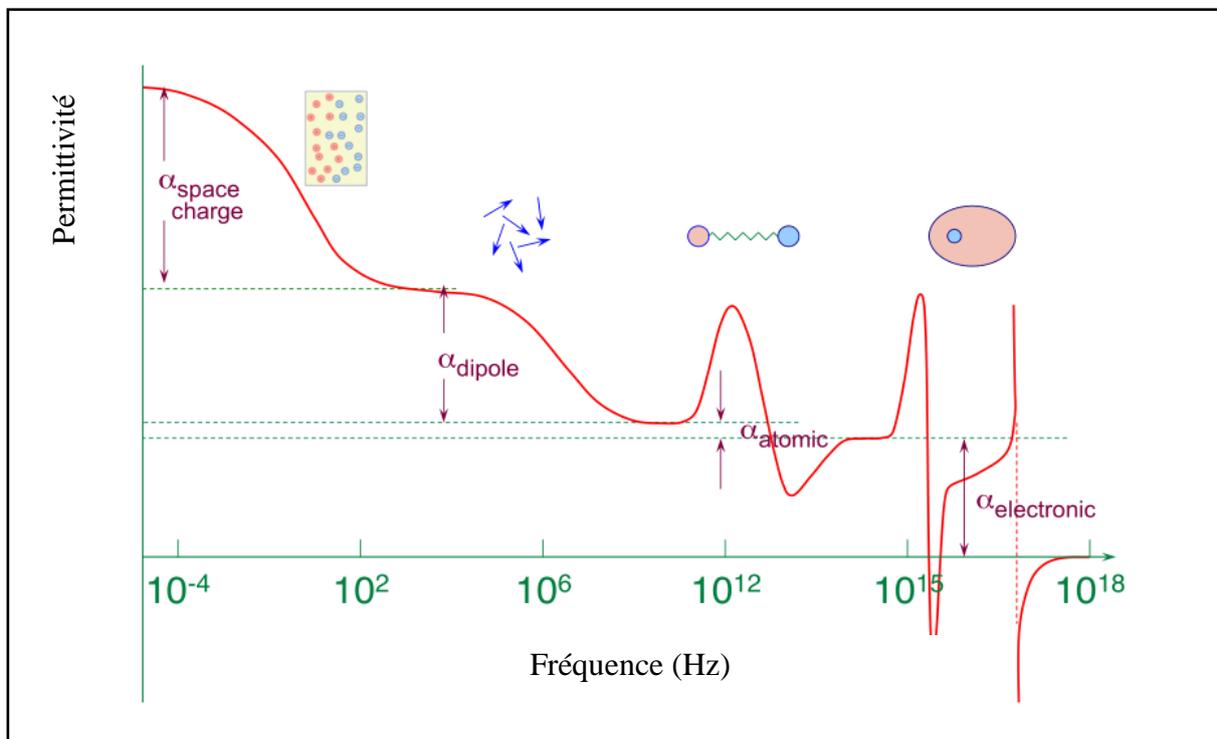
$$\epsilon_e = n^2$$

- La polarisation atomique est un phénomène causé par la différence d'électronégativité des atomes constitutifs d'une liaison chimique. En effet, les électrons d'une liaison covalente vont se déplacer préférentiellement vers l'atome le plus électronégatif et ainsi créer un moment dipolaire. Si la molécule est parfaitement symétrique, elle ne possède pas de moment dipolaire permanent car la résultante de tous les moments dipolaires de ses liaisons est nulle. Cependant, après application d'un champ électrique de fréquence inférieure à  $10^{12}$  Hz, on observe le déplacement des atomes les uns par rapport aux autres, ce qui donne naissance à un moment dipolaire induit et donc à une polarisation dite atomique. Cette polarisation est 10 à 20 fois plus faible que la polarisation électronique [68, 69].
- La polarisation d'orientation ou de Debye dépend fortement de la structure du polymère. Pour observer ce phénomène, la molécule doit posséder un moment dipolaire permanent, c'est-à-dire qu'elle soit polaire à cause d'une dissymétrie structurale. C'est le cas par exemple du PVC (polychlorure de vinyle). Le PE est, de par sa structure symétrique, apolaire et ne possède pas de moment dipolaire permanent. En revanche, au cours du temps, un phénomène de vieillissement peut faire apparaître des groupements polaires, comme les fonctions carbonyle, en quantité plus ou moins importantes et des moments dipolaires permanents peuvent donc apparaître. On comprend maintenant pourquoi il est important d'étudier les phénomènes de vieillissement oxydatif et leurs conséquences sur les propriétés diélectriques de l'isolant.

## Chapitre I

- Enfin, la polarisation interfaciale ou de charges d'espace apparaît lorsque des charges s'accumulent à la surface des différentes phases d'un matériau. C'est un phénomène qui a donc lieu dans les matériaux hétérogènes, c'est-à-dire des matériaux constitués de différentes phases qui possèdent des permittivités et des conductivités très différentes. C'est par exemple le cas lorsque du noir de carbone (conducteur) est mélangé dans une matrice PE (isolant) afin de former un semi-conducteur. Cette polarisation, également induite par un champ électrique, a lieu aux basses fréquences ( $10^{-1}$  Hz).

Finalement, tous ces mécanismes de polarisation contribuent à une valeur de la permittivité et du facteur de perte. Sur **la figure 17** sont représentés la variation de la permittivité en fonction de la fréquence, avec les différents modes de polarisation associés [71].



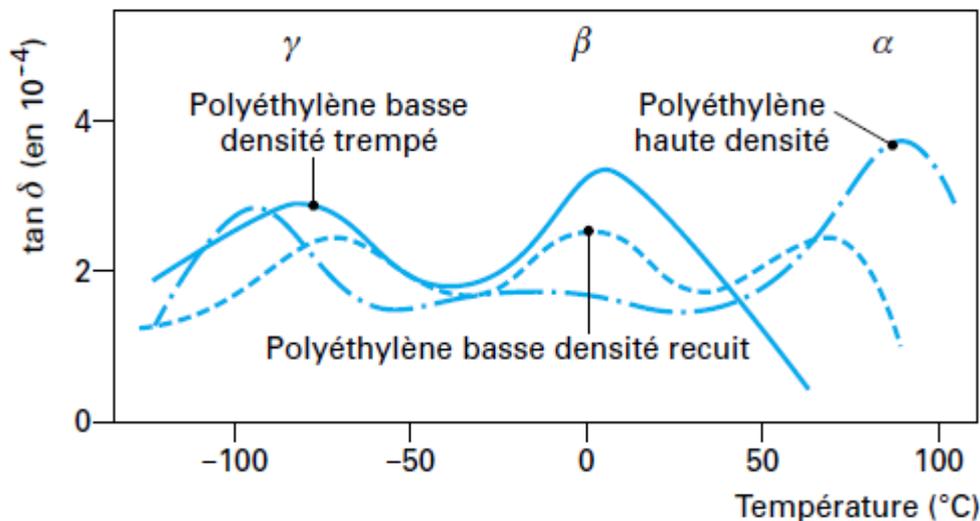
**Figure 17:** Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence [71].

Il est important de noter que les propriétés diélectriques comme la permittivité relative et le facteur de perte diélectrique sont des paramètres qui dépendent beaucoup de la température et de la fréquence. Pour une fréquence donnée, le spectre du facteur de perte présente ainsi des pics appelés « pics de relaxation diélectrique ». Ces « pics » apparaissent à des fréquences à partir desquelles les différentes espèces dipolaires ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique, et sont ainsi accompagnés d'une baisse de la permittivité. Selon le type de dipôle concerné et donc selon la structure du matériau, ils sont dus à des mouvements de

## Chapitre I

rotation, vibration, translation ou autres, des segments de la chaîne principale ou des chaînes latérales. Dans le cas du polyéthylène, la variation du facteur de perte avec la température à une fréquence de 10 kHz est illustrée dans la *figure 18* [68], où :

- Le pic  $\alpha$  est attribué aux mouvements de la chaîne, où plutôt de glissement des macromolécules par un mécanisme de cisaillement dans la phase cristalline.
- Le pic  $\beta$  semble correspondre aux mouvements de chaînes de la phase amorphe ou aux interfaces des deux phases (amorphes/cristallines).
- Le pic  $\gamma$  est associé à des mouvements de rotation de groupements chimiques à faible poids moléculaire de la phase amorphe comme les groupements méthyles ( $\text{CH}_2$ ). Ce pic est caractéristique de la température de transition vitreuse.



*Figure 18: Spectre diélectrique de différents polyéthylènes à 10kHz [68].*

Il est souvent possible de faire un parallèle entre le comportement diélectrique et le comportement mécanique du polymère, les mécanismes de mouvements moléculaires associés aux différents pics étant proches.

Toutes ces propriétés définissent l'efficacité d'un isolant lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Cependant, comme tout matériau, cet isolant vieillit lors de son utilisation et ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et électriques vont être altérées. Nous allons maintenant décrire les phénomènes de vieillissement que peut subir un polymère de manière générale.

### **C. Le vieillissement du polyéthylène**

Le vieillissement est un phénomène qui conduit à l'altération lente et irréversible des propriétés physico-chimiques d'un matériau. Il peut être dû à l'instabilité propre du matériau et/ou aux effets nocifs de l'environnement dans lequel il se trouve [72]. Tout matériau vieillit avec le temps, plus ou moins rapidement selon sa structure, les conditions d'utilisation et l'environnement extérieur. Les industriels ont tout intérêt à prendre en compte ces phénomènes de vieillissement dans l'évaluation de la durée de vie de leurs produits. La fin de vie est atteinte lorsque, après altération des propriétés du matériau, celui-ci ne peut plus assurer la fonction requise pour laquelle il a été créé. Cependant, afin de modéliser l'effet combiné de plusieurs facteurs d'environnement généralement synergétiques, cette évaluation se base très souvent sur des résultats empiriques.

L'étude du vieillissement des matériaux et la compréhension des différents mécanismes liés font l'objet de très nombreuses recherches scientifiques. Le matériau subissant au cours de son exploitation des contraintes de natures différentes, une approche multidisciplinaire est souhaitable pour appréhender les vieillissements thermique, électrique et mécanique qui opèrent simultanément.

La plupart du temps, les scientifiques classent le vieillissement des polymères en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Nous allons décrire plus en détail ces deux phénomènes qui sont susceptibles d'avoir lieu dans notre matériau d'étude.

#### **C.1. Généralités**

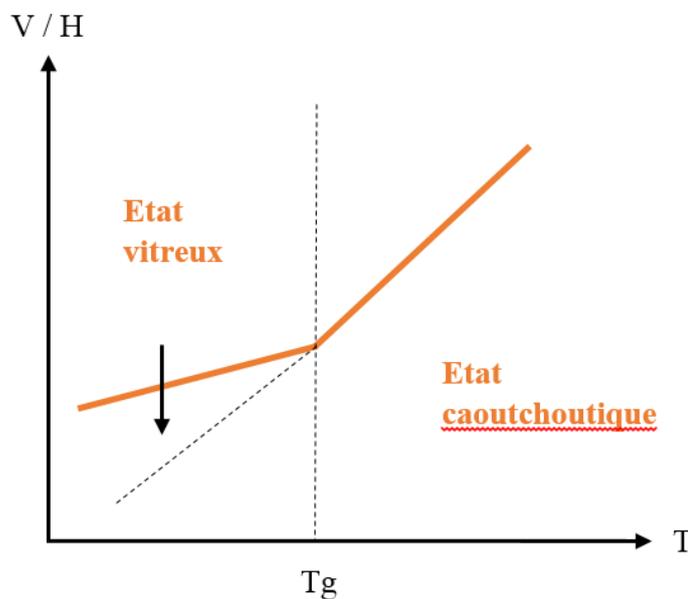
##### **C.1.1. Vieillissement physique**

Le vieillissement physique d'un polymère est un phénomène qui altère les propriétés du matériau sans aucune modification de la structure chimique [73]. On distingue deux types de vieillissement physique : le vieillissement physique avec et sans transfert de masse (phénomène de transport).

# Chapitre I

## C.1.1.a. Le vieillissement physique sans transfert de masse

Comme son nom l'indique, lors du vieillissement physique sans transfert de masse il n'y a aucun transfert de matière. Les deux principaux processus qui peuvent avoir lieu pendant ce type de vieillissement sont la relaxation de volume et la relaxation d'enthalpie. Ces phénomènes de relaxation sont dus à la présence de volume libre dans le réseau macromoléculaire lorsque le polymère est en dessous de sa température de transition vitreuse. En effet, lors du refroidissement d'un polymère, celui-ci se fige après avoir atteint la température de transition vitreuse avec un excès de volume et d'enthalpie. Cependant, il subsiste une mobilité « résiduelle » qui va permettre une relaxation de volume libre et le polymère va ainsi se rapprocher de son état d'équilibre. Ce phénomène est illustré par *la figure 19* [73].



**Figure 19:** Evolution du volume ou de l'enthalpie libre en fonction de la température.

Il est important de prendre ce vieillissement en compte puisqu'il va avoir des conséquences sur certaines propriétés physiques du matériau, notamment : diminution de la complaisance, diminution de la ductilité, augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement [73]. De plus, certaines chaînes ou fragments de chaîne qui se trouvaient dans la phase amorphe migrent vers la phase cristalline, se traduisant par une augmentation de la cristallinité. Ce phénomène se nomme « post-cristallisation » et se produit essentiellement entre la température de transition vitreuse et la température de fusion du semi-cristallin. Il existe d'autres processus de vieillissement physique sans transfert de masse, comme la relaxation d'orientation et les chocs thermiques [73].

## Chapitre I

---

### C.1.1.b. Le vieillissement physique avec transfert de masse

Le vieillissement physique avec transfert de masse correspond, la plupart du temps, à un transfert de petites molécules de l'environnement vers le matériau ou l'inverse.

#### i. L'absorption de solvant

L'exemple le plus marquant du transfert de molécules de l'environnement vers l'intérieur d'un matériau est l'absorption de solvant. Ce sont les paramètres de solubilité respectifs des polymères et des solvants qui vont avoir une grande importance ici. Dans les fiches techniques des polymères, les valeurs de solubilité de celui-ci dans différents solvants sont notées. L'interaction du solvant avec le polymère peut être de trois types :

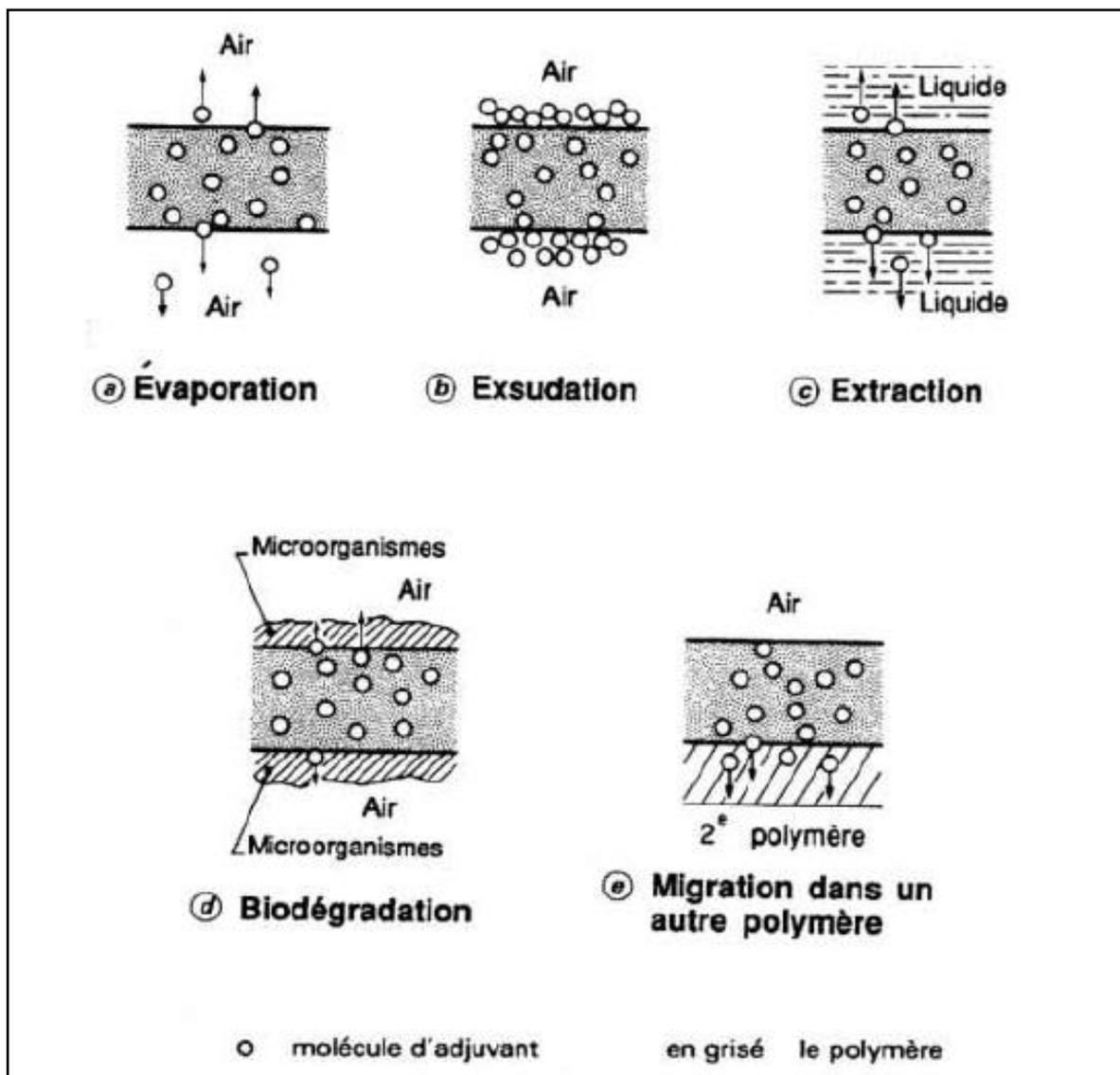
- Si le polymère est totalement insoluble, celui-ci gonfle de manière plus ou moins importante selon son affinité avec le solvant. La morphologie et le taux de réticulation vont fortement influencer le taux de gonflement.
- Le polymère peut aussi être totalement soluble. De manière générale, les polymères apolaires sont solubles ou gonflent de façon importante dans les solvants apolaires. A l'inverse, les polymères polaires sont solubles ou gonflent dans les solvants polaires [73]. Par exemple, le polyéthylène glycol est soluble dans l'eau et le polyéthylène est plutôt soluble dans les hydrocarbures aromatiques de types benzène et xylène.
- La structure tridimensionnelle de certains polymères ayant subi une réticulation les rend parfois partiellement solubles. C'est par exemple le cas du polyéthylène réticulé lorsqu'il est plongé dans du xylène chaud : la partie non réticulée du polyéthylène est soluble alors que la partie réticulée ne l'est pas.

Il est important de noter que la température a une grande influence sur les paramètres de solubilité. L'absorption de solvants est un facteur de vieillissement important car elle peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés et le comportement mécanique du matériau : gonflement, plastification, fissuration, etc. [72]. De plus, l'absorption d'eau peut entraîner des conséquences dévastatrices sur les propriétés diélectriques des matériaux isolants.

# Chapitre I

## *ii. Migration d'adjuvants*

A l'inverse, certaines molécules présentes initialement dans le matériau peuvent migrer vers l'environnement extérieur ou vers un autre matériau proche [73]. Les mécanismes de perte physique d'adjuvants sont multiples : évaporation, exsudation, extraction, biodégradation, migration (figure 20) :



**Figure 20:** Représentation des différents mécanismes de perte physique d'additifs dans un polymère [73].

Ces pertes physiques d'additifs selon ces différents mécanismes vont avoir des conséquences importantes sur les propriétés du matériau.

- L'exsudation conduit à un dépôt d'une couche microcristalline ou grasse sur la surface du matériau. Elle apparaît lorsque la concentration en additif est supérieure au seuil de solubilité dans un matériau donné. L'additif s'écoule alors dans le matériau et finit par cristalliser à la surface. L'exsudation est couramment observée lorsque l'additif a été

## Chapitre I

---

incorporé en trop grande quantité lors de l'élaboration du matériau ou lorsque le refroidissement après moulage a été trop rapide.

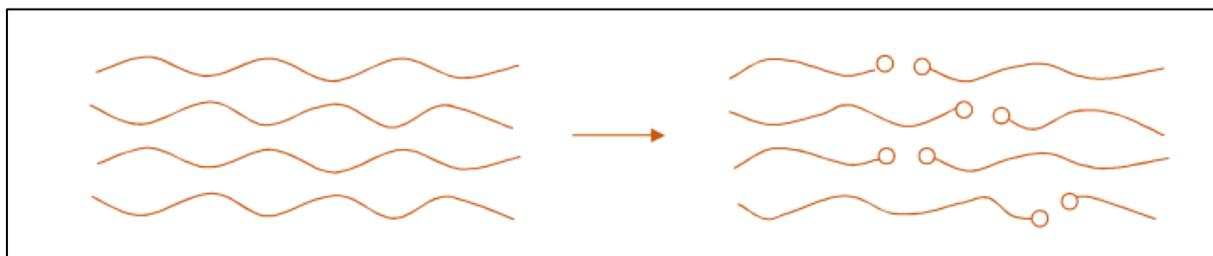
- L'extraction a lieu lorsque le matériau est mis en contact avec un milieu liquide qui joue le rôle de solvant. Dans ce cas, la solubilité de l'adjuvant et la nature du solvant vont jouer un rôle majeur. Par exemple, dans le cas du polyéthylène non réticulé, les solvants polaires comme le chloroforme ou le méthanol sont couramment utilisés pour extraire les antioxydants qui sont des molécules polaires. En revanche, la mobilité des antioxydants étant beaucoup plus faible après la réticulation du polyéthylène, le xylène chaud permet alors d'augmenter l'efficacité de l'extraction. L'extraction n'est pas toujours un phénomène désirable, notamment dans le secteur agroalimentaire. Certains additifs présents dans les emballages plastiques contenant des aliments peuvent migrer dans la nourriture.
- La biodégradation met en jeu les microorganismes de l'environnement avec notamment l'apparition de moisissures à la surface du matériau. Elle concerne principalement les matériaux en contact direct avec un environnement humide comme la gaine extérieure en PE ou PVC des câbles de transport et distribution d'énergie.
- L'évaporation est la conséquence de l'apparition d'un gradient de concentration dans l'épaisseur du polymère. Les molécules vont toujours migrer de la zone de concentration la plus élevée vers la zone de concentration la plus faible. Dans les polymères, cette diffusion des additifs se fait du cœur du matériau vers la surface. Les additifs se trouvant à la surface du matériau sont ensuite susceptibles de s'évaporer plus ou moins rapidement suivant les conditions d'utilisation, l'environnement extérieur et la nature du diffusant. Certains paramètres vont avoir une importance capitale, notamment la taille des molécules diffusantes : plus la masse molaire est grande, moins la molécule a la capacité de diffuser dans le matériau. A l'inverse, plus la concentration en additif est grande, plus la vitesse de diffusion et d'évaporation est importante.
- Enfin, lorsque plusieurs matériaux sont mis en contact, les additifs peuvent migrer d'un matériau à un autre. Par exemple, dans un câble, les additifs présents dans l'isolant pourraient migrer vers le semi-conducteur adjacent et vice-versa.

## C.1.2. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique est un processus qui modifie la structure chimique du polymère et/ou de ses additifs [74]. Les diverses catégories de vieillissement chimique sont classées selon leurs causes externes. On distingue ainsi le vieillissement thermochimique, photochimique, radiochimique, biochimique, sous contrainte mécanique ou en milieu réactif [75]. Les effets indésirables sont multiples : coupures de chaîne, réticulation, oxydation, dépolymérisation. Nous allons décrire plus en détail ces différents processus de vieillissement.

### C.1.2.a. Les coupures de chaîne

La coupure de chaîne peut être due à plusieurs phénomènes : thermolyse d'une liaison de la chaîne, hydrolyse d'un polycondensat, radiolyse, coupure  $\beta$  d'un radical alcoyle, oxydation, etc. Ces coupures sont dites statistiques car elles sont réparties de manière totalement aléatoire sur les chaînes macromoléculaires du polymère (*figure 21*). La coupure de chaîne statistique a des conséquences particulièrement désastreuses sur les propriétés mécaniques du polymère. La contrainte à rupture, l'allongement et la ductilité se retrouvent fortement diminuées et la propagation de fissure est facilitée [74]. Elle implique également la diminution de la masse moléculaire moyenne et de la température de transition vitreuse pour les polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation pour les polymères réticulés [76].



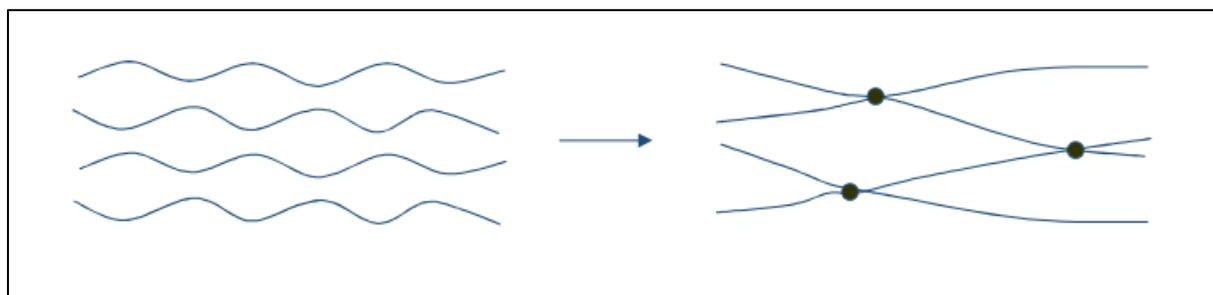
*Figure 21: Représentation schématique de la coupure de chaîne [76].*

A température plus élevée, il est possible d'aller jusqu'à la dépolymérisation du polymère. On observe l'élimination petit à petit des monomères constitutifs du polymère à partir d'un site préexistant instable, comme par exemple l'extrémité d'une chaîne [74]. En pratique, la dépolymérisation reste anecdotique et n'intervient qu'à des températures particulièrement élevées, loin des conditions réelles d'utilisation.

# Chapitre I

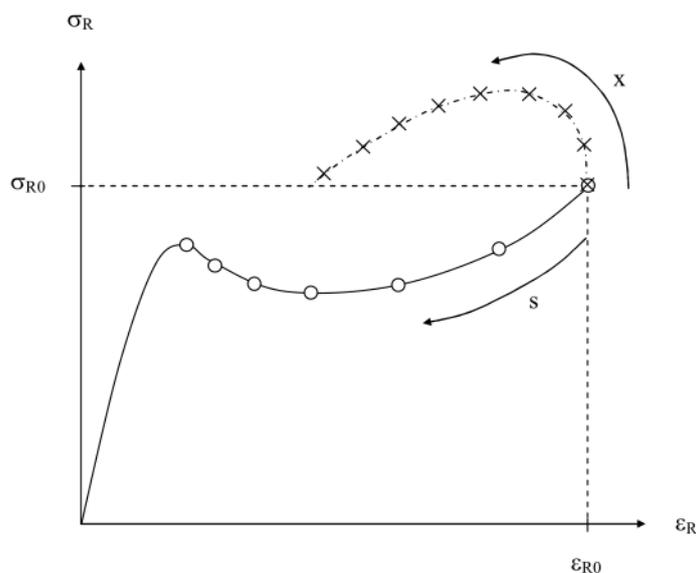
## C.1.2.b. La réticulation

Lors du vieillissement, un polymère peut parfois subir une réticulation. Ce phénomène, souvent en compétition avec les coupures de chaîne, provient de la formation de ponts covalents entre les chaînes du polymère (*figure 22*) [76]. Ces ponts peuvent être formés par voie radiochimique ou par des mécanismes d'oxydation avec la formation de ponts peroxydes. La masse moléculaire va augmenter dans le cas des polymères linéaires. Pour les polymères tridimensionnels, la densité de réticulation augmente et la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation consécutifs va diminuer [74].



**Figure 22:** Représentation schématique de la réticulation au sein d'un polymère linéaire [76].

Ce phénomène peut aussi être mis en évidence par des mesures de propriétés mécaniques comme la contrainte à rupture. Cette contrainte va augmenter pendant la post-réticulation avant de chuter brutalement lorsque les coupures de chaînes statistiques vont prédominer [76]. *La figure 23* illustre bien ce phénomène :



**Figure 23:** Représentation de la contrainte à rupture  $\sigma_R$  : augmentation s'il y a post-réticulation (x) et diminution s'il y a coupures de chaîne (s) [76].

## Chapitre I

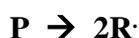
Classiquement, dans le cas du polyéthylène plus la température de vieillissement est faible, plus le phénomène de réticulation prédomine. A température plus élevée, l'oxydation du polyéthylène devient plus rapide et le processus de coupures de chaîne prédomine rapidement [77]. L'augmentation initiale du taux de réticulation va essentiellement dépendre des conditions de mise en œuvre du polymère : quantité résiduelle d'agents réticulant, température de réticulation, taux de réticulation avant vieillissement, etc.

Il existe des moyens simples pour identifier lequel de ces deux phénomènes prédomine à un moment du vieillissement : gonflement dans un solvant, calcul de la fraction de polymère soluble / insoluble, rhéologie, etc.

### **C.1.2.c. L'oxydation**

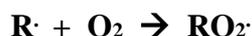
L'oxydation de la chaîne carbonée des polymères fera l'objet d'une attention particulière car elle a un impact très important sur les propriétés électriques, chimiques et mécaniques. Il existe un schéma général sur les mécanismes d'oxydation des polyoléfines [78, 79]. Ce schéma mécanistique d'oxydation est donc valable pour le polyéthylène.

- La réaction d'amorçage peut avoir lieu sous différentes conditions : thermique, photochimique, radiochimique ou par l'ajout d'agents chimiques oxydants. La rupture des liaisons covalentes les plus faibles va conduire à la naissance de radicaux alkyles ( $R^\bullet$ ):



L'amorçage a lieu principalement au niveau des irrégularités structurales, notamment des doubles liaisons résiduelles, ou sur des impuretés. Ces défauts et irrégularités sont thermolabiles et donc particulièrement sensibles à la température [75, 79].

- La propagation est une réaction radicalaire en chaîne. Les radicaux alkyles formés au cours de l'amorçage sont très réactifs et réagissent très rapidement avec l'oxygène selon le schéma suivant :



On a alors l'apparition de radicaux peroxy  $RO_2^\bullet$ , également particulièrement réactifs. Ceux-ci vont arracher un hydrogène de la chaîne macromoléculaire selon le schéma suivant :



L'arrachement de l'atome d'hydrogène se fera sur l'hydrogène le plus « labile », c'est-à-dire sur la liaison C-H qui possède l'énergie de dissociation la plus faible. Par exemple, dans le cas du polypropylène, l'arrachement se fera préférentiellement sur le carbone tertiaire plutôt

## Chapitre I

que sur les groupes méthylène et méthyle [74]. Des hydroperoxydes (ROOH) sont ainsi formés en plus de nouveaux radicaux alkyles. Les radicaux alkyles vont pouvoir réagir de nouveau avec l'oxygène et propager l'oxydation.

Les hydroperoxydes issus de la propagation sont très instables et vont se dissocier très facilement sous l'action de la chaleur ou de photons pour former eux-aussi des radicaux alkyles. Ceci est dû à la très faible énergie de dissociation des liaisons O-O qui est d'environ 150 kJ/mol. Ces radicaux alkyles vont pouvoir réagir de nouveau avec l'oxygène et générer une boucle d'oxydation. En effet, on voit que l'oxydation génère ses propres amorceurs : les hydroperoxydes.

Le mécanisme de dissociation de ces hydroperoxydes peut se présenter selon un schéma unimoléculaire ou bimoléculaire [80, 81] :



Les radicaux alcoxyles ( $\text{RO}^\circ$ ) et hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ) générés vont ensuite réagir rapidement selon différents mécanismes dit de « ramification » :



Ainsi, au terme de l'oxydation, on peut s'attendre à voir l'apparition de groupements polaires comme les cétones, esters, alcools, aldéhydes, acides carboxyliques et hydroperoxydes. F. Gugumus a publié de nombreux travaux concernant les mécanismes détaillés de formation de ces différentes fonctions chimiques dans les polyoléfines classiques comme le polyéthylène et le polypropylène [82-90, 81, 91, 92].

- Ensuite, la terminaison met en jeu :
  - la recombinaison de deux radicaux alkyles ( $\text{R}^\circ$ ) pour former un pont de réticulation selon le schéma suivant :



- ou la combinaison de deux radicaux peroxydes pour former des produits inactifs selon le schéma mécanistique suivant :



## Chapitre I

---



Plus récemment, des études ont montré que la terminaison bimoléculaire des radicaux peroxy mentionnée précédemment n'est pas totalement efficace. Un certain nombre de ces radicaux peuvent ne pas se rencontrer et s'échapper de la « cage » de réaction pour propager l'oxydation. Le schéma mécanistique complet s'écrit ainsi : [93, 94]

- Formation d'une cage :



- Couplage:



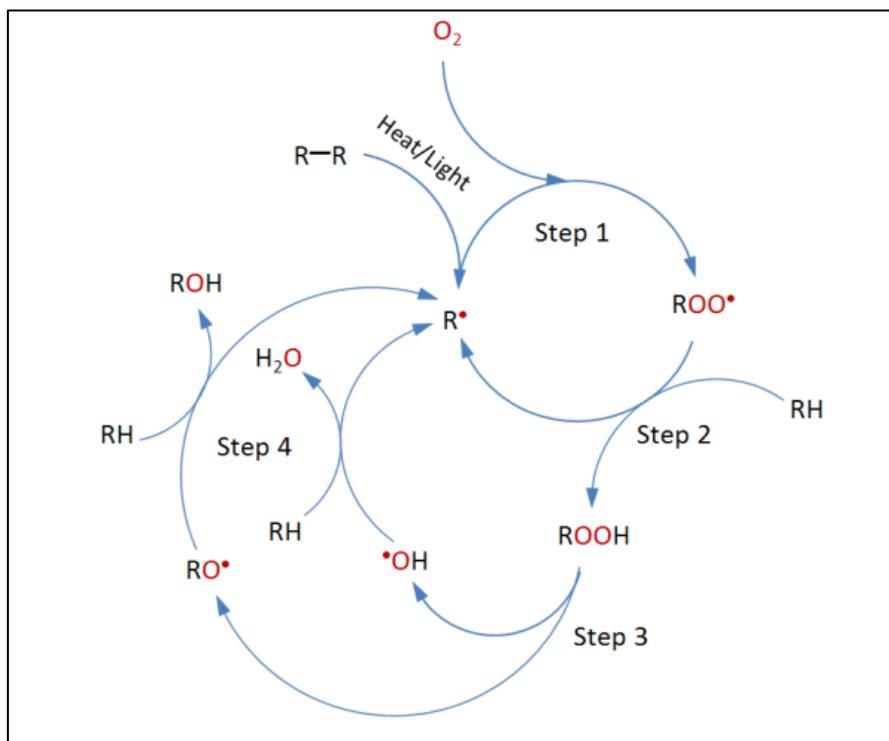
- Dismutation :



- Diffusion hors de la cage:



On assistera donc soit à la formation de ponts de réticulation, soit à la formation de produits d'oxydation comme les cétones et alcools. Le schéma présenté en *figure 24* résume les différentes étapes d'oxydation valables pour tous les polymères [76].



*Figure 24: Schéma standard du processus d'oxydation des polyoléfines [76].*

Ce schéma d'oxydation « standard » est applicable à toutes les polyoléfines mais chaque polymère possède ses particularités. Les publications relatant la dégradation des polymères sont particulièrement nombreuses du fait qu'il en existe une multitude de polymères utilisés dans des applications diverses. Il est donc important de bien étudier le phénomène de dégradation dans chaque cas d'utilisation (mise en œuvre, environnement, formulation, conditions normales d'utilisation, etc.).

L'étude de l'oxydation d'un polymère peut se faire en utilisant plusieurs méthodes. Il est par exemple possible de suivre l'évolution de la concentration en hydroperoxydes, groupements carbonyles et groupements hydroxyles par spectrophotométrie infra-rouge [95-97]. Cette technique présente l'avantage d'être rapide, sensible et non destructive. Les méthodes de caractérisation thermiques et cristallographiques comme la DSC (Differential Scanning Calorimetry), l'ATG (Analyse ThermoGravimétrique) et la DRX (diffraction de rayons X) peuvent aussi donner des informations importantes, notamment sur les périodes d'induction à l'oxydation, les vitesses d'oxydation et la cristallinité [98, 99].

Le matériau étudié est un polyéthylène réticulé chimiquement (PRC). L'étude du vieillissement de cette polyoléfine très utilisée dans des applications diverses a fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques. Dans la prochaine partie, nous allons décrire les différents résultats et conclusions qui en découlent.

# Chapitre I

## **C.2. Cas particulier du polyéthylène et modèles de durée de vie existants**

Le polyéthylène réticulé (PRC) étudié dans cette thèse est un matériau utilisé comme isolant dans les câbles HTA. Pendant la longue durée de fonctionnement du câble, c'est-à-dire des dizaines d'années, l'isolant subit différentes contraintes. Celles-ci sont de différentes natures : contraintes thermiques (par échauffement), mécaniques, électriques en présence ou non d'humidité. Le polyéthylène est un matériau présent dans de très nombreuses applications industrielles, que ce soit dans l'agroalimentaire, l'automobile, le nucléaire, la fabrication de pièces plastiques en tout genre. Ce matériau a donc déjà fait l'objet d'une multitude de travaux scientifiques pour essayer de mieux comprendre les différents mécanismes de vieillissement.

### **C.2.1. Vieillessement thermique**

Pendant la durée de fonctionnement d'un câble électrique, le polyéthylène réticulé peut se trouver à des températures comprises entre 50 et 90°C. La température lors d'un court-circuit peut même parfois atteindre plus de 250°C. Les principales causes de la dégradation du polyéthylène réticulé utilisé comme isolant dans les câbles de puissance sont donc la perte physique des antioxydants et la thermo-oxydation (effet combiné de la température et l'oxygène).

#### **C.2.1.a. La thermo-oxydation**

L'oxydation du polyéthylène est un phénomène inévitable. Que ce soit au cours de l'étape de fabrication d'un objet ou tout au long de son utilisation, celui-ci subira une oxydation plus ou moins rapide. Ceci n'est évidemment pas sans conséquences sur les propriétés finales du polyéthylène.

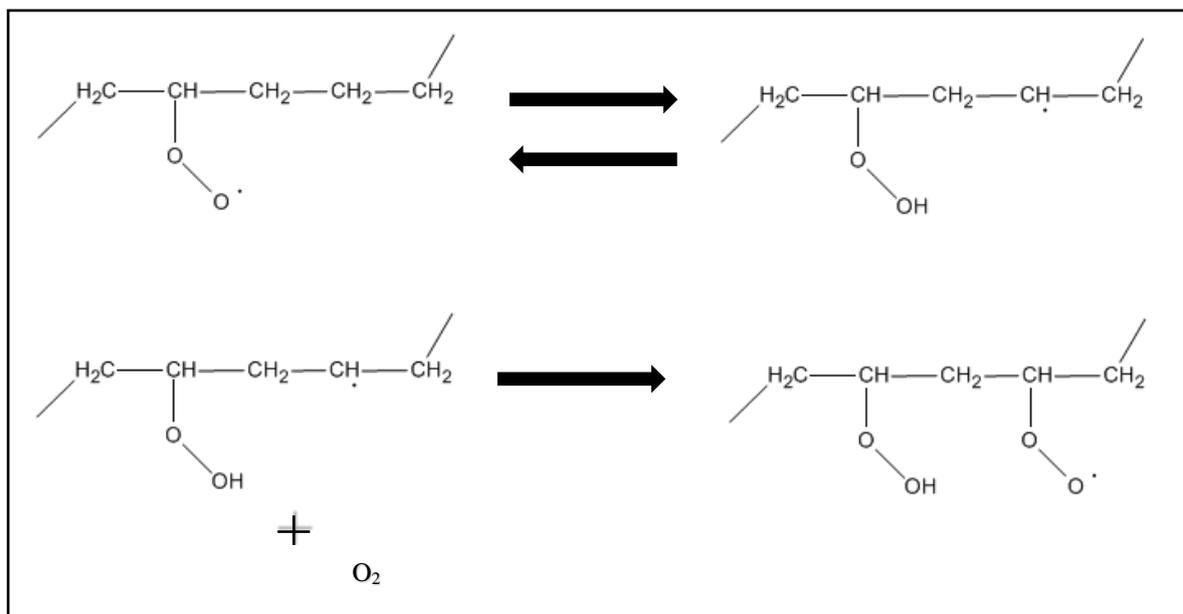
##### *i. Formation de groupements polaires et coupures de chaîne*

Comme énoncé dans le chapitre précédent, F. Gugumus a publié de nombreux travaux sur l'oxydation du polyéthylène. Il propose notamment les mécanismes de formations des hydroperoxydes [80, 100, 101], des cétones [102], des alcools [103, 104], des acides carboxylique et aldéhydes [105-107], des esters [90], des doubles liaisons vinyles et vinylidènes [108-110] et des lactones [111]. En analysant ces publications, on comprend assez rapidement que les mécanismes de formation de ces différents composés sont particulièrement complexes et dépendent de nombreux facteurs comme le temps d'exposition, la concentration en oxygène, la température, etc. En plus de la formation de ces nombreux groupements chimiques,

## Chapitre I

l'oxydation induit la plupart du temps des coupures de chaîne qui produisent des molécules de faible poids moléculaire.

La dégradation thermique a une particularité : l'oxydation est « auto-induite » qui se déroule en boucle fermée. Les travaux de Gugumus montrent notamment que les hydroperoxydes peuvent se former selon le mécanisme de propagation intramoléculaire suivant (*figure 25*) [91]:

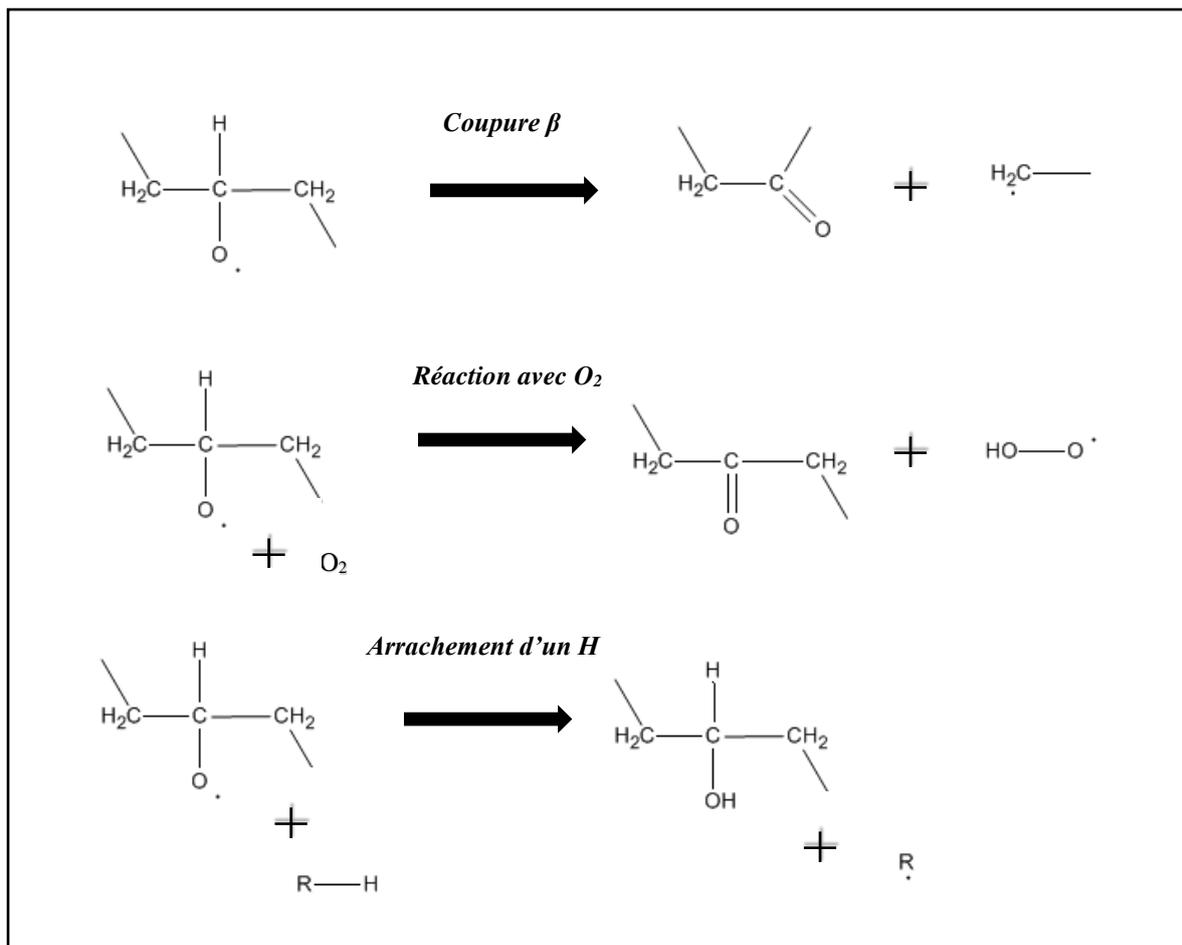


**Figure 25:** Processus d'oxydation "auto-induite" par les hydroperoxydes dans un PE [91].

Ensuite, les hydroperoxydes peuvent interagir de deux manières : soit ils induisent la formation de produits polaires selon des mécanismes plus ou moins complexes [91], soit ils peuvent se décomposer en radicaux alcoyles selon les schémas suivant [81]:



Ensuite, ces radicaux alcoyles peuvent à leur tour réagir et conduire à la formation de groupements polaires et ainsi, induire des coupures de chaîne [81]. *Les figures 26 et 27* suivantes présentent les mécanismes de formation de ces groupements polaires à partir des radicaux alcoyles (R-O·) :

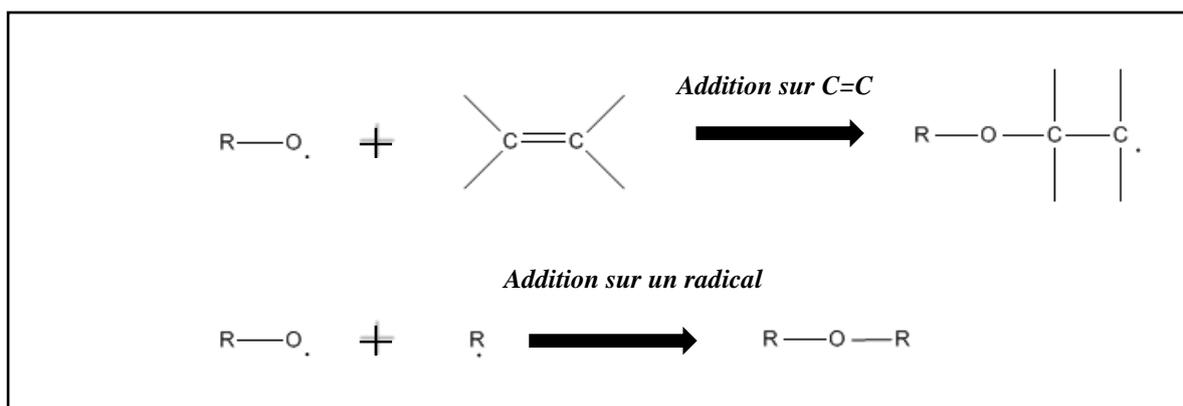


**Figure 26:** Formation des groupements polaires à partir des radicaux alcoxyles [81].

### ii. Formation de ramifications

Dans le cas du polyéthylène, l'oxydation peut aussi induire des ramifications supplémentaires et ainsi augmenter le taux de réticulation. La plupart du temps, au cours du vieillissement, la réticulation ne va prédominer qu'un court instant au tout début du vieillissement thermique, puis ce sont les mécanismes de coupures de chaîne statistiques qui vont prendre le dessus [74]. On peut citer comme exemple de réaction de réticulation, l'addition des radicaux alcoxyles ou peroxydes sur les doubles liaisons résiduelles (*figure 27*) :

## Chapitre I



**Figure 27:** Mécanisme de réticulation par addition d'un radical alcoyle (ou peroxyde) sur une double liaison résiduelle ou un radical alkyle dans le PE [74].

Dans le cas du polyéthylène réticulé vieilli en présence d'oxygène, ce phénomène de post-réticulation est rarement visible car les coupures de chaîne induites par l'oxydation du polymère prédominent très rapidement. Le moyen le plus simple de vérifier si on est en présence d'une post-réticulation à un moment du vieillissement est de mesurer avant et après vieillissement la fraction de gel.

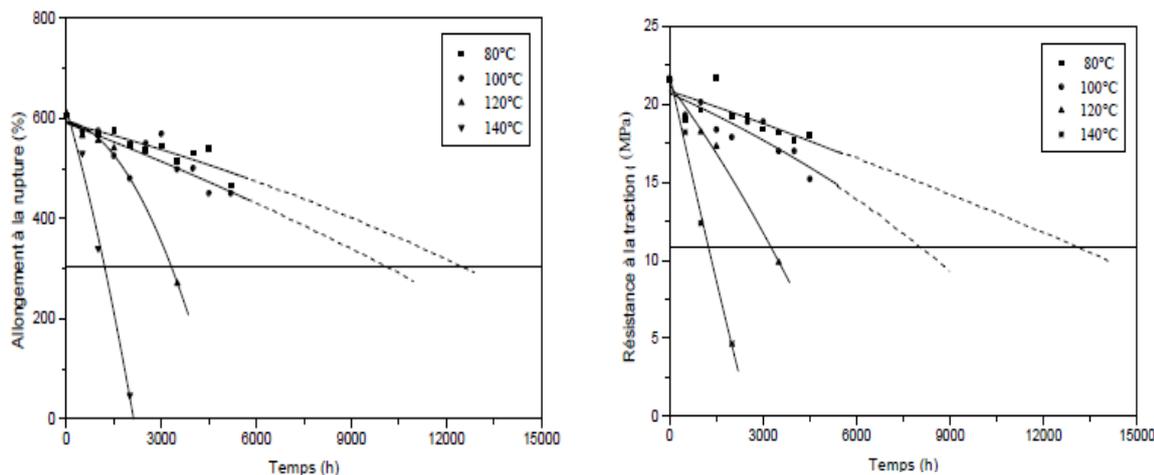
L'oxydation du polyéthylène fait intervenir de nombreux mécanismes plus ou moins complexes qui provoquent la formation de composés carbonyles. Cependant, on constate que c'est la présence des hydroperoxydes ROOH qui est l'élément déclencheur de chaque mécanisme :

- Soit ces composés réagissent directement pour former les acides, cétones, aldéhydes, etc.
- soit ils se décomposent en radicaux alcoyles qui interviennent à leur tour pour former ces mêmes produits de dégradation.

### iii. Conséquences sur les propriétés mécaniques

Le vieillissement thermique n'est pas sans conséquences sur les propriétés mécaniques du polymère. A. Boubakeur et al. ont notamment pu réaliser des tests de vieillissement thermique sur du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé comme isolant dans les câbles haute tension (>30kV) [4, 112-114].

Lors des tests effectués (entre 80°C et 140°C pendant plus de 5 000 h), il a été mis en évidence une diminution non négligeable de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction [4]. Plus la température de vieillissement est élevée, plus cette diminution est importante (*figure 28*)



**Figure 28:** Evolution de l'allongement et de la contrainte à rupture du PRC en fonction du temps et de la température de vieillissement [4].

Cette diminution des propriétés mécaniques est directement liée aux caractéristiques morphologiques du PE : les coupures de chaîne entraînent une diminution de la masse moléculaire et du taux de réticulation. Le polymère devient alors de plus en plus fragile.

#### *iv. Conséquences sur les propriétés thermiques*

De nombreux travaux scientifiques ont également étudié l'influence de la thermo-oxydation sur les propriétés thermiques du polyéthylène [77, 98, 99]. Deux résultats principaux semblent en ressortir :

- La cristallinité semble augmenter légèrement pour des températures de vieillissement faibles, typiquement inférieures à 80°C. L'augmentation de la cristallinité est due aux ruptures des chaînes reliant la phase amorphe à la phase cristalline. Les courts segments de chaîne qui sont formés ont une grande liberté pour cristalliser. Ce résultat a été mis en évidence dans plusieurs travaux [115, 99, 116]. La cristallinité diminue ensuite au cours du temps de vieillissement. Pour le vieillissement à des températures plus, la phase cristalline est affectée dès les premiers instants du vieillissement.
- De plus, la température de fusion de la phase cristalline diminue avec le temps et la température de vieillissement [117, 99]. Ceci est directement lié au changement de structure chimique du polyéthylène : coupures de chaîne, apparition de nouvelles fonctions chimiques, changements dans la distribution de taille des cristallites, etc.

#### *v. Conséquences sur les propriétés électriques*

Plusieurs articles proposent des études concernant l'influence du vieillissement thermique des isolants sur leurs propriétés diélectriques. Il est possible d'en tirer les conclusions suivantes :

## Chapitre I

- L'indice de perte diélectrique  $\epsilon''_r$  (ou le facteur de perte  $\tan \delta$ ) augmente avec la température de vieillissement. Ce paramètre est important puisqu'il nous informe sur la puissance dissipée dans le polymère lorsqu'une tension est appliquée. Un indice de perte diélectrique faible est synonyme de bon isolant [68, 69]. Une température élevée favorise la formation de groupements polaires et favorise les coupures de chaîne. La viscosité relative du polymère diminue et la mobilité des porteurs de charges liés augmente, ce qui peut donc expliquer l'augmentation du facteur de perte diélectrique avec la température de vieillissement.
- La permittivité relative  $\epsilon_r$  est, quant à elle, très peu impactée par le vieillissement thermique [4, 112]. En revanche, la permittivité relative diminue fortement quand la température d'essai est supérieure à la température de fusion du polymère [77].
- La résistivité transversale diminue avec la température et le temps de vieillissement [118, 119, 4]. Plus la température et le temps de vieillissement augmentent, plus la formation de groupements carbonyle est importante. Il en résulte une plus grande mobilité des porteurs de charges libres, donc une augmentation de la conductivité, c'est-à-dire une diminution de la résistivité transversale [77]. De même, la conductivité augmente brutalement au-dessus de la température de fusion, puisque la mobilité moléculaire est fortement augmentée.

Le moyen le plus simple de contrer l'oxydation est d'incorporer des antioxydants dans le polyéthylène. Nous allons maintenant décrire le fonctionnement de ces additifs, en particulier ceux utilisés dans la formulation du PRC des isolants des câbles moyenne tension.

### **C.2.1.b. Combattre l'oxydation : les antioxydants**

L'oxydation du polyéthylène peut être fortement réduite grâce à l'introduction d'antioxydants dans sa formulation. Les industriels utilisent un très grand nombre de molécules différentes pour jouer ce rôle. Les antioxydants sont classés en deux grandes catégories : antioxydants primaires et antioxydants secondaires.

#### *i. Les antioxydants primaires*

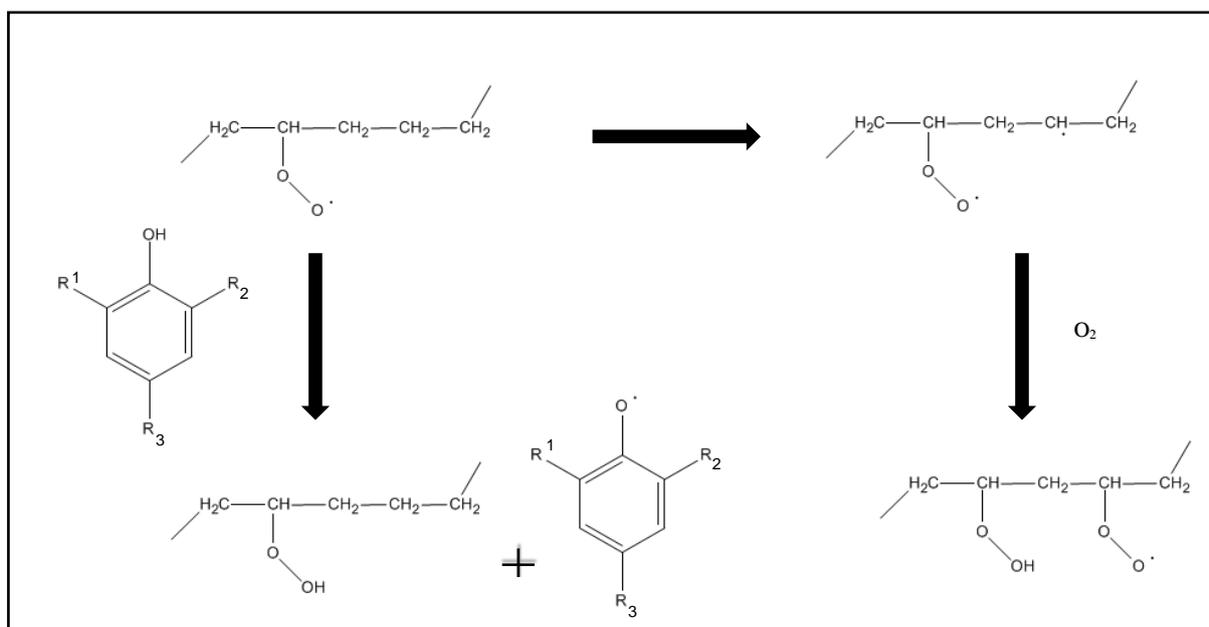
Les antioxydants primaires ont pour rôle de ralentir l'étape de propagation. Ces molécules permettent de neutraliser les radicaux peroxydes  $\text{ROO}\cdot$  et alkyles  $\text{R}\cdot$ , en les transformant en molécules plus stables. Il existe deux types d'antioxydants primaires : les antioxydants donneurs d'hydrogène (AH) et les antioxydants capteurs de radicaux alkyles.

- Les antioxydants donneurs d'hydrogène contiennent un proton très labile qu'ils transfèrent à un radical peroxyde  $\text{ROO}\cdot$  selon le schéma général suivant [120]:

# Chapitre I

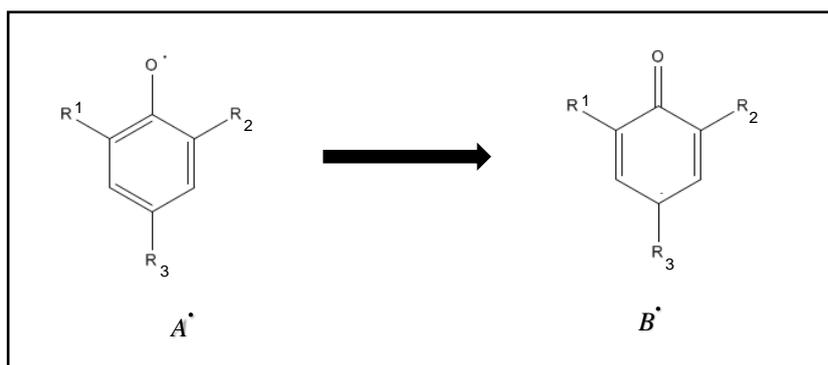


La plupart du temps, il s'agit d'antioxydants phénoliques encombrés. L'hydrogène de la fonction alcool est particulièrement labile et réagit très rapidement avec les radicaux peroxy (*figure 29*) [121] :



**Figure 29:** Réaction d'un radical peroxy avec l'antioxydant donneur d'hydrogène [121].

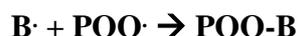
De plus, le radical phénoxy  $A\cdot$  est stabilisé instantanément par isomérisation en  $B\cdot$  [122, 120] selon le schéma suivant (*figure 30*) :



**Figure 30:** Isomérisation du radical phénoxy [120, 122]

## Chapitre I

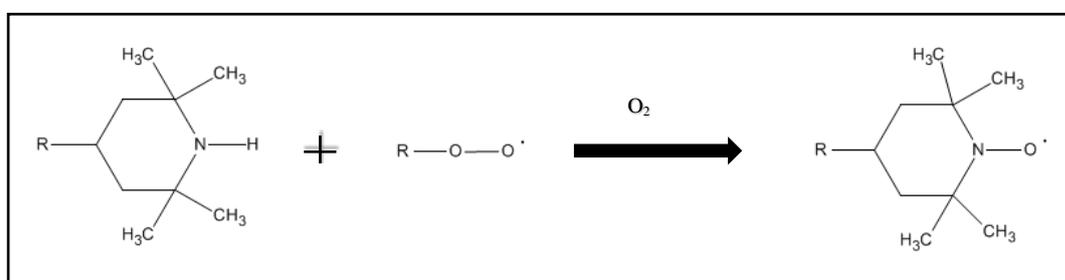
Ainsi, le radical  $B\cdot$  peut réagir avec un second radical peroxyde :



Ces composés ont prouvé leur efficacité en tant que stabilisants thermiques à long terme et sont les antioxydants les plus utilisés dans la stabilisation des polyoléfinés aujourd'hui. Il existe un très grand nombre d'antioxydants phénoliques et les publications relatant de leur efficacité et de leurs modes d'action sont multiples [123-128, 120].

Cependant, de nouveaux antioxydants phénoliques soufrés font leur apparition et semblent être particulièrement efficaces [129-133]. En plus d'avoir toutes les qualités des antioxydants phénoliques, le soufre présent dans ces composés permet de faciliter la décomposition des peroxydes par voie non radicalaire [129].

- Parmi les antioxydants primaires les plus utilisés, on peut également citer les capteurs de radicaux alkyles. Il s'agit le plus souvent d'amines aromatiques encombrées (HAS ou HALS) qui réagissent avec l'oxygène, les hydroperoxydes et les radicaux peroxydes pour former des radicaux nitroxydes selon le schéma suivant (*figure 31*) [121] :



**Figure 31:** Réaction d'un HAS et formation d'un radical nitroxyde [121].

Ces radicaux nitroxydes réagissent ensuite avec les radicaux alkyles :



Ces molécules ont également prouvé leur efficacité en tant que stabilisants thermiques à long terme [134].

## Chapitre I

### *ii. Les antioxydants secondaires*

Les antioxydants secondaires sont utilisés pour ralentir l'étape d'amorçage de la réaction d'oxydation. Ils permettent de réduire les hydroperoxydes ROOH en produits non radicalaires plus stables comme les alcools et les phosphates. Parmi les nombreux antioxydants secondaires existant, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux phosphites organiques car ils sont très utilisés pour la stabilisation des polyoléfines.

La réaction entre les phosphites organiques et les hydroperoxydes s'écrit ainsi [135] :



Ainsi, les hydroperoxydes ne peuvent plus se transformer en radicaux libres et ne peuvent plus intervenir dans les réactions d'oxydation. Les travaux de Földes et al. tendent à prouver que les phosphites organiques contenant des groupements aromatiques sont plus efficaces [135]. Les principales réactions proposées par ce groupe de recherche s'écrivent ainsi :



Ainsi, le mécanisme principal correspond à la décomposition des hydroperoxydes selon la réaction (1) [136-138, 135]. Les réactions (2) et (3) ne sont pas efficaces car elles permettent uniquement de transformer des radicaux peroxydes en radicaux alcoxydes ou des radicaux alcoxydes en radicaux alkyles. On remarque donc que la seule réaction efficace est la réaction (4) car elle permet de neutraliser un radical alcoyle pour former un radical phenoyle, beaucoup plus stable.

La plupart du temps, les antioxydants secondaires phosphorés sont utilisés pour éviter l'oxydation des polyoléfines pendant le processus de fabrication [78, 136, 139]. En effet, la combinaison entre haute pression et haute température pendant l'extrusion et la réticulation du

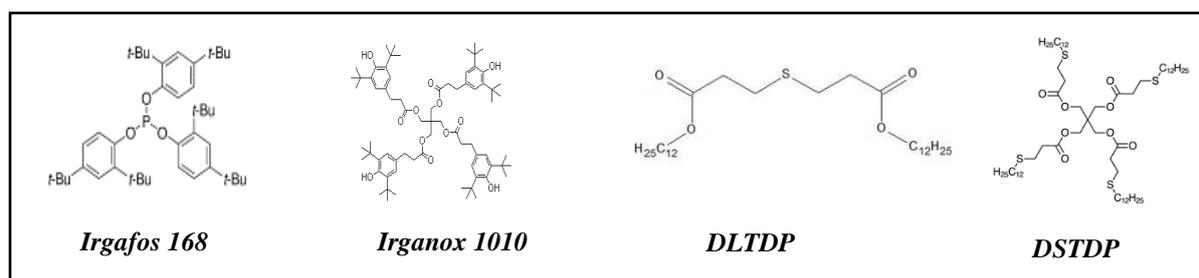
# Chapitre I

polyéthylène causent différentes réactions chimiques qui altèrent gravement les propriétés finales du matériau. L'utilisation d'antioxydants phosphorés comme l'IRGAFOS 168 permet de réduire au maximum ces phénomènes.

### iii. La synergie entre antioxydants

Les antioxydants sont rarement utilisés seuls et l'emploi de mélanges de différents antioxydants est très courant dans les formulations des polyoléfines. Ainsi, il est possible d'obtenir une synergie entre les différents antioxydants. La synergie a lieu lorsque l'effet de stabilisation des antioxydants combinés est plus important que si les antioxydants avaient été utilisés seuls.

La synergie entre antioxydants a été très largement étudiée et une multitude de mélanges a été testée [129, 140, 139, 141]. Dans les PRC utilisés actuellement dans l'isolation des câbles, des mélanges synergiques composés de molécules organo-sulfurées et phosphorées sont très couramment employés [142]. On peut notamment citer l'Irganox 1035, l'Irgafos 168, le DLTDP et le DSTDP, susceptibles de se retrouver dans les formulations des PRC qui seront étudiées au cours de cette thèse (*figure 32*).



**Figure 32:** Exemple d'antioxydants utilisés dans les formulations d'isolant des câbles électriques

### C.2.1.c. Perte physique des antioxydants

Dans les polymères, les additifs sont tous susceptibles de migrer vers l'environnement extérieur, ce qui est un véritable problème puisque cela impacte directement la durée de vie du matériau. La migration des additifs dépend de deux paramètres principaux : le coefficient de diffusion et la solubilité. Ce sujet a fait l'objet de nombreuses études, notamment par Moisan et al. [143-147] en ce qui concerne le polyéthylène et l'influence de différents paramètres comme la nature du diffusant, la température [143] et la structure du PE [144, 145].

## Chapitre I

- D'après Moisan, la solubilité d'un additif suit une loi d'Arrhenius [143] :

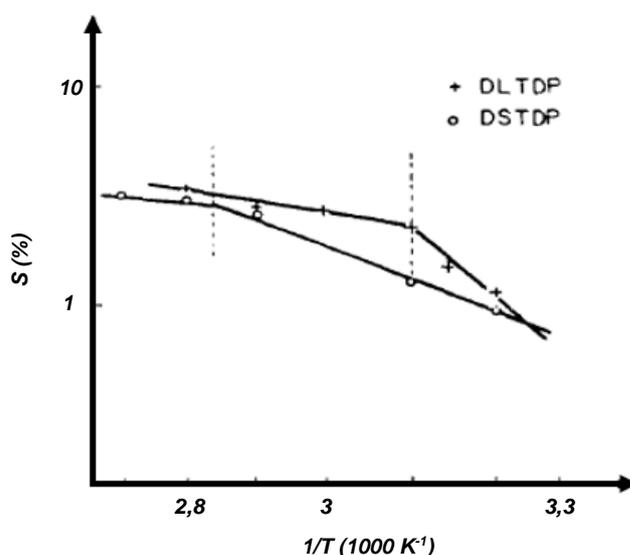
$$S = S_0 \exp \left( \frac{-\Delta H_s}{RT} \right)$$

Avec  $\Delta H_s$  l'enthalpie d'équilibre de solubilité

$S_0$  le facteur pré-exponentiel.

et  $R$  la constante des gaz parfaits

Voici le graphe d'Arrhenius qu'il obtient pour les antioxydants DLTDP et DSTDP dans le PE entre 20 et 90°C (**figure 33**) :



**Figure 33:** Graphe d'Arrhenius de la solubilité du DLTDP et du DSTDP dans le PE [143].

On constate qu'une discontinuité est observée aux températures de fusion des additifs. Il définit alors deux enthalpies d'équilibre de solubilité au-dessous du point de fusion et au-dessus du point de fusion :  $\Delta H_s(bT)$  et  $\Delta H_s(hT)$  respectivement.

- De même, la variation du coefficient de diffusion par rapport à la température semble suivre une loi d'Arrhenius et s'écrit [143] :

$$D = D_0 \exp \left( \frac{-E_d}{RT} \right)$$

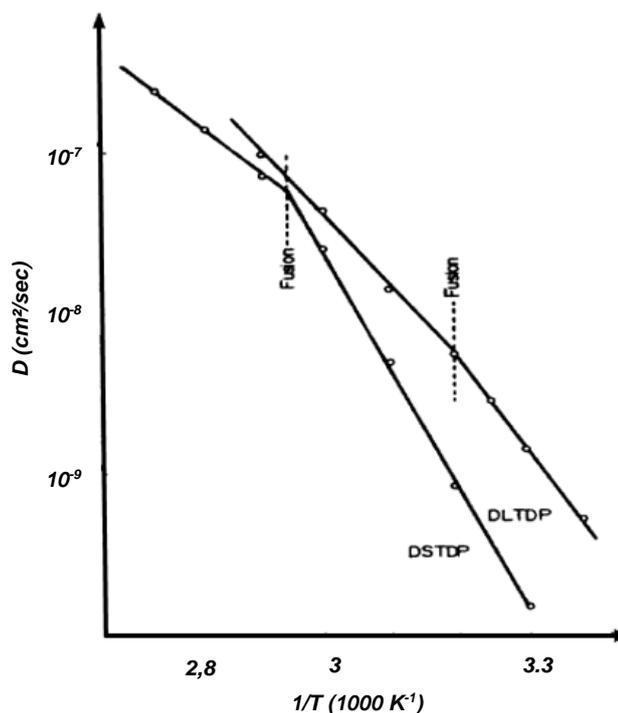
avec  $E_d$  l'énergie d'activation (unité ?)

$D_0$  le facteur pré-exponentiel

et  $R$  la constante des gaz parfaits (unité ?)

## Chapitre I

Voici ci-dessous (*figure 34*), le graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion du DSTDP et du DLTDP dans le PE entre 20 et 90°C [143] :



**Figure 34:** Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion du DSTDP et du DLTDP dans le PE [143].

On comprend rapidement la forte influence de la température et on observe également ici une discontinuité au point de fusion des additifs. Moisan définit également une énergie d'activation au-dessous du point de fusion  $E_d(bT)$  et une autre au-dessus du point de fusion  $E_d(hT)$ . **Le tableau 6** ci-dessous présente les principaux résultats concernant les additifs couramment utilisés dans le polyéthylène.

**Tableau 6:** Paramètres de migration de quelques antioxydants courants dans le PE [141]

	<b>DLTDP</b>	<b>DSTDP</b>	<b>IRGANOX 1076</b>	<b>IRGANOX 1035</b>
<b><math>D_0(bT)</math> cm<sup>2</sup>/sec</b>	8,64.10 <sup>9</sup>	1,09.10 <sup>15</sup>	1,41.10 <sup>9</sup>	1,01.10 <sup>14</sup>
<b><math>D_0(hT)</math> cm<sup>2</sup>/sec</b>	1,70*10 <sup>6</sup>	3,21.10 <sup>2</sup>	2,87.10 <sup>3</sup>	1,39.10 <sup>4</sup>
<b><math>E_d(bT)</math> kcal/mol</b>	26,03	34,50	25,85	34,17
<b><math>E_d(hT)</math> kcal/mol</b>	20,75	15,12	17,02	18,58
<b><math>S_0(bT)</math> ppm</b>	1,6.10 <sup>9</sup>	1,0.10 <sup>5</sup>	4,0.10 <sup>11</sup>	1,0.10 <sup>13</sup>
<b><math>S_0(hT)</math> ppm</b>	1,4.10 <sup>2</sup>	4,4.10 <sup>1</sup>	9,3.10 <sup>14</sup>	6,1.10 <sup>10</sup>
<b><math>\Delta H_s(bT)</math> kcal/mol</b>	12,69	6,99	10,85	14,7
<b><math>\Delta H_s(hT)</math> kcal/mol</b>	2,57	1,84	17,37	11,2

## Chapitre I

Concernant la diffusion des additifs, Moisan a montré que les molécules de petite taille, soit inférieure à 20 Å, diffusent dans un polyéthylène de densité 0,918 g/cm<sup>3</sup> comme un gaz et suivent une loi de Fick [143]. Les molécules de plus grande taille diffusent dans le polymère par un phénomène de reptation, avec déformation des molécules. Les travaux de Klein et al. confirment cette approche [148, 149]. Ainsi, plus l'additif est de grande taille, plus il migre lentement dans le polymère. En revanche, la solubilité de celui-ci dans le polymère diminue avec la masse moléculaire. Ainsi, lors du choix des additifs, il est important de trouver un bon compromis entre solubilité et masse moléculaire.

Il est très important de prendre en compte ces phénomènes de diffusion dans le polymère, la durée de vie d'un polymère étant fortement liée à la migration des antioxydants. La quantité d'antioxydants présents a aussi toute son importance. En effet, Moisan prouve également qu'une trop grande quantité d'additifs peut entraîner un effet inverse et accélérer le processus d'oxydation du polyéthylène [147].

### C.2.1.d. Modèles de durée de vie sous contrainte thermique

La durée de vie d'un isolant est le temps nécessaire pour qu'une (ou plusieurs) propriété(s) jugée(s) essentielle(s) atteigne(nt) sa (leurs) valeur(s) limite(s) en-deçà de laquelle (desquelles) le matériau ne pourra plus assurer sa fonction première. Afin de décrire et d'expliquer les résultats obtenus sur le vieillissement thermique des polymères, plusieurs modèles ont été élaborés.

#### i. Modèle d'Arrhenius

Tout processus chimique nécessite le franchissement d'une barrière énergétique (énergie d'activation). Un mécanisme de dégradation est en réalité le passage d'un état instable à un état plus stable lorsque l'énergie d'activation est atteinte. Ces phénomènes de relaxation dépendent de la température et possèdent des énergies d'activation comprises en 10 et 50 kJ.mol<sup>-1</sup> concernant les relaxations secondaires. Cette loi d'Arrhenius s'écrit :

$$A = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

*Avec A un paramètre physico-chimique du matériau*

*A<sub>0</sub> la valeur à une température T donnée*

*R la constante des gaz parfaits, égale à 8,314 J.mol.K<sup>-1</sup>*

## Chapitre I

---

*T la température (K)*

*Et  $E_a$  l'énergie d'activation (kJ.mol<sup>-1</sup>)*

En laboratoire, les tests d'endurance thermique sont réalisés à différentes températures. L'utilisation de la loi d'Arrhenius permet de déterminer l'énergie d'activation du processus chimique jugé responsable de la dégradation du matériau. Ensuite, des mesures de variation des propriétés sont réalisées puis les résultats sont extrapolés aux conditions réelles d'utilisation. L'extrapolation des données permet enfin de déterminer le temps de vie du matériau en utilisant la loi écrite pour la première fois par Dakin [150, 151] :

$$t = ae^{-\frac{E}{RT}}$$

*Avec t la durée de vie*

*a le facteur pré-exponentiel*

*E l'énergie d'activation (kJ/mol)*

*R la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>*

*et T la température (K)*

Ainsi, si la dégradation est gouvernée par un processus unique, le tracé du log de t en fonction de l'inverse de la température est une droite. Cependant, l'extrapolation provenant de températures élevées donne souvent des résultats irréalistes. Une amélioration de ce modèle a été rapportée par plusieurs auteurs en incluant une nouvelle relation appelée « Ageing Compensation Effect » (ACE). D'après cette nouvelle approche, il y aurait une relation linéaire entre log(a) et E / k qui s'écrirait :

$$\log(a) = \alpha + \beta\left(\frac{E}{k}\right)$$

Cette relation a notamment été vérifiée par Montanari et al. sur plusieurs matériaux [152, 153].

### ii. Modèle d'Eyring

Le modèle d'Arrhenius présente donc certaines limitations, notamment pour les températures très basses ou très hautes. Ainsi, pour Crine et al., le modèle d'Eyring présenté ci-

## Chapitre I

dessous décrit mieux le vieillissement thermique de nombreux polymères [154, 155, 151] :

$$t = \frac{h}{k} T e^{\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)}$$

*Avec h la constante de Planck*

*R la constante des gaz parfaits (unité)*

*k la constante de Boltzmann*

*et  $\Delta G$  l'énergie libre d'activation (unité)*

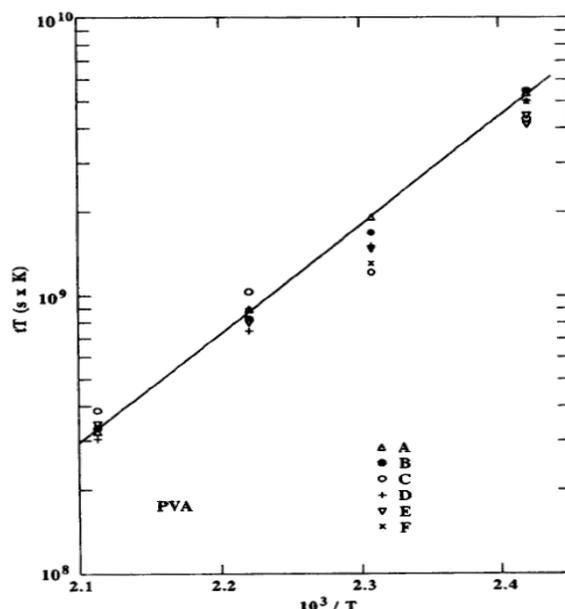
L'énergie libre d'activation s'écrit :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

*Avec  $\Delta H$  l'enthalpie d'activation*

*et  $\Delta S$  l'entropie d'activation*

Ainsi, en suivant ce modèle, il faut tracer le log de (t.T) en fonction de l'inverse de la température pour déterminer les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$ . Les travaux H. Goldenberg illustrent bien ce modèle [156]. Des essais de vieillissement sur le poly(acétate de vinyle) (PVA) ont été réalisés dans différents laboratoires, à des températures, fréquences électriques et temps différents (*figure 35*). L'objectif de ce travail inter-laboratoire était de montrer la validité du modèle. Crine et al. y inclut également un facteur de compensation dans ce modèle et montre qu'il y a une relation linéaire entre  $\Delta H$  et  $\Delta S$  [155].



**Figure 35:** Tracé du Log (tT) en fonction de 1/T pour le PVA. Tests réalisés dans six laboratoires (A, B, C, D, E et F) [155].

### **C.2.2. Vieillessement et phénomènes électriques**

Au cours de son utilisation, l'isolant va également subir une contrainte électrique forte. Il est très important de bien étudier l'effet que peut avoir un stress électrique élevé sur les propriétés à long terme du polyéthylène réticulé. Sous le même principe que le vieillissement thermique, il est possible de faire vieillir électriquement le PRC de façon accélérée.

La fonction première du PRC utilisé dans les câbles de puissance est d'assurer l'isolation. Cependant, cette fonction d'isolation est limitée et va être soumise à rude épreuve pendant sa très longue durée de vie. Les vieillissements chimiques et physiques ont lieu même sans la présence d'un champ électrique. L'application d'un champ électrique va accélérer ces phénomènes. Le « claquage », ou rupture diélectrique, marque la fin de vie d'un câble. La rupture diélectrique peut être de trois natures : thermique, électronique ou électromécanique [157].

Les meilleurs isolants peuvent résister à un champ maximum d'environ  $10^3$  kV/mm. Au-dessus de cette valeur, un électron acquiert une énergie suffisante pour ioniser une molécule qui va libérer d'autres électrons et ioniser d'autres molécules en cascade. La rupture de l'isolant par avalanche électronique aura alors lieu en quelques nanosecondes. La rupture thermique a lieu lorsque le matériau isolant chauffe quand il est traversé par un courant électrique. La surchauffe entraîne une augmentation de la conductivité et facilite encore plus le passage du courant, ce qui provoque à terme la rupture thermique de l'isolant (« emballement thermique »). La rupture électromécanique est, quant à elle, provoquée par la propagation dans l'isolant de fissures engendrées par la pression électrostatique.

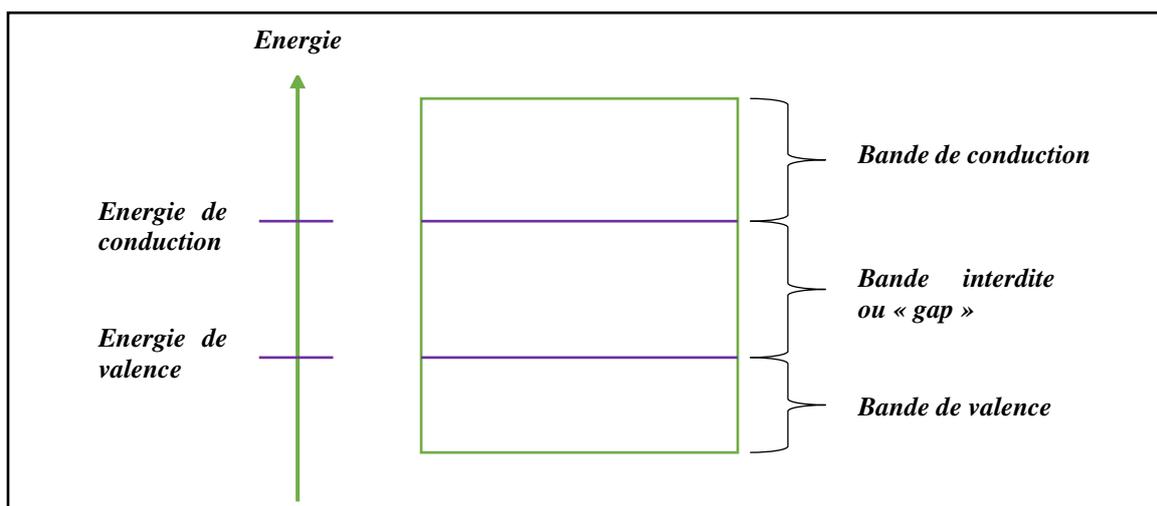
Le vieillissement électrique de l'isolant va accroître le risque que ces ruptures aient lieu. Ce phénomène de vieillissement électrique peut avoir de nombreuses causes : les charges d'espaces, les cavités gazeuses, les arborescences électriques, les arborescences d'eau, etc. [61, 158].

#### **C.2.2.a. Théorie des bandes**

La théorie quantique permet de classer les matériaux selon leurs propriétés électriques. Les propriétés de conduction des solides sont liées à l'occupation des deux dernières bandes d'énergie permises : la bande de valence et la bande de conduction, qui sont séparées par une bande interdite (« gap », *figure 36*). Seuls les électrons ayant des énergies dont les valeurs se situent parmi celles comprises dans la bande de conduction peuvent assurer la conduction. Dans le cas des conducteurs, les niveaux énergétiques des électrons situés sur les couches supérieures des atomes correspondent à la bande de conduction, il y a donc de nombreux porteurs pouvant

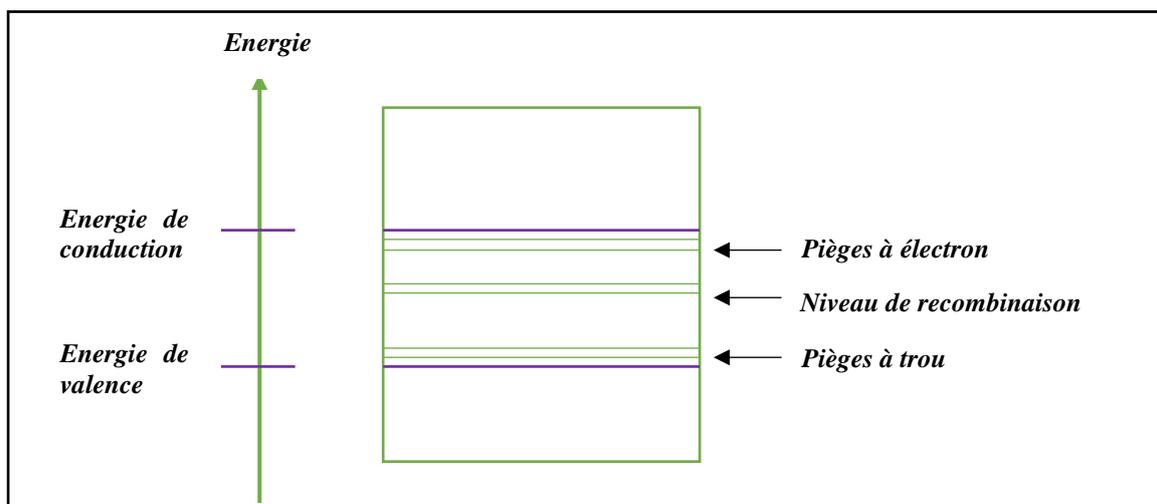
# Chapitre I

assurer la conduction. Le « gap » est supérieur à 2 eV pour les isolants (entre 7,7 et 9 eV pour le PE [157]), avec le niveau de Fermi passant au milieu du gap, et la bande de conduction est vide. Peu d'électrons sont donc disponibles pour la conduction, ceux (nombreux) dont le niveau d'énergie est situé dans la bande de valence devant acquérir une énergie élevée pour devenir électrons de conduction. Pour les semi-conducteurs, la largeur du gap est comprise entre 0,2 et 2eV.



**Figure 36:** Diagramme d'énergie théorique.

Comme nous l'avons décrit dans les parties précédentes, un isolant n'est cependant pas parfait et il existe plusieurs niveaux d'énergie intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction, qui favorisent le déplacement des charges au sein d'un polymère (**figure 37**) à travers les mécanismes que nous avons évoqués.



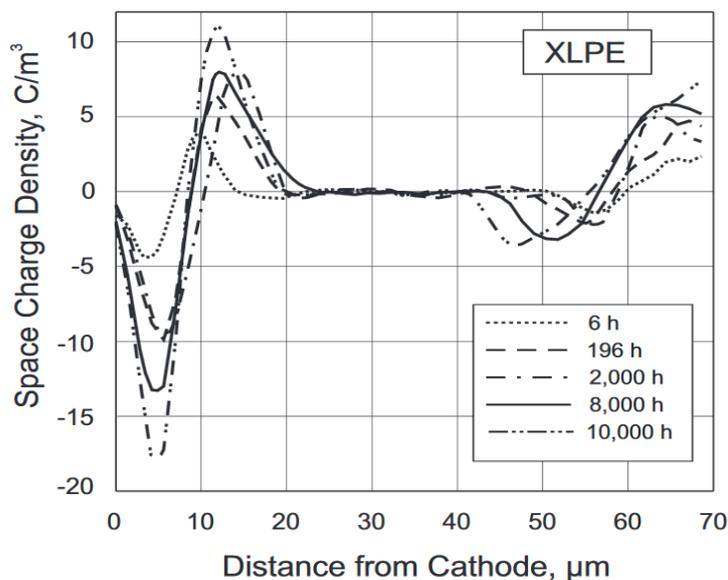
**Figure 37:** Diagramme d'énergie réel.

## C.2.2.b. Les phénomènes électriques

### i. Les charges d'espace

Les niveaux d'énergie intermédiaires peuvent constituer des sites où les porteurs de charge se retrouvent piégés. Pour rappel, ces différents sites de piégeage peuvent provenir d'impuretés, de cavités, lacunes, dislocations, de défauts dus au processus de fabrication, etc. Dans le polyéthylène, c'est en particulier dans la zone amorphe que l'on observe l'apparition de ces sites de piégeage des charges électriques, conduisant à ces accumulations de charges d'espace.

Les publications relatant les effets et la mesure des charges d'espace dans les isolants pour câbles de puissance sont nombreuses : [159-167]. Ces charges d'espace sont évidemment indésirables et contribuent grandement à augmenter la conductivité du matériau diélectrique. La quantité de charges d'espace augmente avec le temps de vieillissement, comme l'illustrent les travaux de M. Abou-Dakka (*figure 38*) [168].



**Figure 38:** Charges d'espace dans un PRC (appelé également XLPE) pour différents temps de vieillissement [168].

Ces charges d'espace et leurs comportements pourraient constituer des marqueurs potentiels de vieillissement électrique sous contrainte continue et alternative, surtout sous contrainte électrique élevée (>10 kV/mm).

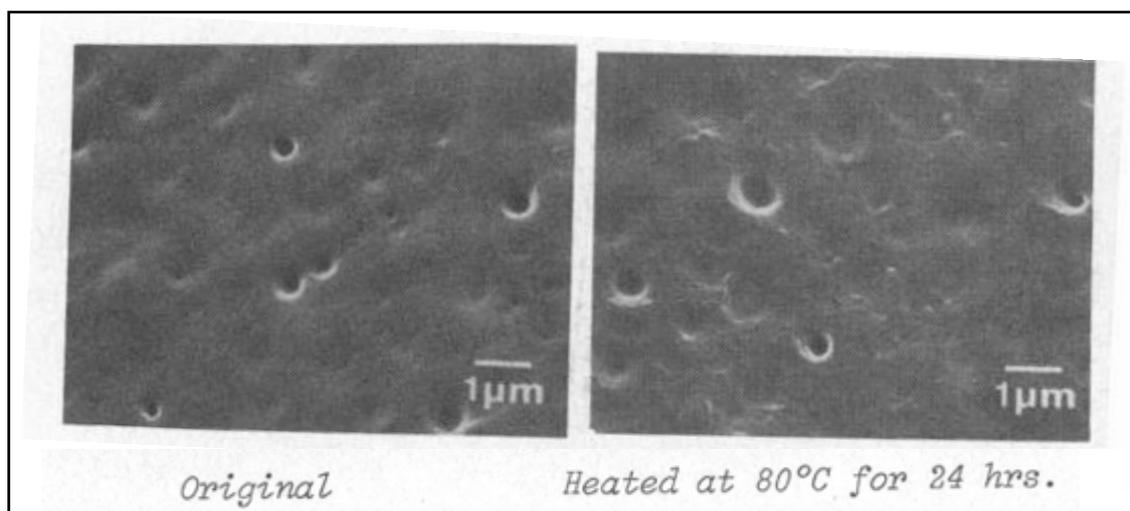
## Chapitre I

### *ii. Les décharges partielles*

Selon la CEI [169], une décharge partielle est définie comme une décharge électrique qui ne court-circuite que partiellement un isolant placé entre deux électrodes et entre lesquelles une différence de potentiel est appliquée. La décharge partielle peut avoir lieu près d'un conducteur ou à l'intérieur de l'isolant. Ces décharges partielles peuvent donc être de différentes natures :

- Décharges internes dans les cavités, vacuoles, fissures, etc. présentent dans le volume de l'isolant. Ces cavités gazeuses sont présentes au sein même de l'isolant ou à l'interface isolant/semi-conducteur. La décharge partielle se produit lorsque le champ électrique à travers la cavité est supérieur à une valeur seuil correspondant à la rigidité diélectrique du gaz contenu dans la vacuole. Ainsi, les électrons libres contenus dans le gaz acquièrent une énergie suffisante pour entrer en collision avec les molécules adjacentes et les ioniser. Cela libère d'autres électrons secondaires qui vont eux même entrer en collision avec d'autres molécules et ainsi, générer une avalanche électronique. Un canal conducteur se forme à travers la cavité pendant quelques nanosecondes, ce qui constitue la décharge partielle sans pour autant court-circuiter l'isolant. Ces décharges peuvent conduire à la dégradation de l'isolant et contribuent à la formation d'arborescences électriques.

Les cavités gazeuses proviennent notamment de l'emprisonnement de gaz au sein du matériau pendant le processus de fabrication. De plus, des cavités se forment pendant le vieillissement physique et chimique de l'isolant. Ces défauts sont notamment observables avec des microscopes électroniques comme le microscope électronique à balayage (MEB) [170] ou le microscope électronique à transmission (TEM) [171]. Voici un exemple d'observation de cavités à l'aide d'un MEB dans un polyéthylène traité thermiquement sous air (*figure 39*):



**Figure 39:** Observation au MEB des vacuoles dans un PE avant et après 24h de vieillissement dans l'air à 80°C [170].

## Chapitre I

La dimension de ces cavités peut varier entre 1 et 20 micromètres selon les étapes de fabrication : extrusion, réticulation, chauffage, refroidissement, etc.

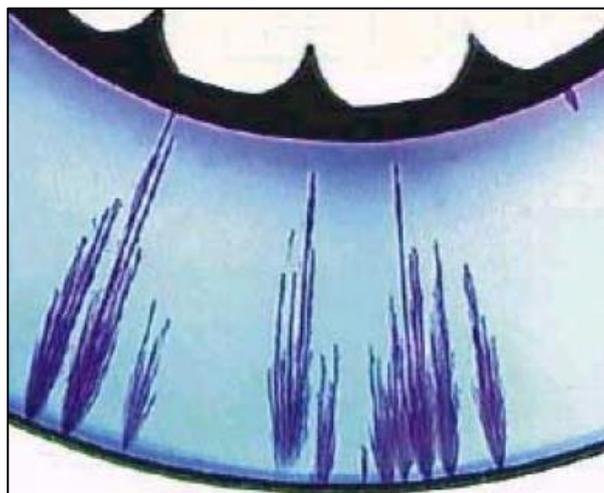
- Décharges de surface lorsqu'un champ tangentiel important existe à la surface de l'isolant.
- Décharges corona lorsque la valeur du champ électrique atteint celle du champ disruptif de l'air entourant l'isolant. Ces décharges produisent notamment de l'ozone et des nitrures d'oxygène pouvant jouer un rôle dans la dégradation de l'isolant.
- Décharges partielles dans les arborescences électriques [172].

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour mesurer et quantifier ces décharges partielles : acoustique [173], radiologique dans l'ultra haute fréquence (UHF) [174, 175], électromagnétique [176], optoélectronique [177] et électrique.

### *iii. Arborescences d'eau*

Les arborescences d'eau sont des structures qui diffusent dans le solide diélectrique avec une apparence d'arbre. Elles ont été la cause de nombreux claquages de câbles isolés au polyéthylène dans les années 1970 à 1990 [178]. Les publications scientifiques à ce sujet sont particulièrement nombreuses [179-182, 166].

Ces arborescences peuvent parfois être observables à l'œil nu ; en général, afin de mieux les mettre en évidence, on colore l'isolant (*figure 40*) [183, 184] :



*Figure 40: Représentation d'une arborescence d'eau dans un PE [183, 184].*

Le PVC est un matériau qui s'avère être beaucoup plus résistant à la pénétration d'eau que le PE. C'est pourquoi certains câbles possèdent une gaine extérieure en PVC plutôt qu'en PE. En revanche, les propriétés diélectriques du PVC sont inférieures à celles du PE. Le PE est donc privilégié pour l'isolation des câbles.

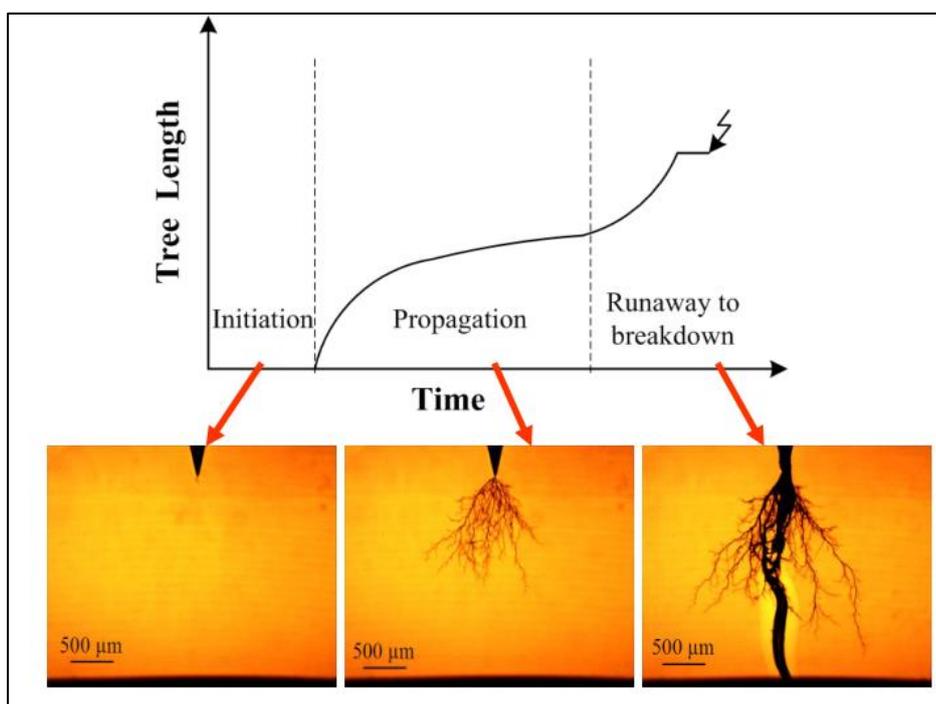
## Chapitre I

Pour détecter les phénomènes d'arborescence d'eau, des techniques d'imagerie et de vidéo sont utilisées. Il est très important de détecter et quantifier les arborescences d'eau dans un isolant car ces phénomènes ont un impact direct sur la qualité de l'isolation et en particulier, sur la rigidité diélectrique [184]. Aujourd'hui, l'incidence de ce phénomène a tendance à diminuer grâce à l'incorporation de retardateurs d'arborescence d'eau par les fabricants de câbles au cours de ces quinze dernières années.

### *iv. Arborescences électriques*

Les arborescences électriques apparaissent dans les zones qui subissent un stress électrique particulièrement élevé comme, par exemple, au niveau des vacuoles ou des impuretés. L'érosion des parois des cavités gazeuses par des ions très énergétiques et par des molécules produites par les décharges partielles peuvent conduire à la formation de canaux qui s'étendent dans le polymère [157]. La répétition de ces phénomènes donne naissance à ce que l'on appelle des arborescences électriques [172] et peuvent conduire à la rupture diélectrique.

Ces phénomènes d'arborescences sont visibles au microscope, mais peuvent aussi parfois être visibles à l'œil nu. Lorsque l'on observe ces arborescences, on remarque qu'il s'agit de canaux connectés de quelques dizaines de micromètres de diamètre avec des dizaines de branches de quelques millimètres de longueur (*figure 41*) [184, 183] :



**Figure 41:** Arborescence électrique dans un PRC [183, 184].

Ce phénomène peut conduire au claquage de l'isolant. Ce claquage peut d'ailleurs avoir lieu même si l'arborescence électrique ne traverse pas la totalité de l'épaisseur de l'isolant. Il

## Chapitre I

---

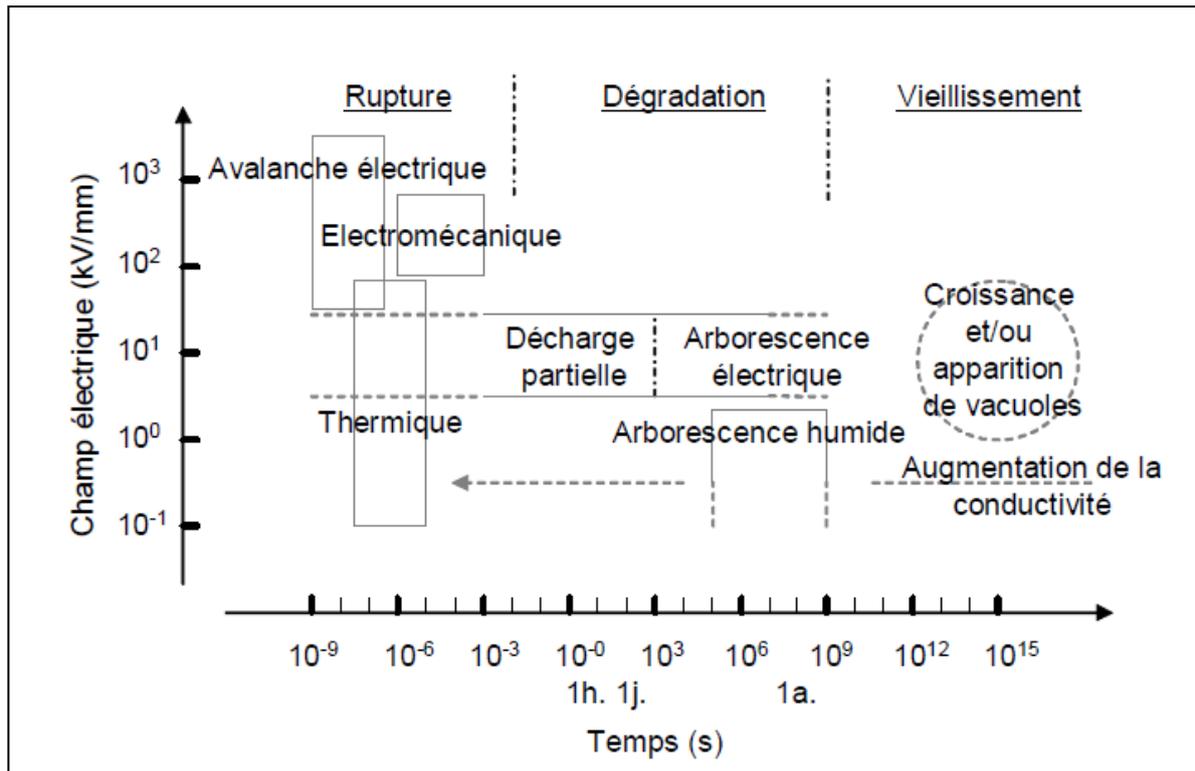
existe des liens entre la quantité de décharges partielles mesurées dans l'isolant et les arborescences électriques [184, 183].

### C.2.2.c. Du vieillissement à la rupture diélectrique

Il existe des centaines de publications décrivant le vieillissement électrique des câbles moyenne et haute tensions [151]. Cependant, les conditions de vieillissement dans ces différents travaux sont très variées : caractéristiques du câble étudié, température, champ électrique, fréquence électrique, morphologie des échantillons, conditions expérimentales, etc. Les données sont donc particulièrement nombreuses, mais il n'existe pas encore de modèle donnant une bonne approximation de la durée de vie d'un câble.

Tous les travaux désignent la rupture diélectrique comme la conséquence finale du vieillissement électrique et conduisant à la fin de vie de l'isolant. Cependant, les chercheurs ne donnent pas tous les mêmes causes. Certains mettent principalement en cause les effets négatifs des charges d'espace [185]. Pour d'autres, ce serait plutôt les décharges partielles qui en seraient la cause [150, 186, 187]. Enfin, Crine et al. incriminent la dégradation des liaisons moléculaires et la formation de sub-microcavités [154, 188-190].

Ainsi, les phénomènes mis en jeu sont complexes et nombreux et font toujours l'objet de nombreuses recherches. Il est possible de résumer les mécanismes de vieillissement électrique selon le schéma suivant (*figure 42*) [191].



**Figure 42:** Schéma général des différents mécanismes de vieillissement électrique du PRC [191].

### C.2.2.d. Modèles de durée de vie électrique

Comme pour le vieillissement thermique, il existe plusieurs modèles de durée de vie électrique, les plus utilisés étant ceux basés sur une loi de puissance inverse et ceux décrits par une loi de type exponentiel.

#### i. Modèle de puissance inverse

Il s'agit d'un modèle empirique qui est donné par la relation [192, 151] :

$$t(E) = CE^{-n}$$

Avec  $t$  la durée de vie

$n$  et  $C$  des constantes dépendant des conditions expérimentales

et  $E$  le champ électrique appliqué

Ou alors, en appliquant le logarithme, il vient :

$$\log(t) = \log(C) - n \log(E)$$

## Chapitre I

---

Ainsi, il faut tracer le log du champ électrique  $E$  en fonction du log de  $t$  pour vérifier la validité du modèle. Le modèle de puissance inverse est le plus populaire mais présente des limitations pour les champs forts ou nuls. Il existe de nombreuses variantes de ce modèle.

### *ii. Modèle exponentiel*

Le deuxième modèle le plus utilisé est de type exponentiel et s'écrit [192, 151]:

$$t(E) = Ae^{(-BE)}$$

*Avec  $t$  la durée de vie*

*$A$  et  $B$  des constantes dépendant des conditions expérimentales*

*et  $E$  le champ électrique appliqué*

En appliquant le logarithme, on obtient :

$$\log(t) = \log(A) - BE$$

Ainsi, la validation du modèle se fait en traçant le champ électrique  $E$  en fonction du log de  $t$ .

Ces deux modèles ne sont utilisés que pour des vieillissements électriques, c'est-à-dire en absence des autres contraintes. Ils ne permettent pas de décrire le comportement des isolants qui subissent des contraintes multiples.

### **C.2.3. Couplage des contraintes**

Un des objectifs de ces travaux de thèse est de faire subir au matériau PRC des vieillissements accélérés sous plusieurs contraintes : thermique, humidité, électrique et mécanique. En effet, pendant la durée de fonctionnement du câble, l'isolant en PRC subira simultanément toutes ces contraintes. Il est donc très important d'inclure certains couplages de contraintes dans notre étude.

Ainsi, des échantillons de câbles seront soumis à une contrainte thermique en plus d'une contrainte électrique élevée. De même, des études seront faites en couplant contrainte thermique et humidité relative. Les études de vieillissement mécanique sont cependant beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre et les travaux de la littérature sur ce sujet sont particulièrement rares [193-195].

Un certain nombre d'études ont déjà été réalisées sur le couplage des contraintes, en particulier thermique et électrique. On peut notamment citer les travaux de Simoni et al. [196, 197, 192], Montanari et al. [198, 199], Crine et al. [154, 200, 155, 188], Reuter et al. [201-203],

## Chapitre I

Ramu et al. [204] et Dakin et al. [150]. Ces travaux ont notamment permis de donner naissance à de nombreux modèles de durée de vie, présentés ci-dessous :

### i. Modèle d'Eyring

Le modèle d'Eyring est notamment utilisé pour décrire le vieillissement thermique sous une contrainte mécanique ou électrique de plusieurs polymères. Ce modèle s'écrit :

$$t(E, T) = ae^{\left(\frac{E_a - V\sigma}{RT}\right)}$$

*Avec  $T$  la température*

*$E_a$  l'énergie d'activation du vieillissement thermique*

*$V$  paramètre de sensibilité de la contrainte  $\sigma$  qui correspond à un volume molaire d'activation*

*$R$  la constante des gaz parfaits*

### ii. Modèle de Crine

Le modèle de Crine est basé sur les concepts thermodynamiques de la théorie d'Eyring. Ce modèle propose un mécanisme de vieillissement basé sur la formation de cavités submicroniques dans le matériau. Selon Crine, le vieillissement électrique se fait en deux étapes :

- En premier lieu, on observe un processus moléculaire qui consiste en la déformation des chaînes macromoléculaires du PRC lorsqu'il est soumis à une tension alternative. Ce réarrangement du volume libre induit la formation de microcavités dans le matériau.
- Ensuite, des phénomènes purement électriques, comme des décharges partielles (elles-mêmes induites par l'injection et l'accélération de charges sous l'action d'un champ électrique), peuvent conduire à augmenter la taille des microcavités en cassant des liaisons chimiques. L'accumulation de ces phénomènes peut ensuite conduire à la rupture diélectrique finale.

$$t(E, T) = -\frac{h}{2kT} e^{\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)} \operatorname{csch}\left(\frac{e\lambda E}{kT}\right)$$

*Avec  $T$  la température (K)*

*$E$  le champ électrique (kV/mm)*

*$h$  la constante de Planck*

*$k$  la constante de Boltzmann (J/K)*

## Chapitre I

*e* la charge élémentaire (C)

$\lambda$  la distance d'accélération des électrons, pouvant correspondre à la déformation d'une chaîne macromoléculaire

$\Delta G$  l'énergie libre d'activation d'un processus chimique

### iii. Modèle de Simoni

Le modèle de Simoni est une combinaison du modèle de puissance inverse et de la loi d'Arrhenius. Simoni propose une théorie selon laquelle la dégradation de l'isolant survient essentiellement à cause des décharges partielles lorsqu'une forte contrainte alternative est appliquée. Ainsi, le modèle propose l'équation suivante pour décrire la durée de vie d'un matériau diélectrique :

$$L(E, T) = L_0 \exp^{-(B\Delta T)} \left( -\frac{E}{E_0} \right)^{-(n-b\Delta T)}$$

Avec  $L_0$  la durée de vie à température ambiante et en l'absence de champ électrique

$E$  le champ électrique (kV/mm)

$B$ ,  $b$  et  $n$  des constantes dépendant des conditions expérimentales

et  $\Delta T = 1/T - 1/T_0$

$T_0$  et  $E_0$  sont des valeurs de référence de la température et du champ électrique respectivement

### iv. Modèle de DMM

Le modèle de Dissado-Mazzanti-Montanari (DMM) prend en compte l'effet des charges d'espace. Le modèle s'appuie sur le fait que des défauts dans l'isolant permettent de piéger des charges d'espace, ce qui provoque des sur-sollicitations locales et accélère le vieillissement. La rupture diélectrique finale de l'isolant est donc la conséquence de nombreuses réactions locales qui provoquent des changements morphologiques : proportion phase amorphe / cristalline, distribution de taille des cristallites, épaisseurs des lamelles cristallines, etc. La durée de vie de l'isolant s'écrit de la façon suivante :

$$t(E, T) = \left( \frac{h}{2kT} \right) \exp \left( -\frac{\Delta G - C \left( \frac{E^{4b}}{2} \right)}{kT} \right) * \frac{\ln[(A_q - A_o)/(A_q - A_c)]}{\cosh \left( \frac{\Delta G - C \frac{E^{4b}}{2}}{2kT} \right)}$$

# Chapitre I

---

*Avec  $E$  le champ électrique (kV/mm)*

*$T$  la température (K)*

*$A_0$ ,  $A_c$  et  $A_q$  représentent respectivement la valeur initiale, la valeur critique (de rupture diélectrique) et la valeur à l'équilibre d'une concentration  $A$  d'un état chimique*

*$\Delta G$  la différence d'énergie libre entre un état d'énergie  $A_1$  et  $A_2$*

*$h$  la constante de Planck (J.s)*

*$k$  la constante de Boltzmann (J/K)*

*$C$  une constante empirique*

De nombreux autres modèles plus ou moins complexes existent, mais aucun ne permet de prédire la durée de vie d'un câble électrique en condition d'usage. En effet, aucune relation n'a encore été établie entre des « marqueurs potentiels » de vieillissement et les propriétés fonctionnelles diélectriques. Le point commun entre tous ces modèles est que le vieillissement de l'isolant provoque la formation de cavités et de craquelures. Cependant, l'explication des origines de ces phénomènes diffère d'un modèle à un autre. Il est très difficile d'appliquer ces différents modèles en ingénierie pour prédire la durée de vie d'un câble, en particulier à cause du très grand nombre de paramètres qu'il faudrait prendre en compte [149]. Il est donc important de concentrer les recherches sur l'explication des différents mécanismes de vieillissement et la détermination de marqueurs de vieillissement associés, plutôt que de déterminer les différents paramètres de vieillissement pour tous les cas de figure, ce qui est quasi-impossible.

## **D. Conclusion**

Nous proposons dans cette thèse de déterminer des marqueurs chimiques ou physico-chimiques aux différentes échelles d'analyse (moléculaire, macromoléculaire, morphologique, microstructurale et macroscopique) pour ensuite les relier aux pertes de performances de l'isolant. L'objectif visé est de comprendre les mécanismes de vieillissement des matériaux diélectriques constitutifs des câbles afin de pouvoir anticiper leur fin de vie (à l'aide d'une modélisation des effets des contraintes multiples de fonctionnement des câbles : électrique, mécanique, thermique et humidité).

En outre, la plupart des études existantes sur ce sujet font référence au vieillissement du PRC pur (formulation modèle sans additifs), ce qui ne simule pas l'état réel du matériau dans des conditions de fonctionnement. Dans ces travaux, des matériaux PRC réels (formulation

## Chapitre I

---

industrielle) sont étudiés. Cela implique de travailler sur des formulations industrielles et d'étudier le comportement du PRC sous différentes contraintes, avec notamment la présence des couches semi-conductrices environnantes.



## **CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES**

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux et les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le travail, ainsi que les conditions d'analyse. Nous présenterons ensuite les méthodes qui ont été choisies afin d'appliquer différentes contraintes de vieillissement aux échantillons.

## SOMMAIRE CHAPITRE II

<b>CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES.....</b>	<b>89</b>
<b>A. MATERIAUX ETUDIES .....</b>	<b>91</b>
<b>A.1. Les échantillons de câbles .....</b>	<b>91</b>
A.1.1. Les câbles « réels » (HTA).....	91
A.1.2. Le mini-câble modèle .....	91
<b>A.2. Les granulés et les plaques .....</b>	<b>92</b>
<b>A.3. Les formulations des isolants et semi-conducteurs .....</b>	<b>93</b>
<b>B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS.....</b>	<b>94</b>
<b>B.1. Méthodes de caractérisation de la composition chimique .....</b>	<b>94</b>
B.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	94
B.1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	96
B.1.3. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Extraction-GC/MS) .....	97
B.1.4. Pyrolyse couplée à l'analyse GCMS (Pyrolyse-GCMS).....	97
B.1.5. Analyse multiéléments (ICP/AES) .....	98
B.1.6. Extraction Soxhlet .....	98
<b>B.2. Outils d'analyse des propriétés physico-chimiques .....</b>	<b>99</b>
B.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	99
B.2.2. Temps d'induction à l'oxydation (TIO) .....	100
B.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	101
B.2.4. Fraction de gel .....	102
B.2.5. Densitométrie.....	103
<b>B.3 Méthodes de caractérisation des propriétés fonctionnelles .....</b>	<b>104</b>
B.3.1. Traction uniaxiale .....	104
B.3.2. Mesure des propriétés électriques.....	105
B.3.2.a. Mesure de la résistance latérale $R(s)$ et de la résistivité du semi-conducteur externe $\rho(s)$ .....	105
B.3.2.b. Mesure de la résistance $R(i)$ et de la résistivité volumique de l'isolant $\rho(i)$ .....	106
B.3.2.c. Mesure du facteur de pertes ( $\tan \delta$ ) et de la capacité ( $C$ ).....	107
<b>C. CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT .....</b>	<b>108</b>
<b>C.1. Vieillissement Thermique .....</b>	<b>108</b>
<b>C.2. Vieillissement Thermique sous humidité .....</b>	<b>108</b>
<b>C.3. Vieillissement Thermoélectrique .....</b>	<b>108</b>
C.3.1. Conditions de vieillissement et échantillonnage.....	108
C.3.2. Description des montages réalisés.....	110
C.3.3. Préparation et mise en place des tronçons de câbles modèles et des jonctions .....	113
<b>D. RECAPITULATIF DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT ET DES ECHANTILLONS.....</b>	<b>114</b>

### **A. Matériaux étudiés**

#### **A.1. Les échantillons de câbles**

##### **A.1.1. Les câbles « réels » (HTA)**

Les fournisseurs de câbles sont nombreux sur le marché français et les formulations des matériaux constitutifs de chaque couche de câble peuvent être différentes. Pour mieux comprendre les mécanismes de vieillissement de l'isolant en PRC, quatre échantillons de câbles HTA différents (nommés A, B, C, D, E) provenant de fournisseurs différents et représentatifs de ce qui se trouve actuellement sur le réseau d'Enedis ont été étudiés. Ces échantillons proviennent de câbles souterrains neufs (non vieillis) de tension nominale 12/20 kV (tension de phase/entre phases). Les structures et dimensions varient légèrement d'un fournisseur à un autre, mais ils présentent tous la composition globale suivante (*figure 43*) :

- 2 mm de gaine extérieure en PE ou PVC ;
- un écran en aluminium ~0,1 mm d'épaisseur ;
- entre 0,5 et 1 mm de semi-conducteur externe (il s'agit la plupart du temps d'un copolymère de PE chargé en noir de carbone) ;
- entre 4 et 5 mm d'isolant en polyéthylène réticulé chimiquement ;
- entre 0,5 et 1 mm de semi-conducteur interne ;
- entre 6 et 7 mm (de rayon) d'âme conductrice en aluminium.



*Figure 43: Câble « réel » de diamètre 4 cm, tension nominale 12/20 kV).*

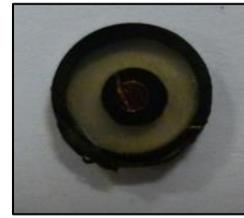
##### **A.1.2. Le mini-câble modèle**

La production d'un mini-câble modèle (matériau noté F, *figure 44*) a été sous-traitée à un câblier. L'intérêt de ce format consiste à accélérer les phénomènes de vieillissement tout en conservant un environnement semblable à celui d'un câble réel. Il a été notamment utilisé pour

## Chapitre II

les vieillissements thermoélectriques. Sa composition est la suivante :

- semi-conducteur externe d'épaisseur 0,7 mm ;
- isolant en RPC d'épaisseur 1,5 mm ;
- semi-conducteur interne d'épaisseur 0,7 mm ;
- âme conductrice en cuivre de rayon 0,69 mm.



*Figure 44: Mini-câble de diamètre 8 mm*



*Figure 45: câble HTA réel (gauche) et mini-câble (droite).*

### **A.2. Les granulés et les plaques**

En plus du mini-câble défini précédemment, deux types de granulés de polyéthylène provenant également du même fournisseur F ont été utilisés, à savoir :

- Des granulés de polyéthylène non stabilisé. A partir de ces granulés, des plaques de PE pur de 2 mm d'épaisseur ont été fabriquées à l'aide d'une presse industrielle en utilisant le protocole suivant :
  - Fusion des granulés à 120°C pendant 60 secondes sous une pression de 20 bars.
  - Augmentation de la pression à 200 bars pendant 2 min.
  - Refroidissement de 120 à 35°C pendant 400 secondes sous 200 bars.
- Des granulés de polyéthylène stabilisé et chargé au peroxyde de dicumyle. La formulation de ces granulés et de l'isolant F (mini-câbles) sont identiques (mêmes antioxydants et même peroxyde). Le protocole suivi pour la fabrication de plaques à partir de ces granulés est le suivant :
  - Fusion des granulés à 120°C pendant 60 secondes sous une pression de 20 bars.
  - Rampe de 120 à 180°C en 240 secondes (15°C/min) et sous une pression de 200 bars.
  - Réaction de réticulation à 180°C pendant 480 secondes sous une pression de 200 bars.
  - Refroidissement de 180 à 35°C pendant 600 secondes sous 200 bars.

## Chapitre II

---

Ces plaques ont été fabriquées afin de suivre l'évolution des propriétés thermiques et mécaniques du PE et du PRC après avoir subi divers niveaux de contraintes thermiques.

### **A.3. Les formulations des isolants et semi-conducteurs**

Les évolutions des propriétés des isolants et des semi-conducteurs des différents fournisseurs ont été suivies après avoir subi différentes contraintes climatiques : thermiques et humidité et également électriques. Pour mieux comprendre les mécanismes de vieillissement qui ont eu lieu au sein des différentes couches, il est primordial d'avoir une information au moins qualitative sur leurs formulations. Les analyses réalisées seront détaillées au Chapitre III (« *Caractérisations initiales des matériaux* »). Elles ont fait ressortir en particulier les informations suivantes :

- Les analyses physico-chimiques ont montré que les couches isolantes A, B, C et E sont constituées principalement de polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) au peroxyde de dicumyle (DCP). Seul l'isolant D est composé d'un « polyéthylène-co-ester » à base de poly(méthyl acrylate). Ces matériaux ne contiennent pas ou extrêmement peu de charges minérales et possèdent au moins deux antioxydants : un antioxydant de process de type IRGAFOS (IRGAFOS 168, 176, etc.) et un ou plusieurs antioxydants phénoliques de type IRGANOX (IRGANOX 1010, 1076, 1035, etc.). Des antioxydants aminés comme la triméthylquinoline (TMQ) peuvent également être présents en faible quantité dans certains isolants.
- Les matériaux semi-conducteurs sont de plusieurs natures : ceux provenant des fournisseurs A, B et C sont composés de copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) et de PRC, ceux du fournisseur D sont en copolymère éthylène-acrylate d'éthyle (PEEA), alors que ceux du fournisseur E sont en copolymère éthylène-acrylate de butyle (EBA). Tous ces semi-conducteurs sont également réticulés au DCP. Les analyses physico-chimiques ont montré que la plupart d'entre eux sont stabilisés au TMQ ou à la dihydrotriméthyl quinoléine (Flectol H), c'est-à-dire par des antioxydants aminés très communs dans le domaine des matériaux diélectriques et semi-conducteurs. Des huiles lubrifiantes de type acide gras C<sub>16-18</sub> et de l'érucylamide ont également été détectées, ainsi que des colles de type poly(acrylonitrile-butadiène) (PAN) pour permettre une bonne adhésion entre les couches semi-conductrices et l'isolation. Les semi-conducteurs présentent un taux de charges (minérales et organiques) important, principalement du noir de carbone et de faibles quantités de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>).

### **B. Techniques de caractérisation et méthodes de préparation des échantillons**

Ce paragraphe propose un bref descriptif des différentes analyses physico-chimiques, thermiques et électriques qui ont été réalisées au cours de ces travaux de thèse. Ces caractérisations ont pu être réalisées au sein des trois laboratoires partenaires (LEPMI, IES, PIMM) à l'exception des RMN, GC-MS et ICP-AES qui ont été sous-traitées à la société CATALYSE à Marseille. Certaines caractérisations comme l'IRTF ont été pratiquées sur tous les matériaux (isolants, granulés, plaques et semi-conducteurs). D'autres analyses, telle que l'ICP, ont été réalisées uniquement sur les semi-conducteurs.

#### **B.1. Méthodes de caractérisation de la composition chimique**

##### **B.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

###### *i. Principe de la mesure*

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique expérimentale non destructive qui permet de déterminer la nature des fonctions chimiques présentes dans une solution, une poudre ou un film solide. La technique utilise pour cela les propriétés vibrationnelles et rotationnelles des différentes liaisons chimiques des molécules lorsqu'elles sont traversées par un faisceau infrarouge. Ainsi, après avoir appliqué la transformée de Fourier, l'obtention d'un spectre infrarouge permet l'identification de bandes infrarouges caractéristiques d'une liaison chimique. Il est alors possible, en analysant tout le spectre, de remonter à la structure chimique du composé analysé.

Dans cette thèse, l'analyse IRTF a été utilisée pour déterminer la nature chimique des additifs, en particulier les antioxydants présents dans les isolants. Les liaisons polaires sont particulièrement sensibles à cette technique. L'analyse IRTF s'est donc révélée également très efficace pour suivre la formation de groupements carbonyles et donc, pour évaluer l'état d'oxydation des isolants au cours de leur vieillissement.

###### *ii. Conditions opératoires*

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge SPOTLIGHT 400 PERKIN ELMER (*figure 46*), dans une gamme spectrale comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Chaque spectre présenté constitue la moyenne de 32 enregistrements.



**Figure 46:** Spectromètre infrarouge Spotlight 400.

Trois types d'échantillons ont été analysés :

- *Des films transparents* d'une dizaine de micromètre à 1 mm d'épaisseur (coupés au microtome LEICA RM 2165) pour les analyses des matériaux isolants, et des pastilles KBr (obtenues en utilisant une presse CARTER modèle 3620) pour les spectres de référence des antioxydants et du peroxyde de dicumyle. Les analyses ont donc été réalisées en transmission. L'avantage des mesures en transmission est qu'il est possible de remonter à la concentration d'un groupe fonctionnel (en plus de son identification) en utilisant la loi de Beer-Lambert, à condition de connaître le coefficient d'extinction molaire de la fonction chimique en question. Cette loi s'écrit de la façon suivante :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon l \quad (1)$$

Avec  $A$  absorbance (sans dimension),  $\varepsilon$  coefficient d'extinction molaire de la fonction chimique à quantifier ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $l$  l'épaisseur de l'échantillon (cm),  $C$  concentration de l'espèce chimique (mol/l),  $I_0$  intensité de la lumière incidente (cd) et  $I$  intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon (cd).

- *Des échantillons sous forme liquide*, placés dans une cellule universelle liquide de marque PERKIN ELMER (**figure 47**). Des fenêtres en ZnSe (matériau réputé pour être totalement inerte et insoluble dans l'eau) ont été employées. Des cadres rectangulaires en PTFE de 1 mm d'épaisseur ont été utilisés pour avoir une quantité suffisante de matière et observer des bandes d'absorption IR appartenant aux additifs présents en très faible concentration.

## Chapitre II

- *Des films opaques* pour les échantillons de semi-conducteur chargés en noir de carbone. Les analyses ont donc été réalisées en réflexion sur un Crystal ZnGe. L'analyse ATR (Attenuated Total Reflexion) a été employée pour caractériser qualitativement la surface d'échantillons opaques.



**Figure 47:** Cellule universelle liquide Perkin Elmer.

### **B.1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

#### *i. Principe de la mesure*

La RMN est basée sur le fait que, soumis un champ électromagnétique statique, certains noyaux atomiques de spin non nul ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  par exemple) peuvent absorber l'énergie. Cette absorption d'énergie fait transiter les spins des noyaux vers un état moins stable. Le retour à une énergie de spin plus stable se traduit par une dissipation d'énergie par relaxation. Cette énergie de dissipation est ensuite analysée et permet d'identifier avec précision des groupements chimiques tels que : CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C=C ou C=O, dans le cas de la RMN du proton ou du carbone. Selon les conditions opératoires, la technique peut être soit qualitative, soit quantitative.

Dans le présent travail, la RMN du solide a été utilisée pour identifier la nature des semi-conducteurs. Cette technique a également été employée pour déterminer les proportions des différents monomères constituant les copolymères (EVA, EBA, PEEA).

#### *ii. Conditions opératoires*

L'appareil utilisé est un spectromètre BRUKER 400 Ultrashield Avance (HRMAS) de fréquence 400 MHz. La vitesse de spin utilisée est de 4 kHz. Les produits à analyser sont gonflés dans un solvant (CDCl<sub>3</sub>) et les spectres présentés ont été obtenus après 10 240 accumulations. Un délai de relaxation de D1=5s a été choisi (après vérification que les intégrales étaient stables

## Chapitre II

---

au-delà de cette valeur de D1) afin d'estimer de façon quasi-quantitative les proportions des différents motifs des copolymères présents.

### **B.1.3. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Extraction-GC/MS)**

#### *i. Principe de la mesure*

Les échantillons à analyser subissent en premier lieu une extraction à l'aide d'un montage à reflux. Les composés extractibles sont alors concentrés dans un solvant puis sont injectés dans une colonne chromatographique qui va permettre la séparation des différents produits en les faisant éluer dans un solvant adéquat. Les produits arrivent alors un à un dans un spectromètre de masse qui permet l'identification des différents composés grâce à la comparaison des spectres de produits pré-enregistrés dans la base de donnée interne (mesures externalisées chez CATALYSE).

#### *ii. Conditions opératoires*

Les analyses GC/MS ont été réalisées sur des échantillons de semi-conducteur. Ceux-ci ont tout d'abord été soumis à une extraction dans 50 ml de dichlorométhane à reflux pendant 3 h. Les masses extraites sont alors d'environ 0,2 g par échantillon. Ensuite, les analyses par GC/MS ont été réalisées à l'aide d'un Chromatographe HEWLETT PACKARD 6890 et d'un spectromètre de masse AGILENT 5973 avec les caractéristiques suivantes :

- Colonne : HP-5MS UI (capillaire, méthyl-silicone greffée 5% PH ME siloxane), 30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m.
- Injecteur : split/splitless à 300°C – mode sans fuite (Sensibilité maximale)
- Injection : 1  $\mu$ l de la solution d'extraction – Temps de retard du solvant : 3'

### **B.1.4. Pyrolyse couplée à l'analyse GCMS (Pyrolyse-GCMS)**

#### *i. Principe de la mesure*

L'échantillon à analyser est pyrolysé à haute température, ce qui permet de dégrader le polymère et certains additifs en composés volatiles, qui sont ensuite expulsés sous forme gazeuse vers une colonne chromatographique et un spectromètre de masse. Le spectre alors obtenu est appelé « pyrogramme ».

## Chapitre II

### *ii. Conditions opératoires*

L'appareil GC/MS est le même que celui décrit à la section B.14. Le pyrolyseur utilisé est un PYROBROBE 500. Les caractéristiques de la manipulation sont les suivantes :

- Colonne : 5MS (capillaire, méthyl-silicone greffée 5% PH ME siloxane), 30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m.
- Injection : quelques mg – Temps de retard du solvant: 0
- Sensibilité : mode *fuite 50*

### **B.1.5. Analyse multiéléments (ICP/AES)**

#### *i. Principe de la mesure*

Cette technique, aussi appelée « Analyse screening par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit », permet d'identifier de très faibles traces d'une trentaine d'éléments dans un matériau. L'échantillon à analyser est nébulisé par une torche à plasma Argon à plus de 6000°C. Ensuite, l'échantillon est atomisé et ionisé sous forme de cations monovalents. Enfin, les ions sont focalisés puis séparés en fonction de leur rapport masse atomique/charge. La détection se fait grâce à un multiplicateur d'électrons.

Dans ce travail, l'analyse ICP/AES a été utilisée pour identifier la présence d'impuretés métalliques dans les semi-conducteurs. Cette technique permet également de confirmer la présence de certaines charges minérales comme le ZnO ou le CaCO<sub>3</sub>, grâce à la détection de quantités importantes de Zn et Ca.

#### *ii. Conditions opératoires*

Avant l'analyse, les échantillons sont attaqués par un mélange d'acides forts (acide nitrique-chlorhydrique-fluorhydrique) lors d'un processus de chauffage dans un four à micro-ondes. Ensuite, environ 0,1 g d'échantillon sont utilisés pour chaque mesure.

### **B.1.6. Extraction Soxhlet**

#### *i. Principe de l'expérimentation*

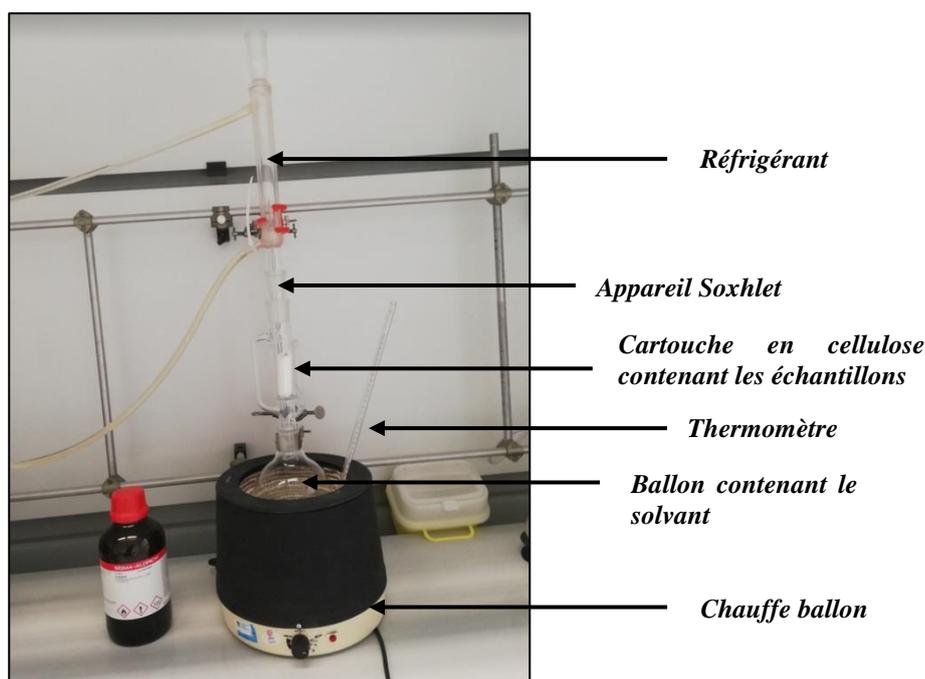
Afin de mieux comprendre les phénomènes de vieillissement du PRC, il est nécessaire d'obtenir un maximum d'information sur la formulation. Les additifs ont été extraits grâce à une technique d'extraction liquide-solide en utilisant un appareil de Soxhlet. Ensuite, le filtrat a été analysé en utilisant d'autres techniques comme l'analyse IRTF ou RMN. Pour cela, l'isolant est découpé en petits morceaux qui sont placés dans une cartouche filtre en cellulose poreuse, elle-même disposée dans un Soxhlet. Un réfrigérant est monté sur le Soxhlet et le tout

## Chapitre II

est placé sur un ballon contenant le solvant d'extraction. Une source chaude est utilisée pour atteindre la température d'ébullition du solvant et commencer l'extraction. A la différence d'un simple montage à reflux, un système de siphon permet de renouveler en permanence le solvant au niveau de la cartouche filtre en cellulose, ce qui accroît la qualité de l'extraction.

### *ii. Conditions opératoires*

Dans le cadre de cette thèse, toutes les extractions Soxhlet (*figure 48*) ont été réalisées pendant 48h minimum au reflux du p-xylène sur 3 à 10g d'échantillon placés dans des cartouches en cellulose (taille : 22 x 80 mm<sup>2</sup>, porosité : 4-12 µm).



*Figure 48: Montage Soxhlet pour les extractions d'additifs.*

## **B.2. Outils d'analyse des propriétés physico-chimiques**

### **B.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

#### *i. Principe de la mesure*

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry - DSC) caractérise les propriétés thermiques du polymère. La mesure dynamique des échanges de chaleur entre un échantillon et une référence permet de déterminer des paramètres thermiques tels que la température de fusion  $T_f$ , la température de cristallisation et leurs enthalpies. Avec ces grandeurs, il est notamment possible de déterminer le taux de cristallinité de l'échantillon,

## Chapitre II

si l'on connaît l'enthalpie de fusion du cristal parfait. Selon la littérature [34], cette valeur vaut  $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J.g}^{-1}$  dans le cas du PE. Le taux de cristallinité  $\chi$  peut alors se calculer en appliquant la règle de trois :

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100$$

Dans ces travaux de thèse, la DSC a principalement été utilisée pour suivre l'évolution des paramètres thermiques ( $T_f$ ,  $\chi$ ) au cours des vieillissements des échantillons, car ils peuvent constituer des marqueurs de vieillissement thermique.

### *ii. Conditions opératoires*

Toutes les analyses ont été réalisées sur 5 à 10 mg de matière à l'aide d'un appareil de type DSC 7 PERKIN ELMER (**figure 49**), sous flux d'azote, dans une gamme de températures comprises entre 30 et 160°C et avec une vitesse de balayage en température de 10°C/min. Avant chaque série de mesures, une ligne de base a été réalisée, avec une variation de  $\Delta H$  inférieure à 0,2 J/g sur une plage de 300°C, à l'aide d'étalons en indium et en zinc.



**Figure 49:** Appareil DSC 7 Perkin Elmer.

Lors du traitement des résultats, la deuxième montée en température est analysée pour s'affranchir de l'histoire thermique du matériau et déterminer les paramètres initiaux. En revanche, la première montée en température est observée lorsque l'on veut déterminer l'évolution des paramètres thermiques en fonction des différentes contraintes appliquées.

### **B.2.2. Temps d'induction à l'oxydation (TIO)**

#### *i. Principe de la mesure*

La mesure TIO consiste à déterminer le temps d'induction à l'oxydation d'un matériau à une température donnée, c'est-à-dire le temps nécessaire pour détecter le début de l'oxydation de l'échantillon sous un flux d'oxygène pur. L'oxydation démarre lorsque tous les antioxydants

## Chapitre II

---

présents dans sa formulation ont été consommés. Cette mesure permet notamment de suivre la consommation chimique et/ou la perte physique des antioxydants d'un échantillon en fonction du temps de vieillissement.

### *ii. Conditions opératoires*

Les mesures de TIO ont été réalisées sur des calorimètres Q10 et Q20 de la société TA Instruments, préalablement calibrés avec de l'indium pur. L'échantillon, d'une masse comprise entre 5 et 10 mg, est placé dans une capsule en aluminium ouverte, elle-même placée dans le four du calorimètre. L'échantillon est ensuite chauffé de 25°C à 190°C sous un flux d'azote de 50 ml.min<sup>-1</sup>. Après une isotherme à 190°C pendant 5 min, le flux d'azote est remplacé par un flux d'oxygène pur (50 ml.min<sup>-1</sup>), puis les variations du flux de chaleur sont mesurées au cours du temps. Le TIO correspond au pied (onset) du pic d'oxydation sur le thermogramme DSC.

### **B.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

#### *i. Principe de la mesure*

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer les variations de masse d'un polymère en fonction du temps et de la température. Elle peut être utilisée pour déterminer la température de dégradation par perte de masse d'un matériau et permet également de déterminer le taux de charges présentes dans la formulation d'un polymère.

Dans cette étude, les isolants ne sont pas chargés. Seule la température de dégradation du matériau est suivie au cours du vieillissement. Ce paramètre peut donc renseigner sur l'état de dégradation avancé ou non de l'échantillon vieilli. Les semi-conducteurs étant fortement chargés en noir de carbone, un programme ATG spécifique a été utilisé afin de déterminer le taux de charges et différencier le noir de carbone des autres charges minérales.

#### *ii. Conditions opératoires*

Les analyses sur les isolants ont été réalisées sur 10 à 15 mg d'échantillon dans une TG 209 F1 de marque NIETSH. Elles ont été faites sous azote dans une gamme de températures de 30°C à 800°C, avec une vitesse de balayage de 10°C/min.

Les analyses sur les semi-conducteurs ont été réalisées à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER « TGA 4000 », selon le protocole suivant :

- Sous azote :
  - 2 minutes à 30°C

- de 30 à 700°C, à 30°C/mn
- palier de 60 minutes à 700°C
- de 700 à 300°C, à 30°C/mn
- Passage sous atmosphère oxydante :
  - palier de 10 minutes à 300°C
  - de 300 à 900°C, à 30°C/mn
  - palier de 20 minutes à 900°C

### **B.2.4. Fraction de gel**

#### *i. Principe de la mesure*

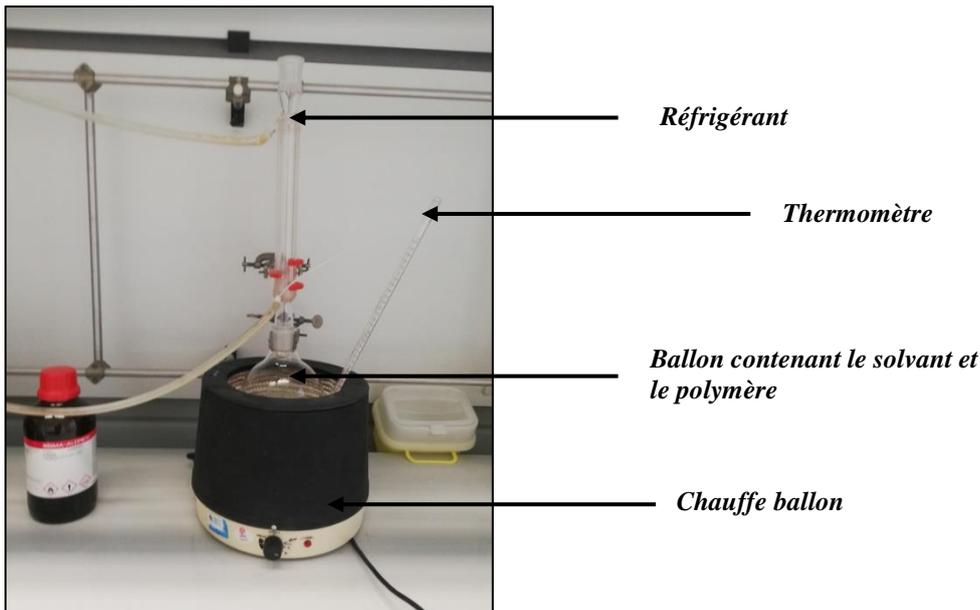
La technique de mesure de la « fraction de gel » met en jeu les propriétés de gonflement et de dissolution des polymères dans un solvant spécifique. L'échantillon polymère, préalablement pesé (masse  $m_1$ ), est plongé dans un solvant pendant au moins 24h. L'échantillon est ensuite séché et sa masse est une nouvelle fois mesurée (masse  $m_2$ ). La fraction de gel ( $fg$ ) est alors donnée par :

$$fg = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (3)$$

Dans le cas de polymères réticulés, la valeur obtenue donne le pourcentage massique de polymère insoluble et constitue une bonne information sur le degré de réticulation.

#### *ii. Conditions opératoires*

Nous avons appliqué cette technique aux différents PRC étudiés. Pour chaque analyse, un montage à reflux a été réalisé (**figure 50**). Entre 10 et 20 mg de matériau ont été plongés dans du p-xylène maintenu à 135°C pendant au moins 24h. La partie réticulée du polyéthylène n'est pas soluble dans le xylène à chaud, contrairement à la partie non réticulée. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'aide d'une cloche sous vide dynamique à 80°C pendant au moins 24h. Chaque valeur de « fraction de gel » donnée dans la suite du mémoire est la moyenne des mesures réalisées sur 3 échantillons.



*Figure 50: Montage à reflux pour les "fractions de gel".*

### **B.2.5. Densitométrie**

#### *i. Principe de la mesure*

Pour évaluer la densité d'un échantillon, une balance permettant de peser un corps solide dans l'air (A) et dans l'eau (B) est utilisée. Ensuite, la densité de l'échantillon (d) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$d = \frac{A}{A - B} d_0 \quad (4)$$

Avec  $d$  densité de l'échantillon,  $A$  masse de l'échantillon dans l'air,  $B$  masse de l'échantillon dans le liquide de calibrage et  $d_0$  densité du liquide de calibrage.

#### *ii. Conditions opératoires*

Le liquide de calibrage utilisé a été l'éthanol pour permettre une immersion totale des échantillons de PRC (densité inférieure à 1). Chaque résultat présenté constitue la moyenne de trois mesures. Ces analyses permettent d'évaluer l'influence des vieillissements thermiques sur la densité des échantillons de PRC.

## Chapitre II

### B.3 Méthodes de caractérisation des propriétés fonctionnelles

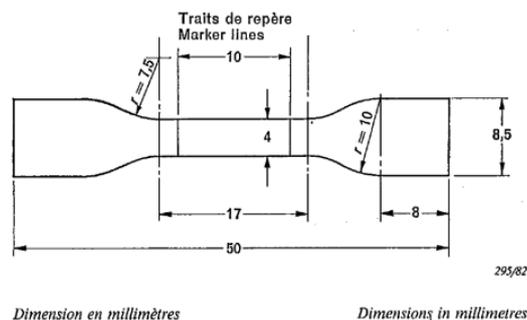
#### B.3.1. Traction uniaxiale

##### *i. Principe de la mesure*

Une éprouvette haltère normalisée est placée entre les mors d'une machine de traction qui tirent sur la partie utile jusqu'à sa rupture. L'allongement et la force appliquée sont enregistrés puis convertis en déformation et contrainte nominales.

##### *ii. Conditions opératoires*

Les tests ont été effectués sur un banc de traction INSTRON. Les éprouvettes ont été obtenues à l'aide d'une presse manuelle et d'un emporte pièce. La vitesse de traction a été choisie de 50 mm/min. Les éprouvettes haltères ont été réalisées suivant la norme NF EN 60811-501 (2012). Leurs dimensions sont indiquées dans **la figure 51** suivante.



**Figure 51:** Dimension d'une éprouvette haltère normalisée selon la norme NF EN 60811-501 (2012).

### B.3.2. Spectroscopie diélectrique

Les analyses électriques ont toutes été réalisées sur des échantillons de mini-câble. Les principaux paramètres, qui ont été mesurés, sont la résistivité de l'isolant  $\rho(i)$ , la résistivité du semi-conducteur externe  $\rho(s)$ , la capacité des échantillons (F) et le facteur de perte  $\tan \delta$ . Les mesures ont toutes été réalisées à l'aide d'un spectroscope d'impédance Modulab Solartron/AMETEK (*figure 52*).



*Figure 52: Spectroscopie d'impédance Modulab (Solartron/AMETEK).*

#### **B.3.2.a. Mesure de la résistance latérale $R(s)$ et de la résistivité du semi-conducteur externe $\rho(s)$**

##### *i. Principe de la mesure*

Pour déterminer la résistivité du semi-conducteur externe, le montage de la *figure 53* a été employé. Une tension continue est appliquée par l'instrument entre les deux anneaux conducteurs, le courant s'établissant entre ces électrodes étant mesuré concomitamment. Après le calcul de la résistance latérale du semi-conducteur  $R(s)$ , comme le rapport entre la tension appliquée et le courant mesuré, la résistivité  $\rho(s)$  du semi-conducteur peut être déterminée avec la relation :

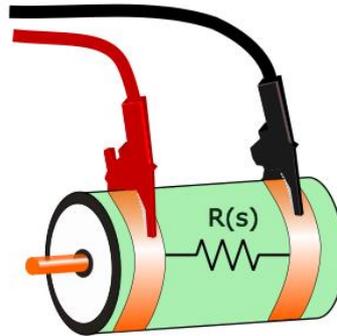
$$\rho(s) = \frac{R(s)S}{l} \quad (5)$$

Avec  $S$  section du semi-conducteur externe ( $m^2$ ) et  $l$  longueur de l'échantillon (m).

## Chapitre II

### ii. Conditions opératoires

Des anneaux en film de cuivre entourant le semi-conducteur externe ont été positionnés avec de la colle conductrice sur la portion de câble à analyser. La mesure du courant entre les deux anneaux a été réalisée en appliquant une tension continue de 120V pendant quelques secondes. Chaque mesure a été répétée trois fois et la valeur retenue a été obtenue en faisant la moyenne des trois résultats.



**Figure 53:** Mesure de la résistivité du semi-conducteur externe.

### **B.3.2.b. Mesure de la résistance $R(i)$ et de la résistivité volumique de l'isolant $\rho(i)$**

#### i. Principe de la mesure

Dans ce cas, on mesure le courant radial s'écoulant à travers l'isolant lorsqu'on lui applique une certaine différence de potentiel continue. Ceci permet de déterminer la résistance équivalente de l'isolant  $R(i)$ , et par la suite, sa résistivité volumique  $\rho(i)$ :

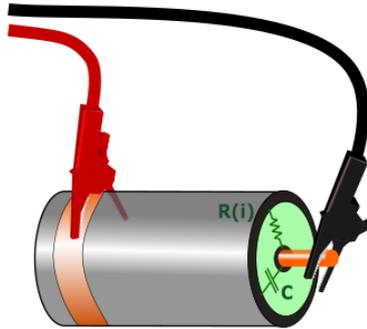
$$\rho(i) = R(i) \frac{2\pi l}{\ln(r_e/r_i)} \quad (6)$$

avec  $l$  longueur de l'échantillon (m),  $r_e$  rayon extérieur de l'isolant (m) et  $r_i$  rayon intérieur de l'isolant (m).

#### ii. Conditions opératoires

Une tension continue de valeur 100 V est appliquée entre l'âme centrale et une électrode réalisée à l'aide d'un film de cuivre entourant le semi-conducteur extérieur (**figure 54**). La tension a été maintenue jusqu'à l'obtention du régime quasi-permanent (après quelques minutes), la valeur du courant nécessaire au calcul de la résistivité étant relevée à ce moment-là. Pour cette mesure, on a considéré (et vérifié numériquement par la suite) que la résistance

radiale des couches semi-conductrices était négligeable devant la valeur  $R(s)$  de la résistance de l'isolant.



**Figure 54 :** Mesure de la résistivité volumique de l'isolant

### **B.3.2.c. Mesure du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) et de la capacité ( $C$ )**

#### *i. Principe de la mesure*

Cette technique consiste à appliquer aux bornes de l'objet d'essai une tension sinusoïdale  $u(t) = U\sqrt{2}\sin(\omega t)$ , de faible amplitude  $U$  et de pulsation  $\omega$  (ou de fréquence  $f$ ,  $\omega = 2\pi f$ ). L'application de cette tension (en notation complexe  $U^*$ ) entraîne des mouvements périodiques des charges liées et libres dans le matériau, dont l'effet est l'apparition d'un courant  $i(t) = I\sqrt{2}\sin(\omega t + \varphi)$  ( $I^*$  en notation complexe), où  $\varphi$  est le déphasage du courant par rapport à la tension. L'instrument utilisé génère la tension  $U^*$  et mesure le courant  $I^*$ , ce qui permet de calculer l'impédance complexe  $Z^* = U^*/I^*$  de l'objet d'essai, donc sa résistance (partie réelle de  $Z^*$ ) et sa réactance (partie imaginaire de  $Z^*$ ), ainsi que son facteur de perte  $\tan \delta$  (rapport des parties réelle et imaginaire de  $Z^*$ ). Tout ceci permet de définir un schéma équivalent de l'objet et de calculer sa capacité équivalente  $C$ .

Nos mini-câbles pouvant être assimilés à des circuits  $R(s)$  série ( $R(i)||C$ ) [205], on peut démontrer que, si le rapport  $R(s)/R(i)$  est très faible (ce qui est le cas dans cette étude, car  $R(s)$  et  $R(i)$  différent de plusieurs décades), le facteur de perte s'écrit :

$$\tan \delta = \omega R(s)C + \frac{1}{\omega R(i)C} \quad (7)$$

## Chapitre II

### ii. Conditions opératoires

Le montage utilisé est celui présenté sur la Figure 13. Les échantillons analysés sont des mini-câbles de longueurs comprises entre 20 cm et 15 m. Compte tenu de la géométrie de ces objets, plus les longueurs sont importantes, plus la résistance radiale  $R(i)$  est faible et la résistance latérale  $R(s)$  est élevée. La résistance volumique de l'isolant  $R(i)$  étant très élevée, les courants mesurés sont extrêmement faibles ( $10^{-12}$  A, voire en-dessous). Les mesures ont donc nécessité l'utilisation d'un module « haute tension » et parfois d'un module faible courant (« femto ampère »), avec les paramètres suivants :

- Tension alternative appliquée 50 V efficace
- Balayage en fréquence entre  $10^6$  Hz et  $10^{-3}$  Hz.
- Acquisition de 5 à 10 points par décade, de 1 à 5 cycles par point.

### **C. Conditions de vieillissement**

Les conditions de vieillissement ont été déterminées après une étude rigoureuse de la littérature sur le sujet et un recensement des moyens disponibles dans les différents laboratoires.

#### **C.1. Vieillissement Thermique**

Les échantillons câbles et plaques ont été soumis à des contraintes thermiques comprises entre  $70^{\circ}\text{C}$  et  $160^{\circ}\text{C}$  pendant des durées variables en fonction de l'état d'avancement du vieillissement.

Pour tous les vieillissements, des étuves thermiques à circulation d'air de marque MEMMERT et HERAUS ont été utilisées.

#### **C.2. Vieillissement Thermique sous humidité**

Les échantillons de câbles et plaques ont été soumis à deux contraintes:

- $70^{\circ}\text{C}$  avec 60% d'humidité relative,
- $90^{\circ}\text{C}$  avec 60% d'humidité relative.

Pour cela, ils ont été placés dans une étuve HPP de 108 litres et une étuve HCP de 153 litres de marque MEMMERT.

#### **C.3. Vieillissement Thermoélectrique**

##### **C.3.1. Conditions de vieillissement et échantillonnage**

Des portions de mini-câble F ont été soumises simultanément à une contrainte thermique

## Chapitre II

et une contrainte électrique sinusoïdale (50 Hz) afin de compléter les essais réalisés sur les échantillons ayant subi uniquement une contrainte thermique. Les conditions de vieillissement thermoélectrique des mini-câbles sont résumées dans *le tableau 7* suivant.

*Tableau 7 : Récapitulatif des conditions de vieillissement thermoélectrique des mini-câbles (F)*

	<i>Mini-câble 1</i>	<i>Mini-câble 2</i>	<i>Mini-câble 3</i>	<i>Mini-câble 4</i>	<i>Mini-câble 5</i>
<i>Longueur du tronçon (m)</i>	8	13	7	15	15
<i>Température de vieillissement (°C)</i>	70	70	90	90	90
<i>Tension appliquée (kV efficaces)</i>	16	12	16	12	12
<i>Champ électrique maximum dans l'isolant (kV/mm efficaces)</i>	15,7	11,8	15,7	11,8	11,8
<i>Durée de vieillissement (mois)</i>	10	10	10	10	10

Afin d'accélérer le vieillissement, les valeurs des tensions appliquées ont été fixées de manière à obtenir des champs dans l'isolant les plus élevés possibles (plusieurs fois supérieurs à ceux endurés par les isolants des câbles HTA, généralement inférieurs à 5 kV/mm), tout en limitant les claquages prématurés pouvant être provoqués par des effets de champ à des endroits présentant des protubérances (notamment les arrêtes des semi-conducteurs).

Il est à noter que toutes les valeurs des tensions et champs électriques dont il sera question dans la suite de ce mémoire sont des valeurs efficaces, données à la fréquence du réseau (50 Hz).

### C.3.2. Description des montages réalisés

Une vue d'ensemble du montage mis en place pour le vieillissement est présentée ci-après (*figure 55*) :

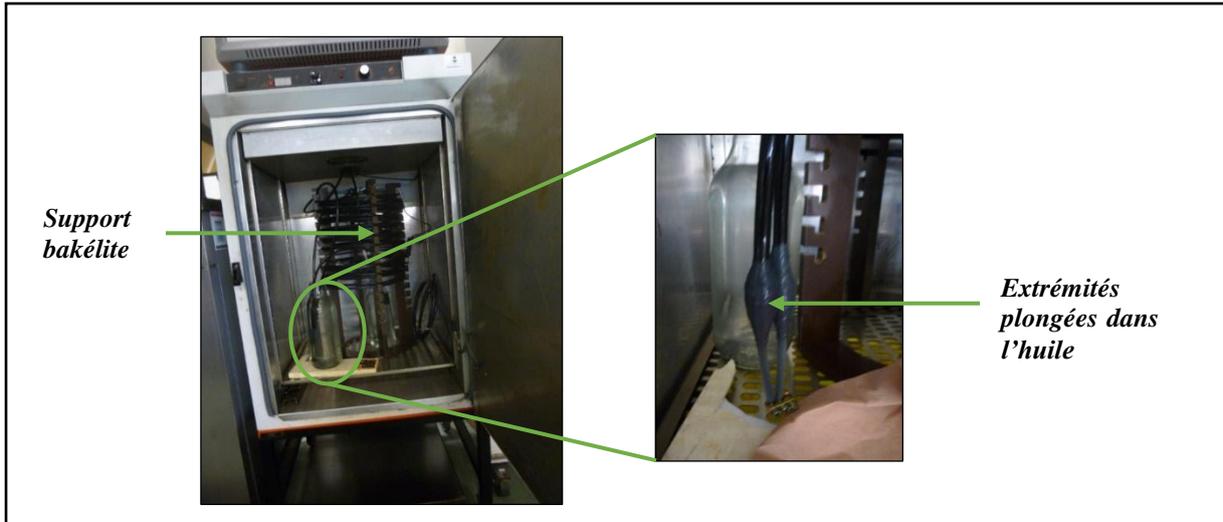


*Figure 55: Installation mise en place pour le vieillissement thermoélectrique.*

L'installation se compose de deux enceintes régulées en température (1 et 2), de deux transformateurs haute tension (3 et 5), de deux tourets placés dans les étuves (sur lesquels sont enroulés plusieurs dizaines de mètres de câble modèle) et de plusieurs passages de câbles et de jonctions à huile.

#### *i. Vieillissement à 70°C (figure 56-(1))*

Les deux portions de câble sont enroulées autour d'un touret en Bakélite. Le tronçon 1, de 8 m de longueur, est soumis à une tension de 16 kV. Le deuxième tronçon est soumis à une tension de 12 kV et mesure 13 m de longueur. Les deux extrémités de chaque tronçon devant être soumises à la même contrainte électrique sont reliées ensemble à l'aide de pièces faites sur mesure. Elles sont immergées dans de l'huile silicone isolante pour réduire le risque de décharges au niveau des arrêtes du semi-conducteur. Le semi-conducteur extérieur de chaque extrémité est enlevé sur une longueur de 20 cm ; les parties dénudées de chaque tronçon de câble sont ensuite placées dans un récipient à huile. Une longueur de câble non soumise à la contrainte électrique est également placée dans l'étuve dans des buts de comparaison (vieillissement thermique uniquement).



**Figure 56:** Etuve à 70°C, petit touret en bakélite et extrémités plongées dans l'huile.

### ii. Vieillissement à 90°C (figure 57-(2))

Le placement des échantillons est identique à l'étuve 70°C, à la différence que les câbles sont placés sur un touret de rayon plus élevé. Le tronçon 3, qui subit 16 kV, fait 7 m de longueur. Le tronçon 4 est soumis à une tension de 12 kV et mesure 15 m de longueur.



**Figure 57:** Etuve à 90°C, grand touret en bakélite.

### iii. Transformateur 12 kV (figure 58)

Ce transformateur (3) permet de délivrer une tension alternative de 12 kV dans les deux étuves. Le courant de sortie est de l'ordre de 25 mA. Le câble de sortie du transformateur (non visible sur la photographie car se trouvant à l'arrière du composant) est introduit dans un récipient rempli d'huile, dans lequel est réalisée une jonction avec deux mini-câbles qui amènent la haute tension vers les systèmes de connexion avec les échantillons placés dans les deux étuves.



**Figure 58:** Transformateur 12 kV.

#### *iv. Transformateur 16 kV (figure 59)*

Ce transformateur (4), de plus forte puissance, délivre une tension de 16 kV aux échantillons placés dans les étuves régulées à 70°C et à 90°C. Le courant absorbé par les échantillons et le système associé est, à cette tension, de 35 mA. Le transformateur est placé dans une enceinte en PMMA d'épaisseur 5 cm, recouverte d'aluminium pour des raisons de sécurité. Seul le panneau de commande du transformateur (5) est visible sur la photographie. Le câble de sortie du transformateur (non visible sur la photographie car se trouvant dans la cage blindée) est introduit dans un récipient rempli d'huile, dans lequel est réalisée une jonction avec deux mini-câbles qui amènent la haute tension vers les systèmes de connexion avec les échantillons placés dans les deux étuves.

*Enceinte fermée avec le transformateur 16 kV*



*Panneau de commande du transformateur 16 kV*

**Figure 59 :** Enceinte blindée contenant le transformateur 16 kV.

## Chapitre II

### v. Sécurité

La présence de la barrière (6) indique que les deux étuves sont sous tension et qu'il est strictement interdit de la franchir. Par ailleurs, des voyants indiquent la présence de la haute tension sur chaque alimentation, et l'accès à la salle est limité (saisie de code). Une perche de mise à la terre est présente et utilisée. Un protocole de mise sous tension et hors tension a été défini et est affiché au niveau de chaque montage.

### **C.3.3. Préparation et mise en place des tronçons de câbles modèles et des jonctions**

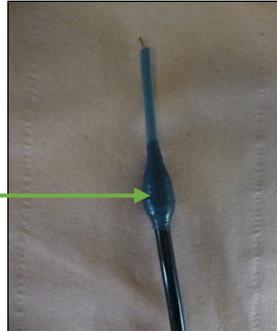
La nature de la contrainte (AC 50 Hz), les valeurs élevées des tensions appliquées, la nature du matériau et la géométrie des échantillons nécessitent, lors de la mise en place des montages, des précautions particulières propres à la haute tension, ceci afin d'éviter les claquages aux extrémités que peuvent provoquer les effets de pointe. La suite de ce paragraphe explique ces différentes précautions :

- La couche semi-conductrice extérieure de chaque extrémité de mini-câble est ainsi enlevée sur une distance de 20 cm à l'aide d'un outil spécifique (ADSM/62-NS) fabriqué par la société ALROC. Après cette étape, la surface de l'isolant et l'extrémité restante de la couche semi-conductrice sont polies avec soin à l'aide de papiers de verre aux granulométries de plus en plus fines, afin, d'une part, d'enlever les irrégularités en surface de l'isolant, et d'autre part de diminuer au maximum l'effet de pointe au niveau du semi-conducteur externe en arrondissant son extrémité.
- Du ruban haute permittivité est utilisé aux niveaux des extrémités pour éviter les phénomènes de claquages prématurés (*figure 60*).
- Une fois cette préparation réalisée, les âmes conductrices en cuivre des câbles qui nécessitent d'être connectées sont introduites dans des pièces spécialement réalisées sur mesure et maintenus ensemble par un système de vis non apparent. Ces pièces sont également polies, notamment au niveau des angles, afin de diminuer au plus les effets de pointe.
- L'intégralité des extrémités dénudées et le système de connexion sont par la suite introduits dans des récipients remplis d'huile isolante, en veillant à ce que la distance entre l'arête du semi externe et la surface de l'huile soit de 10 cm minimum.
- Une fois l'ensemble de ces opérations réalisées, chaque montage est testé en appliquant la tension requise à température ambiante. Sont recherchés en particulier les effets visuels et sonores caractéristiques des ionisations. Si aucun de ces effets ne sont détectés, le système

## Chapitre II

est maintenu sous tension pendant 24 heures. A la fin de cet intervalle, une nouvelle recherche d'effets d'ionisations est effectuée. Si aucun problème n'est détecté, la température est augmentée dans l'étuve à la valeur de consigne (70°C ou 90°C) et le cycle de vieillissement commence.

*Ruban haute permittivité*



**Figure 60:** *Extrémité de mini-câble munie d'un ruban haute permittivité.*

### **D. Récapitulatif des conditions de vieillissement et des échantillons**

Les échantillons analysés proviennent de 5 fournisseurs différents, nommés respectivement A, B, C, D, E et F. Les granulés du fournisseur F ont également permis de fabriquer des plaques calibrées de PE et de PRC. Enfin, les échantillons d'isolant ont été vieillis:

→ seuls : **A, B, C, D et E.**

→ en présence des deux semi-conducteurs (interne et externe) :

**A<sub>sc2</sub>, B<sub>sc2</sub>, C<sub>sc2</sub>, D<sub>sc2</sub>, E<sub>sc2</sub> et F**

→ en présence d'un seul semi-conducteur (interne): **E<sub>sc1</sub>.**

Dans le cas des vieillissements thermoélectriques, seulement le mini-câble F a été mis sous contrainte, ceci afin de se retrouver dans le cas d'un vieillissement accéléré (dû à la taille réduite du câble par rapport aux câbles réels).

## Chapitre II

*Le tableau 8* suivant résume les contraintes de vieillissement employées au cours de cette étude :

*Tableau 8 : Récapitulatif des conditions de vieillissement et des échantillons*

		A		B		C		D		E			Plaques		Mini-câble
		A	A <sub>sc2</sub>	B	B <sub>sc2</sub>	C	C <sub>sc2</sub>	D	D <sub>sc2</sub>	E	E <sub>sc1</sub>	E <sub>sc2</sub>	PE	PRC	F <sub>sc2</sub>
Température	70°C	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	90°C	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	110°C	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	140°C	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Température et humidité	70°C + 60% RH	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x
	90°C + 60% RH	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x
Température et champ électrique	70°C +12 kV														x
	70°C +16 kV														x
	90°C +12 kV														x
	90°C +16 kV														x



## **CHAPITRE III : CARACTERISATIONS INITIALES DES MATERIAUX D'ETUDE**

Dans ce chapitre, nous déterminons les propriétés initiales des différents matériaux de l'étude. Le chapitre se décompose en trois parties, chacune d'entre elles correspondant à une échelle d'analyse différente : moléculaire, microscopique et macroscopique.

La caractérisation des couches isolante et semi-conductrice d'un échantillonnage de câbles industriels représentatifs (notés A, B, C, D et E) ont été réalisées dans le but de déterminer les similitudes et les différences entre les différents fabricants, mais aussi identifier et bien comprendre ensuite l'ensemble des mécanismes de vieillissement susceptibles d'intervenir au cours du fonctionnement d'un câble réel.

## SOMMAIRE CHAPITRE III

<b>CHAPITRE III : CARACTERISATIONS INITIALES DES MATERIAUX D'ETUDE .....</b>	<b>117</b>
<b>A. CARACTERISATIONS A L'ECHELLE MOLECULAIRE .....</b>	<b>120</b>
<b>A.1. Les matériaux isolants (câbles A, B, C, D et E) .....</b>	<b>120</b>
A.1.1. Nature de la matrice polymère .....	120
A.1.2. Identification des Additifs .....	122
A.1.3. Evaluation de la nature et du taux de charges .....	131
A.1.4. Conclusion .....	132
<b>A.2. Les matériaux semi-conducteurs (câbles A, B, C, D et E) .....</b>	<b>132</b>
A.2.1. Nature de la matrice polymère .....	132
A.2.2. Identification des Additifs .....	136
A.2.3. Evaluation de la nature et du taux de charges .....	139
<b>B. CARACTERISATIONS A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE .....</b>	<b>142</b>
<b>B.1. Les matériaux isolants .....</b>	<b>142</b>
B.1.1. Fraction de gel .....	142
B.1.2. Propriétés thermiques .....	143
B.1.3. Température de dégradation .....	144
<b>B.2. Les matériaux semi-conducteurs .....</b>	<b>145</b>
B.2.1. Fraction de gel .....	145
B.2.2. Propriétés thermiques .....	145
B.2.3. Températures de dégradation .....	147
<b>C. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES FONCTIONNELLES .....</b>	<b>148</b>
<b>C.1. Propriétés mécaniques (plaques P1 et P2) .....</b>	<b>148</b>
<b>C.2. Propriétés électriques .....</b>	<b>150</b>
C.2.1. Propriétés des semi-conducteurs .....	151
C.2.2. Propriétés de l'isolant .....	153
C.2.3. Bilan des caractéristiques diélectriques du mini-câble .....	157
<b>Annexes Chapitre III .....</b>	<b>159</b>

## Chapitre III

---

### Introduction au chapitre III

Une approche multi-échelle a été retenue pour déterminer les propriétés initiales de tous les échantillons. Dans un premier temps, les isolants et semi-conducteurs, issus de 5 câbles provenant de fournisseurs différents (A, B, C, D et E) et représentatifs des câbles installés sur le réseau français de distribution d'électricité, ont été analysés aux échelles moléculaire et microscopique pour déterminer leurs caractéristiques chimiques, physico-chimiques et thermiques.

Afin d'étudier l'évolution des caractéristiques mécaniques des isolants en fonction des différentes conditions de vieillissement, deux types de plaques de 2 mm d'épaisseur ont été mis en œuvre à partir de granulés commerciaux identiques à ceux utilisés dans la fabrication de l'isolant d'un mini-câble (noté F) : une plaque en polyéthylène non formulé (P1) et une plaque en polyéthylène réticulé contenant également des antioxydants (P2). La découpe d'éprouvettes haltères dans ces plaques à l'aide d'un emporte-pièce a ensuite permis de suivre la dégradation de l'isolant d'un point de vue mécanique. La dégradation thermique de ces plaques a également été suivie grâce à des caractérisations physico-chimiques.

Enfin, il a été nécessaire d'utiliser des tronçons de mini-câble F pour les vieillissements thermoélectriques. Ce mini-câble a donc préalablement été analysé pour déterminer ses caractéristiques physico-chimiques et électriques.

### A. Caractérisations à l'échelle moléculaire

Avant la mise en place des vieillissements, il était nécessaire de bien caractériser les isolants de tous les fabricants afin de déterminer les paramètres physico-chimiques essentiels à la compréhension des mécanismes en jeu au cours des divers vieillissements.

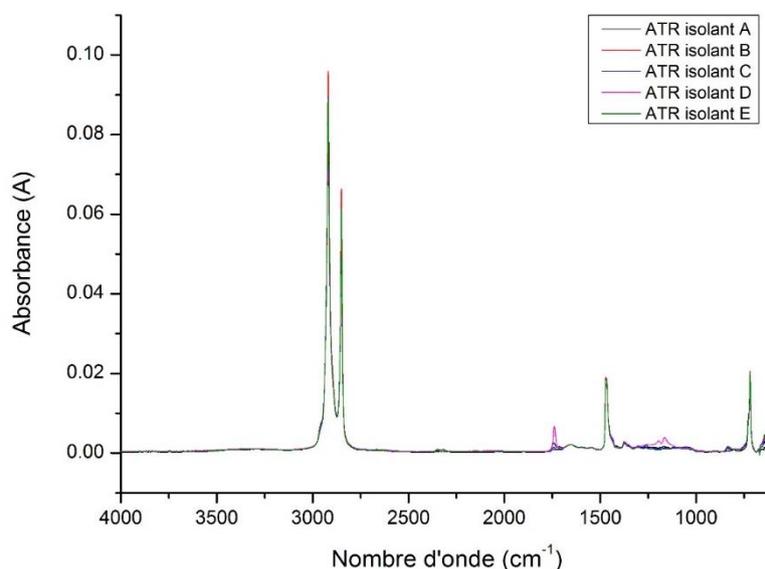
#### A.1. Les matériaux isolants (câbles A, B, C, D et E)

La spectroscopie infrarouge a été utilisée dans le but de confirmer la nature du polymère qui constitue le matériau isolant de nos échantillons de câbles HTA, ainsi que ses possibles formulations, notamment la nature des antioxydants et de l'agent réticulant utilisés par les différents fournisseurs.

##### A.1.1. Nature de la matrice polymère

###### *i. Analyse en mode ATR*

Dans un premier temps, pour déterminer la nature de la matrice polymère, tous les isolants (environ 1 mm) ont été analysés en IR, suivant le mode ATR. Les spectres obtenus se trouvent sur *la figure 61* suivante :



**Figure 61:** *spectres IR-ATR des différents isolants*

Tout d'abord, il est constaté que les spectres IR sont identiques pour les échantillons A, B, C et E. Le spectre IR de l'échantillon D présente, quant à lui, des pics supplémentaires. En accord avec J. Gulmine et al [206], l'ensemble des échantillons contient les bandes caractéristiques principales du polyéthylène présentées dans le tableau suivant :

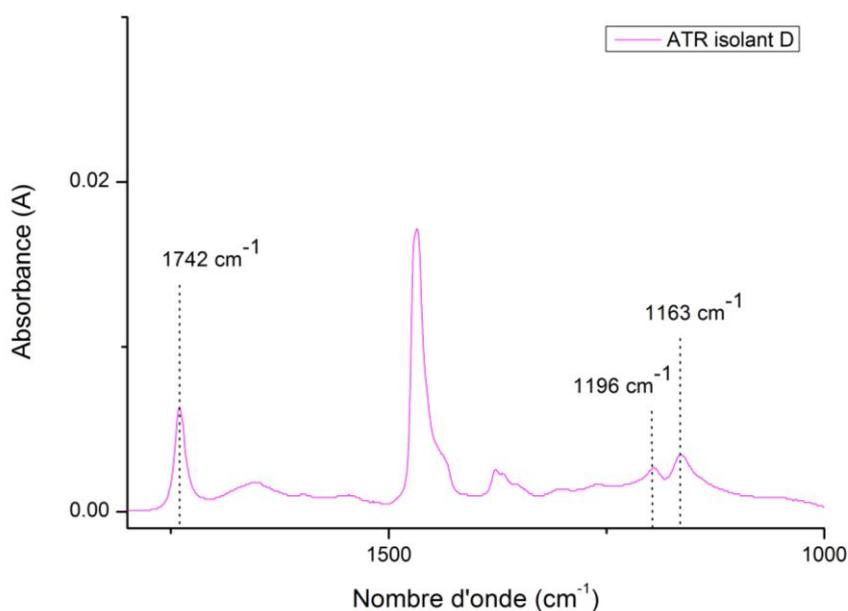
## Chapitre III

*Tableau 9 : bandes caractéristiques du polyéthylène (PE)*

<i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Attribution</i>	<i>Intensité du pic</i>
2920	Vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H <sub>2</sub>	Forte
2850	Vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H <sub>2</sub>	Forte
1473 et 1463	Vibration angulaire de cisaillement de la liaison C-H <sub>2</sub>	Forte
1378	Vibration de déformation symétrique de la liaison C-H <sub>3</sub>	Faible
1368 et 1352	Vibration de déformation angulaire	Moyenne
1304	Vibration de déformation angulaire	Faible
731 et 719	Vibration angulaire de balancement	Moyenne

La forte intensité de la bande à 1378 cm<sup>-1</sup> indique qu'il s'agit d'un polyéthylène basse densité [206]. Les spectres des échantillons A, B, C et E sont identiques à cette échelle.

Des différences sont visibles sur le spectre de l'isolant D. **La figure 62** suivante présente un agrandissement de la région du spectre où l'isolant D possède des pics supplémentaires :



**Figure 62:** zoom du spectre IR-ATR de l'échantillon D entre 1800 et 1000 cm<sup>-1</sup>

## Chapitre III

---

L'isolant D présente ainsi au moins 3 pics supplémentaires: 1163, 1196 et 1742  $\text{cm}^{-1}$ . Les pics se trouvent dans des régions du spectre caractéristiques des liaisons C-O et C=O. Etant donné la proportion importante de ces liaisons et les très bonnes performances fonctionnelles de ce câble neuf, il semble peu probable qu'il s'agisse de fonctions de dégradation chimique. Il s'agit donc d'un copolymère à base d'éthylène et d'un autre motif carbonylé, dont le spectre IR est compatible avec celui d'un poly(méthyl acrylate). Dans la littérature, on observe effectivement l'émergence de nouveaux types d'isolant [207-210] et en particulier, le développement de familles « PE-co-ester », ceci dans le but de lutter contre la propagation des flammes ou la croissance d'arborescence d'eau pouvant conduire au claquage diélectrique du câble. Cet échantillon correspond à un nouveau type de câble homologué mais peu présent sur le réseau français. Il a donc été décidé de privilégier les échantillons standards homopolymère.

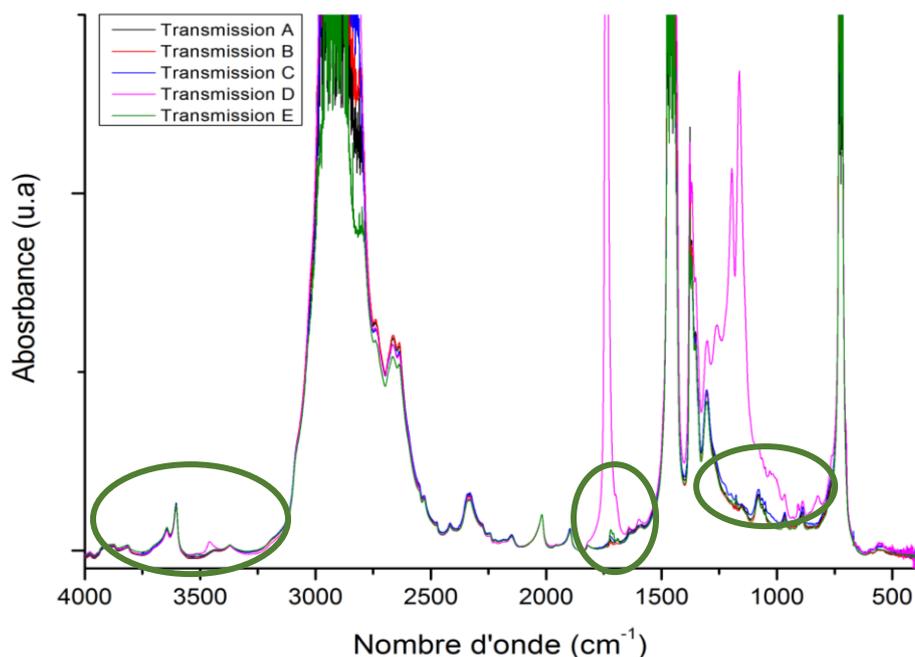
### *ii. Bilan des analyses en mode ATR*

Les analyses IR en mode ATR ont permis de montrer que les échantillons analysés présentent des isolants de deux natures différentes : le matériau isolant des câbles A, B, C et E est principalement constitué de polyéthylène basse densité alors que celui du câble D est constitué d'un copolymère polyéthylène-poly(méthyl acrylate) [211], possédant un faible taux de fonctions méthacrylate.

Afin d'observer plus précisément les additifs présents dans la formulation de ces isolants, il est nécessaire de les analyser par spectroscopie IR en mode transmission. Pour ce faire, les analyses sur films minces ne permettant pas d'observer les pics IR correspondant aux additifs présents en très faible proportion, des films plus épais ont donc été utilisés pour augmenter la sensibilité des mesures. Cette étude fera l'objet de la prochaine partie.

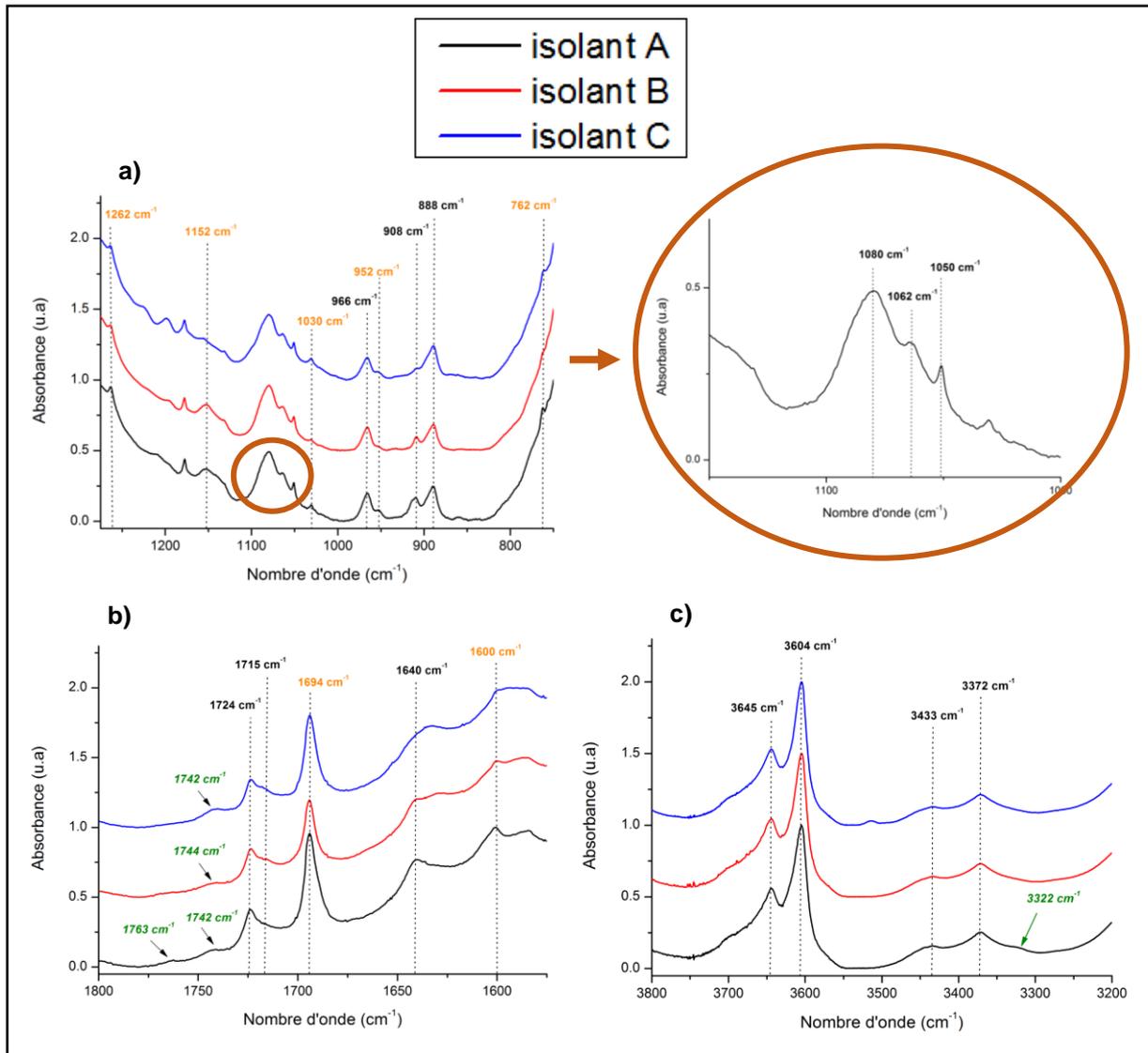
### **A.1.2. Identification des Additifs**

Comme présenté dans le chapitre bibliographique, les additifs attendus dans la formulation des isolants électriques sont majoritairement des antioxydants et l'agent de réticulation. Ces additifs étant utilisés en faible proportion, nous avons réalisé les analyses IR sur des films d'isolants suffisamment épais permettant d'observer les pics de faible intensité appartenant aux additifs. **La figure 63** suivante présente les spectres infrarouges en transmission réalisés sur des films d'isolants d'environ 1 mm d'épaisseur:



**Figure 63:** spectre IR en transmission des différents isolants  
(Absorbance normalisée avec le pic à 2020  $cm^{-1}$ )

Les principaux pics caractéristiques du polyéthylène, observés précédemment en *figure 61*, sont saturés à cause de l'épaisseur très élevée des films. Une partie des pics IR correspondants aux additifs pourrait également se retrouver cachés sous ces pics de forte intensité. En revanche, on remarque maintenant la présence de nombreux autres pics qui n'étaient pas visibles sur les spectres IR des films minces et nous allons essayer de les attribuer. *La figure 64* suivante présente des zooms des trois zones intéressantes à exploiter (représentées par des cercles verts sur la figure 3). Seuls les isolants A, B, C sont présentés car la composition particulière de l'isolant D rend ces zones difficilement exploitables. Les résultats obtenus pour l'isolant E sont présentés à *la figure 66*.



**Figure 64:** spectres IR en transmission des isolants : a) zoom de la zone de 750 à 1300  $\text{cm}^{-1}$  b) zoom de la zone de 1550 à 1800  $\text{cm}^{-1}$  c) zoom de la zone de 3200 à 3800  $\text{cm}^{-1}$

D'autres pics correspondant au PE sont maintenant observables sur les spectres, notamment à 1080, 1062 et 1050  $\text{cm}^{-1}$ . En réalité, l'observation du spectre complet réalisé en transmission met en évidence des dizaines d'autres pics attribués au polyéthylène, même si les modes de vibration associés à chacun d'entre eux ne sont pas toujours connus [60].

### i. Les défauts structuraux

Dans le **tableau 10** suivant, tous les pics infrarouges liés aux « défauts structuraux » et communs aux trois isolants (en **gras** sur les spectres) sont regroupés et attribués [95, 60, 135].

## Chapitre III

*Tableau 10: attribution des pics IR correspondant aux défauts structuraux*

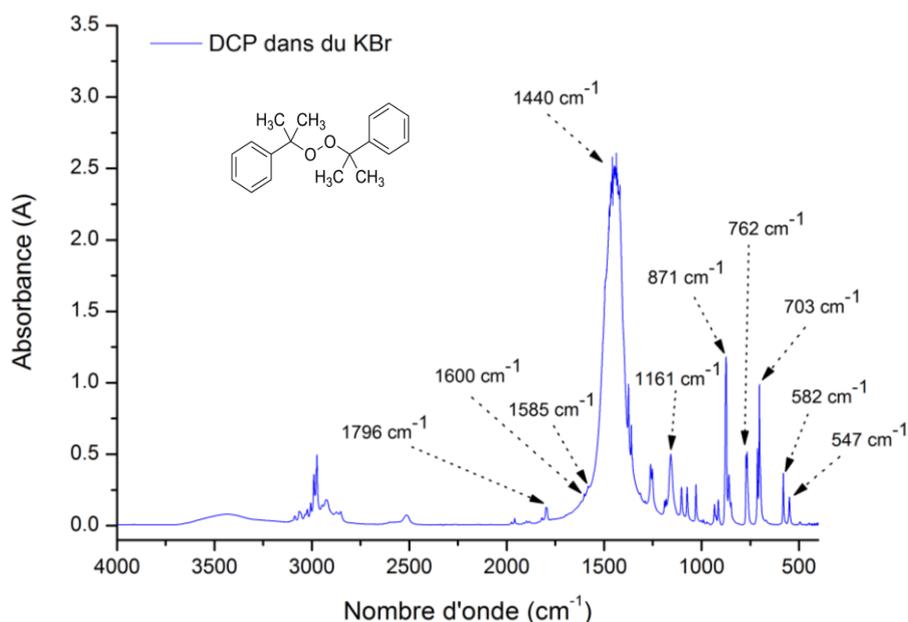
	<i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Attribution</i>
<i>Zone 750-1350 cm<sup>-1</sup></i>	888	R-C-R
	908	RCH=CH <sub>2</sub>
	932	RCH=CH <sub>2</sub> en bout de chaîne
	966	RCH=CHR
<i>Zone 1550-1800 cm<sup>-1</sup></i>	1640	-C=C- correspond à toutes les insaturations contenues dans le PE
	1715	C=O des acides carboxyliques
	1723	C=O des cétones
<i>Zone 3200-3800 cm<sup>-1</sup></i>	3372	O-H liées
	3433	O-H liées
	3604	O-H libres
	3645	O-H libres

Les pics situés entre 1700 et 1800 cm<sup>-1</sup> ainsi que les pics situés entre 3300 et 3700 cm<sup>-1</sup> présentent un intérêt particulier pour cette étude, ils serviront de marqueurs pour de suivre la formation des fonctions carbonyles et hydroxyles créées lors du vieillissement oxydatif des isolants. La spectroscopie infrarouge permet en effet de doser la concentration d'espèces issues de l'oxydation du matériau grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert [2, 79]. Ces espèces chimiques peuvent être de différentes natures : cétones, aldéhydes, esters, acides carboxyliques et hydroperoxydes qui comportent toutes des liaisons carbonyles C=O ou hydroxyles O-H. La présence de ces espèces chimiques dans un isolant neuf est due à une légère thermo-oxydation pouvant se produire lors de la mise en œuvre des granulés ou du câble.

Les pics entre 800 et 1000 cm<sup>-1</sup> ainsi que les pics entre 1500 et 1700 cm<sup>-1</sup> correspondent le plus souvent aux insaturations C=C. Ces insaturations sont des défauts structuraux qui donnent également une bonne idée de l'état de dégradation du matériau au cours du vieillissement. L'évolution de ces pics sera donc également à suivre avec attention.

### ii. L'agent réticulant et les sous-produits de réticulation

L'agent de réticulation actuellement le plus utilisé pour le polyéthylène dans la câblerie est le peroxyde de dicumyle (DCP). Pour optimiser la réticulation du polyéthylène, les câblers utilisent la plupart du temps environ 2% en masse de DCP [44-47]. Il est possible de prouver sa présence dans les isolants en réalisant des spectres IR sur des films épais. En effet, en plus d'avoir des pics caractéristiques, la réticulation au DCP libère des sous-produits de réaction facilement identifiables via les analyses infrarouges : l'acétophénone, l'alcool cumylique et l' $\alpha$ -méthyl-styrène [16, 49]. **La figure 65** présente le spectre IR en transmission du DCP :



**Figure 65:** spectre IR en transmission d'une pastille KBr recouverte de DCP

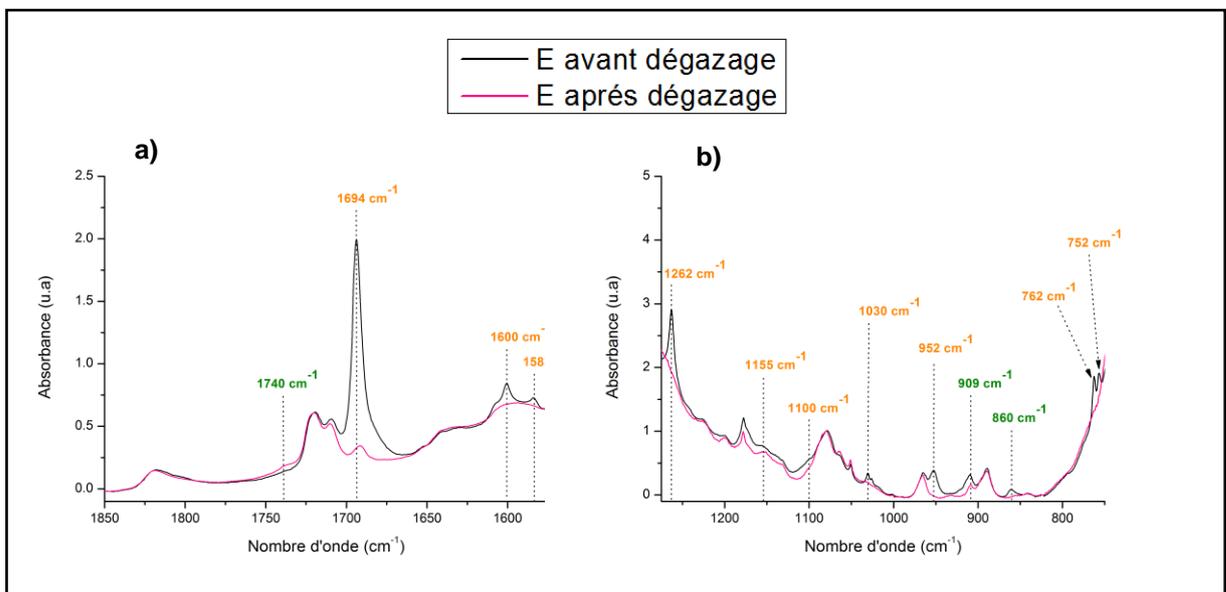
La plupart des pics caractéristiques du DCP se trouvent dans la région comprise entre 1600 et 500  $\text{cm}^{-1}$ , avec la présence d'un pic particulièrement intense vers 1440  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements  $\text{CH}_3$ . *L'annexe 1* regroupe les spectres IR en transmission des produits de décomposition du DCP [212]. *Le tableau 11* suivant liste les pics principaux de l'ensemble de ces produits, à l'exception des pics confondus avec ceux du PE.

*Tableau 11:* pics caractéristiques du DCP et de ses sous-produits de réticulation non superposés avec ceux du PE.

	<i>Formule chimique semi-développée</i>	<i>Bandes visibles en IR sur les spectres des isolants en PE (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>
<b><i>Peroxyde de dicumyle</i></b>	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}_2$	1600, 1500, 1155, 1100, 1030, 760, 700, 580
<b><i>Acétophénone</i></b>	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	1695, 1595, 1265, 1030, 950, 760, 695, 595
<b><i>Alcool cumylique</i></b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	950
<b><i><math>\alpha</math>-méthyl-styrène</i></b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	950, 750

## Chapitre III

- Tous les isolants présentent les pics correspondant aux produits secondaires de la réaction de réticulation à partir du DCP:
  - Les pics à **1694 cm<sup>-1</sup>**, **1262 cm<sup>-1</sup>**, **1030 cm<sup>-1</sup>** et **762 cm<sup>-1</sup>** sont attribués à l'acétophénone, principal sous-produit de la réticulation au DCP [213, 97, 77].
  - Le pic à **952 cm<sup>-1</sup>** correspond à l'alcool cumylique et/ou l' $\alpha$ -méthyl-styrène [44].
  - Tous les spectres présentent un pic bien visible à **1600 cm<sup>-1</sup>**. Le DCP présente un pic à cette longueur d'onde (voir *la figure 65*) ; il peut donc correspondre au DCP résiduel qui subsiste après la réaction de réticulation du PE.
- D'après la littérature [214, 205, 215, 216], les produits de dégradation du DCP sont facilement éliminés du matériau par dégazage. Des dégazages ont donc été réalisés sur les isolants A, B, C et E : des morceaux d'isolant sont découpés puis placés sous une cloche à vide (vide dynamique de 3,8 mbar) à une température de 80°C pendant 48h.
  - Après dégazage ou simple stockage pendant une longue période, tous les pics correspondants au DCP et à ses produits de dégradation disparaissent (**1694 cm<sup>-1</sup>**, **1600 cm<sup>-1</sup>**, **1583 cm<sup>-1</sup>**, **1262 cm<sup>-1</sup>**, **1030 cm<sup>-1</sup>**, **952 cm<sup>-1</sup>** et **762 cm<sup>-1</sup>**). *La figure 66* montre un exemple de dégazage réalisé sur l'isolant du câble E :



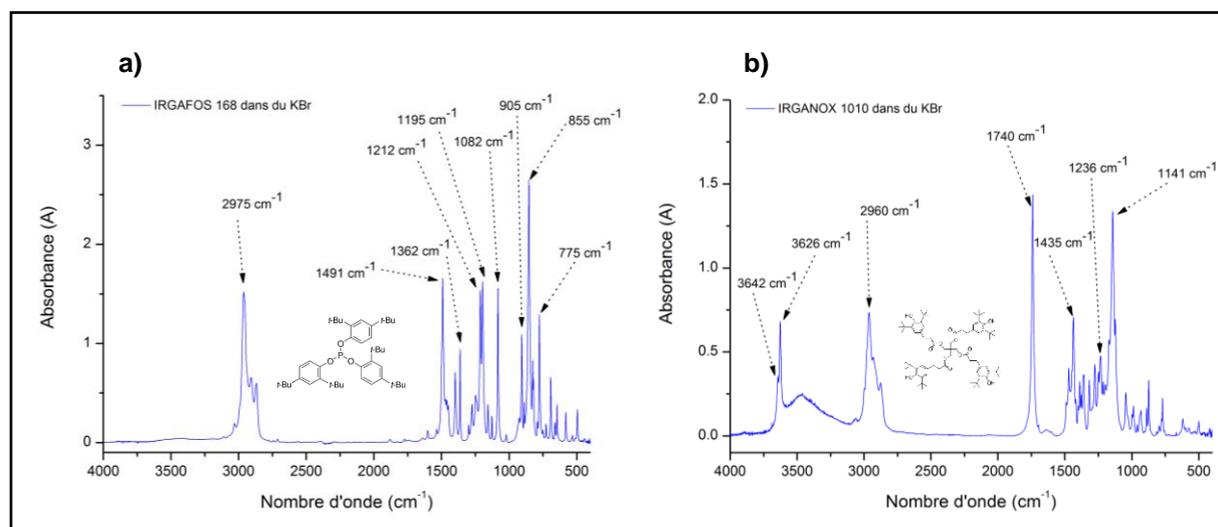
**Figure 66:** spectres IR de l'isolant E avant/après dégazage : a) zoom de la zone de 1550 à 1800 cm<sup>-1</sup>  
b) zoom de la zone de 750 à 1300 cm<sup>-1</sup>

- D'autres pics correspondants à des additifs volatils disparaissent également (**1740 cm<sup>-1</sup>**, **909 cm<sup>-1</sup>** et **860 cm<sup>-1</sup>**). Ceux-ci seront attribués au paragraphe suivant.

## Chapitre III

### *iii. Les antioxydants*

En ce qui concerne les antioxydants ajoutés à la formulation du PRC, les câbliers ont généralement recours à l'action combinée de deux familles : un antioxydant de process et un/des antioxydant(s) pour la stabilité à long terme. L'antioxydant de process le plus utilisé dans l'industrie du câble aujourd'hui est probablement l'IRGAFOS 168 (tris(2,4-di-tert-butylphényl) phosphite), un antioxydant phosphoré particulièrement efficace, qui évite l'oxydation prématurée du PRC lors de sa mise en œuvre [135, 2]. Les antioxydants pour la stabilité à long terme sont, la plupart du temps, des molécules comportant des groupements phénoliques [123, 125, 124, 126-128, 2]. Les IRGANOX et les HALS sont très souvent utilisés. Il en existe de nombreuses versions : IRGANOX 1010, 1038, 1080 etc... D'après la littérature [142, 213, 2], il y a entre 0.2 et 0.5 % en masse d'antioxydants dans les PRC utilisés comme isolant dans les câbles HTA installés sur le réseau, ce qui est extrêmement faible. Il est donc difficile de les identifier parfaitement en utilisant la spectroscopie IR. Nous avons tout de même pu déterminer les familles présentes en utilisant leurs pics caractéristiques de plus grande intensité. Les deux *figures 67a) et 67b)* suivantes représentent les spectres IR réalisés en mode ATR sur des pastilles de KBr recouvertes d'IRGAFOS 168 ou d'IRGANOX 1010 :



**Figure 67:** a) spectre IR de l'IRGAFOS 168 b) spectre IR de l'IRGANOX 1010

Concernant l'IRGAFOS 168, la plupart de ses pics caractéristiques de fortes intensités sont regroupés dans la région IR entre 750 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Les antioxydants phénoliques, comme l'IRGANOX 1010, présentent un pic intense vers 1740  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons carbonyles et deux pics entre 3600 et 3650  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des liaisons O-H des fonctions phénoliques.

## Chapitre III

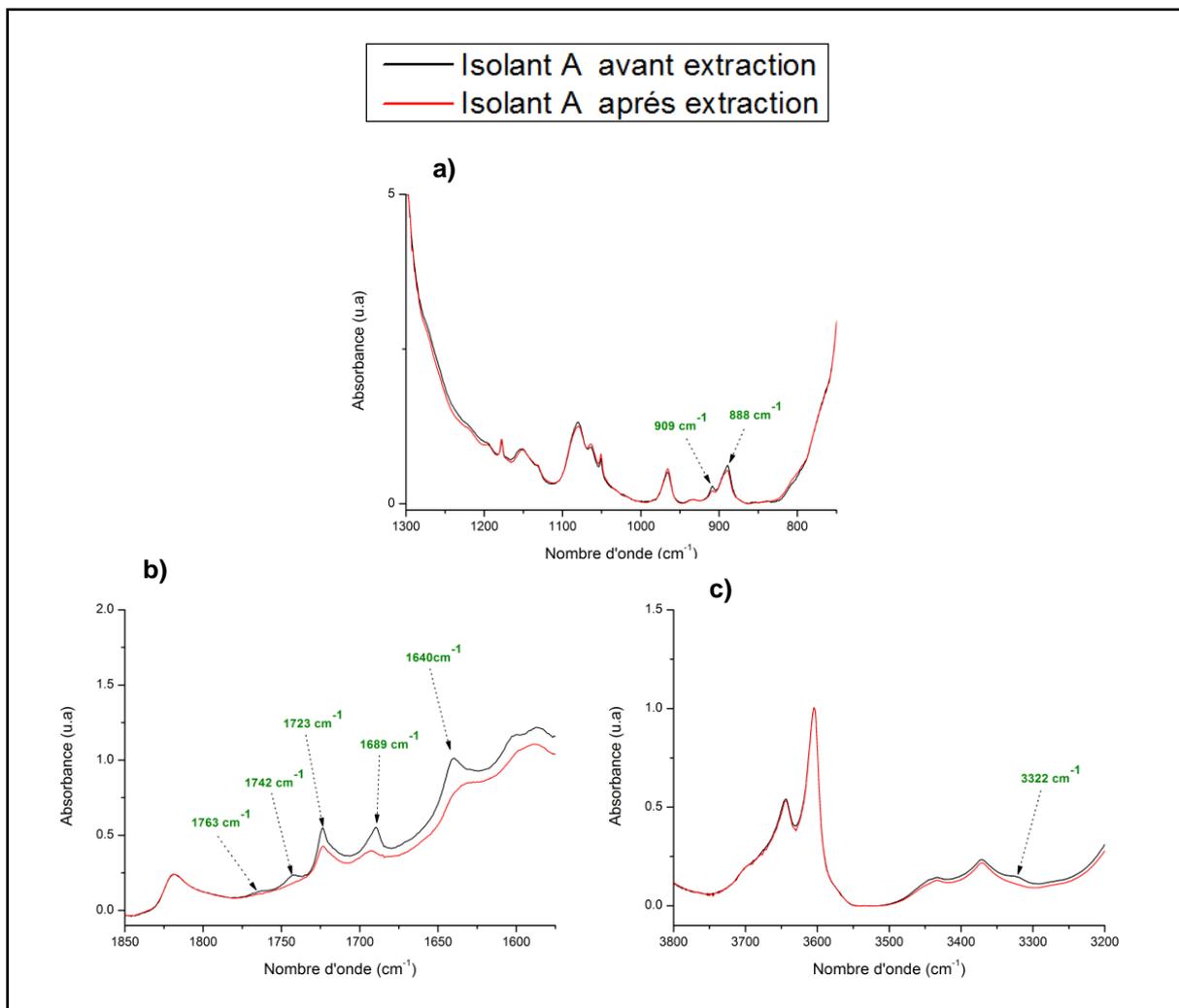
*Tableau 12 : pics caractéristiques de l'IRGAFOS 168 et de l'IRGANOX 1010 que l'on retrouve sur les spectres IR des différents isolants.*

	<i>Formule chimique semi-développée</i>	<i>Bandes caractéristiques principales en IR (cm<sup>-1</sup>)</i>
<b>IRGAFOS 168</b>	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}]\text{P}_3$	1212; 1195; 905; 860; 775
<b>IRGANOX 1010</b>	$[\text{HO}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2]_4\text{C}$	3642; 3626; 1740; 1236; 1141

- D'après les travaux de Földes et al. [135], l'observation du pic résiduel à **855 cm<sup>-1</sup>** est un bon indicateur pour identifier la présence de l'IRGAFOS 168. Son pic à **1195 cm<sup>-1</sup>** est également observable. Concernant l'IRGANOX 1010, l'analyse des spectres IR est plus délicate. Le zoom sur la zone de 1800 à 1600 cm<sup>-1</sup> montre bien un pic de très faible intensité à **1740 cm<sup>-1</sup>** pour tous les isolants. Ce pic appartient certainement à un ou plusieurs antioxydants phénoliques, mais il est difficile à ce stade de donner la nature exacte de la molécule. D'autres pics sont visibles uniquement sur certains spectres. Il s'agit d'antioxydants propres à chaque fournisseur. Par exemple, le spectre IR de l'isolant A présente un pic supplémentaire à **3322 cm<sup>-1</sup>**. Il pourrait s'agir des liaisons N-H d'un antioxydant aminé.
- Pour obtenir plus d'informations sur les additifs, des extractions Soxhlet ont été réalisées. Le xylène a été choisi pour son aptitude à être à la fois un très bon solvant de nombreux composés organiques et le seul bon agent de gonflement du PRC. Il possède donc une bonne capacité pour l'extraction des additifs des isolants en PRC étudiés. *La figure 68* présente les zooms des spectres IR obtenus pour un exemple d'isolant avant et après 48h d'extraction. L'analyse de ces spectres permet de tirer les conclusions suivantes :
  - En plus de la disparition de tous les pics correspondants au DCP et à ses produits de décomposition (**en orange**), il est constaté la disparition ou la diminution de cinq pics supplémentaires : **1763, 1742, 1689, 1640 et 888 cm<sup>-1</sup>**.
  - Les pics entre 1800 et 1600 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribués aux liaisons C=O contenues dans la formule chimique des antioxydants phénoliques [142, 2]. Les pics correspondants aux liaisons O-H de ces composés phénoliques (entre 3600 et 3700 cm<sup>-1</sup>) ne sont pas visibles sur les spectres IR car ils sont confondus avec les pics d'oxydation du polyéthylène présentant une intensité beaucoup plus importante.

## Chapitre III

- Le pic à  $909\text{ cm}^{-1}$  qui disparaît également peut être attribué à l'IRGAFOS 168 résiduel [135, 2].
- Enfin, la disparition du pic à  $3322\text{ cm}^{-1}$  indique l'extraction d'un antioxydant comportant une/des liaison(s) N-H (amine encombré).



**Figure 68:** spectre IR en transmission avant/après extraction, cas de l'isolant A a) zoom de la zone de 750 à 1300  $\text{cm}^{-1}$  b) zoom de la zone de 1550 à 1800  $\text{cm}^{-1}$  c) zoom de la zone de 3200 à 3600  $\text{cm}^{-1}$

### *iv. Bilan sur l'identification des additifs*

Pour conclure sur l'identification des additifs par spectroscopie IR après leur extraction Soxhlet, nous pouvons affirmer qu'il s'agit d'une technique efficace pour mieux appréhender la nature des antioxydants présents dans le polyéthylène réticulé chimiquement. Etant donné la grande disparité des additifs possibles, il s'agit plutôt ici de déterminer les grandes familles présentes. A noter que de nombreux pics correspondant aux additifs sont confondus avec des pics du polyéthylène de forte intensité. Ainsi, cette étude a permis de prouver que les isolants ont tous été réticulés au peroxyde de dicumyle. De plus, tous les isolants contiennent un

## Chapitre III

IRGAFOS comme antioxydant de process et contiennent un ou plusieurs antioxydants phénoliques de type IRGANOX pour leur stabilité à long terme, et éventuellement des HALS. La synergie des antioxydants et les nombreux pics infrarouges observés dans la zone des carbonyles suggèrent que plusieurs antioxydants de formules chimiques différentes et en proportions différentes sont utilisés pour optimiser la stabilité à long terme de l'isolant. C'est notamment le cas de l'isolant A, puisque les spectres IR semblent confirmer la présence de nombreux pics supplémentaires (fonction C=O et N-H) qui suggèrent l'utilisation de plusieurs types d'antioxydants.

### A.1.3. Evaluation de la nature et du taux de charges

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées pour déterminer le taux de charges présent dans les différents isolants. **La figure 69** montre l'ensemble des ATG réalisées sous un flux d'azote et jusqu'à 600°C concernant les isolants A, B, C, D et E. Ces analyses permettent de dire que les isolants ne contiennent aucune charge minérale. En effet, la masse d'échantillon passe de 100% à 0% au terme de l'analyse. Ce résultat est observé sur l'ensemble des isolants étudiés dans ce projet de thèse. La formulation des isolants se résume au DCP ainsi qu'aux antioxydants présents en très faible quantité (< 0.5 % wt.).

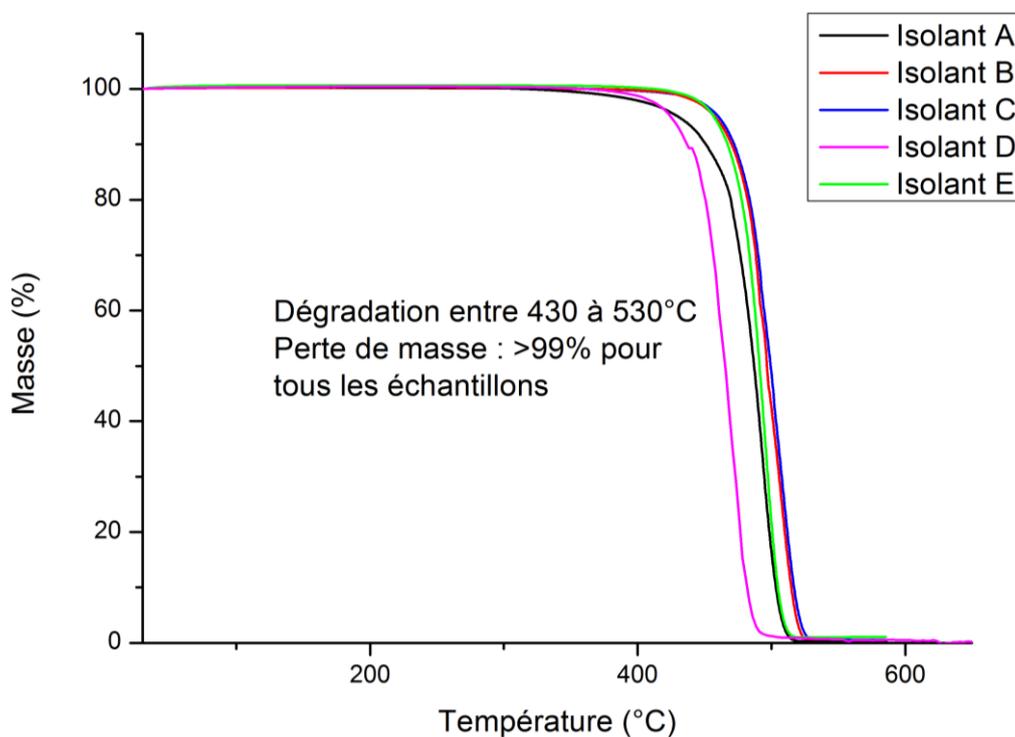


Figure 69: Thermogrammes ATG de l'ensemble des isolants, sous un flux d'azote (10°C/min)

### **A.1.4. Conclusion**

Pour conclure sur les analyses initiales, nous pouvons dire que les formulations des différents isolants en PRC sont très proches, à l'exception de l'isolant D. Tous les fabricants utilisent les mêmes familles d'antioxydants. De même, l'ensemble de ces câblers utilise le DCP comme agent de réticulation et aucune charge minérale. Un des objectifs clé du projet étant de réaliser des vieillissements thermoélectriques afin d'étudier leurs impacts sur les propriétés physico-chimiques des isolants électriques, un mini câble modèle a été spécialement fabriqué. Le dimensionnement de ce mini-câble a été défini au préalable afin d'appliquer des tensions raisonnables permettant de simuler un vieillissement accéléré. Pour être au plus proche de la réalité, l'isolant de ce mini-câble est également en PRC réticulé au DCP. Les antioxydants utilisés sont également de type IRGAFOS et IRGANOX.

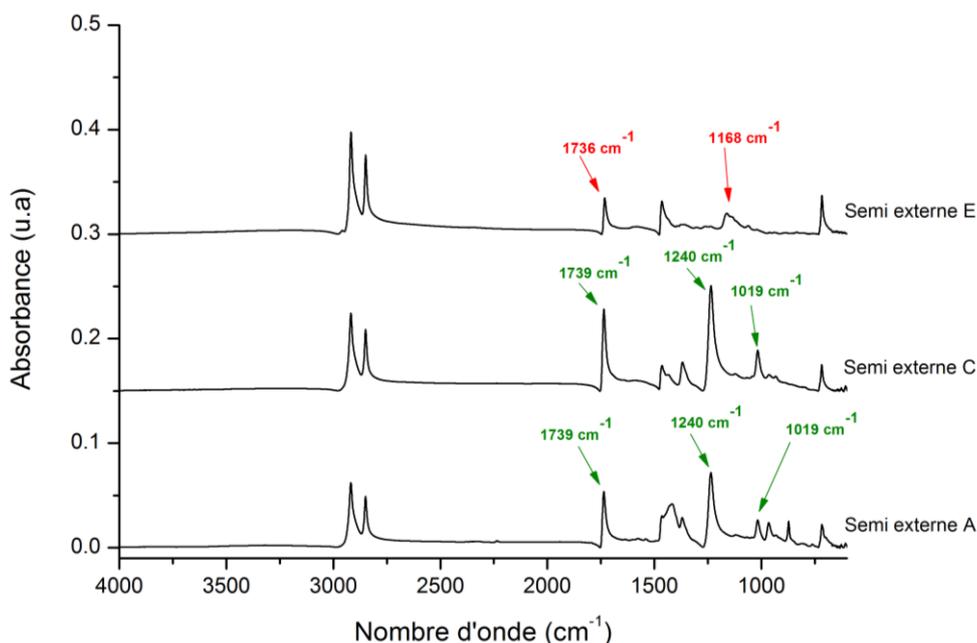
Pour être représentatif des conditions de vieillissement des couches isolantes des câbles réels, des vieillissements en présence des semi-conducteurs ont été menés. Il nous a semblé donc pertinent de connaître également la nature des semi-conducteurs qui entourent la partie isolante des câbles. Cette étude fait l'objet de la prochaine section.

## **A.2. Les matériaux semi-conducteurs (câbles A, B, C, D et E)**

### **A.2.1. Nature de la matrice polymère**

#### *i. Identification de la nature de la matrice principale*

L'aspect noir des semi-conducteurs indique qu'ils sont fortement chargés en noir de carbone, ce qui est à l'origine de leurs propriétés semi-conductrices. En raison de l'opacité des échantillons, les analyses IR ont pu être réalisées en mode ATR uniquement. L'ensemble des spectres sont visibles en *annexe 2. La figure 70* suivante reprend les 3 spectres les plus représentatifs.



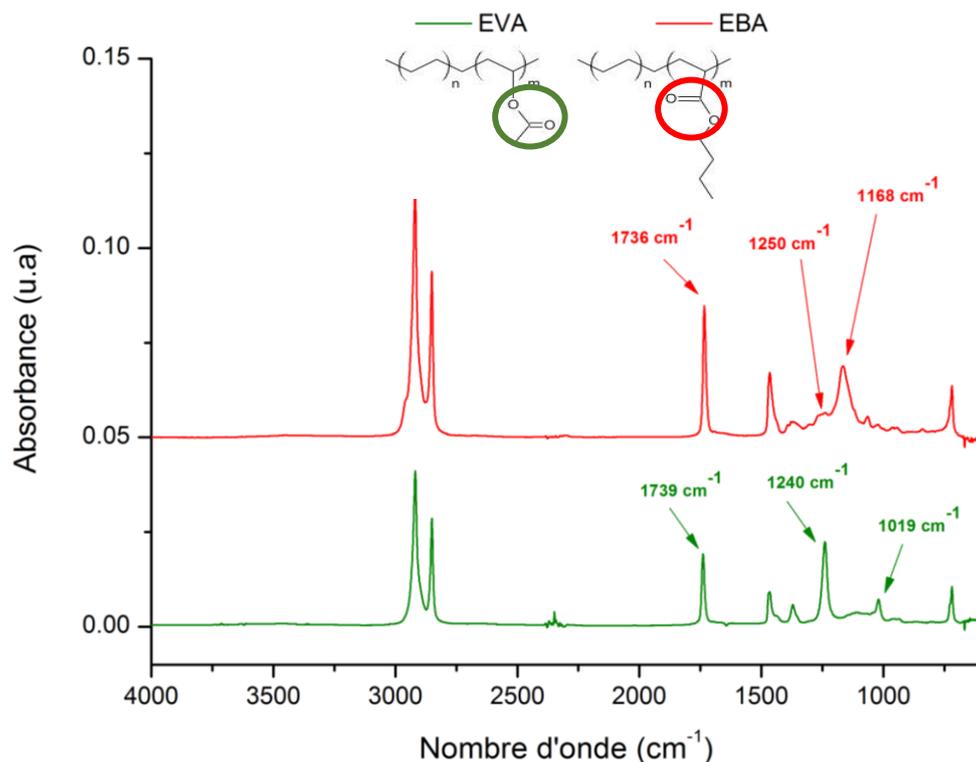
**Figure 70:** Spectres IR en mode ATR des semi-conducteurs (exemples A, C et E, représentatifs des différents échantillons mis en vieillissement)

Cette première analyse a permis d'obtenir plusieurs informations importantes :

- Tous les spectres IR présentent les pics caractéristiques du polyéthylène [206]. Les semi-conducteurs sont donc des homopolymères ou des copolymères de polyéthylène. On observe également vers  $1750\text{ cm}^{-1}$  des pics « inversés » d'absorbance plus faible, caractéristiques de la présence d'une grande quantité de noir de carbone [79].
- Pour certains fabricants (**B**, **C**, **D** et **E**), les spectres obtenus sur les semi-conducteurs interne et externe sont quasiment identiques, ce qui indique que leurs compositions sont très proches.
- Seul le fabricant **A** propose deux spectres bien différents pour les couches externe et interne.

Nous pouvons remarquer que, excepté pour le semi A interne dont la partie polymère est constituée de PRC uniquement, l'ensemble des autres semi-conducteurs présentent une composition à base d'ester. D'après la littérature [208], les couches semi-conductrices utilisées dans la fabrication des câbles sont souvent des EVA ou EBA, respectivement poly(éthylène-acétate de vinyle) et poly(éthylène-acrylate de butyle). Les spectres IR de granulés d'EVA et d'EBA ont donc été réalisés (**figure 71**) afin d'être comparés à ceux de nos semi-conducteurs.

## Chapitre III



**Figure 71:** Spectres IR en ATR d'un EVA et d'un EBA

Le **tableau 13** suivant résume les pics caractéristiques de l'EVA et de l'EBA [217] (Sans prendre en compte les pics correspondants au motif éthylène, déjà identifiés précédemment) :

**Tableau 13 :** bandes caractéristiques des fonctions carbonyles de l'EVA et l'EBA

	<i>Nombres d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Attribution</i>
<b>EVA</b>	1739	Liaison C=O
	1240	Liaison C-O
	1019	Liaison C-O
<b>EBA</b>	1736	Liaison C=O
	1250	Liaison C-O
	1168	Liaison C-O

En comparant les spectres réalisés sur les différents semi-conducteurs et ceux réalisés sur les granulés d'EVA et d'EBA, on peut en déduire que :

→ A l'exception du semi-interne A, tous les semi-conducteurs internes et externes des fournisseurs A, B et C sont en EVA réticulés et chargés en noir de carbone. Le semi-conducteur interne du câble A est un polyéthylène réticulé chargé en noir de carbone.

## Chapitre III

- Dans le cas des échantillons B et C, les proportions en EVA sont légèrement inférieures entre sur le semi-conducteur interne par rapport au semi-conducteur externe.
- Les semi-conducteurs en EVA des échantillons A et B présentent des additifs supplémentaires absents de l'échantillon C. Leur nature sera étudiée dans les paragraphes suivants.
- Les semi-conducteurs interne et externe E sont identiques et correspondent à l'EBA.
- Enfin, les semi-conducteurs du câble D sont également en copolymère PE-ester. La nature de ce copolymère est différente du copolymère utilisé pour la couche isolante et son spectre IR (*annexe 2*) est compatible avec un PEEA poly(éthylène-éthylacrylate) [218].

Afin de vérifier ces hypothèses, des analyses complémentaires par RMN et pyrolyse-GC/MS ont été réalisées et font l'objet du paragraphe suivant.

### *ii. Détermination des ratios*

L'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  (solide haute résolution), dont les spectres sont présentés et attribués en *annexe 3*, nous a permis de confirmer avec certitude la nature des matrices copolymères des différents semi-conducteurs étudiés, ainsi que d'estimer les ratios (massiques) des divers motifs les constituant. **Le tableau 14** suivant résume l'ensemble des résultats obtenus sur les différents semi-conducteurs :

*Tableau 14 : composition de la matrice polymère principale des différents semi-conducteurs déterminée par IR et RMN (PVAc= polyacétate de vinyle, PEA= polyacrylate d'éthyle, PBAc= polyacrylate de butyle)*

	<i>Matrice polymère</i>	<i>Ratio massique</i>
<i>A<sub>ext</sub></i>	Copolymère PE/PVAc	PE – 53% PVAc – 16%
<i>A<sub>int</sub></i>	PE	PE – 100%
<i>B<sub>ext</sub></i>	Copolymère PE/PVAc	PE – 70% PVAc – 20%

## Chapitre III

<i>B<sub>int</sub></i>	Copolymère PE/PVAc	PE – 77% PVAc – 23%
<i>C<sub>ext</sub></i>	Copolymère PE/PVAc	PE – 72% PVAc – 22%
<i>C<sub>int</sub></i>	Copolymère PE/PVAc	PE – 77% PVAc – 23%
<i>D<sub>ext</sub></i>	Copolymère PE/PEA	PE – 85% PEA – 15%
<i>D<sub>int</sub></i>	Copolymère PE/PEA	PE – 85% PEA – 15%
<i>E<sub>ext</sub></i>	Copolymère PE/PBAc	Inconnu
<i>E<sub>int</sub></i>	Copolymère PE/PBAc	Inconnu

Les analyses par pyrolyse-GC/MS des échantillons de semi-conducteurs, effectuées sur quelques mg d'échantillon sous hélium, ont permis également de confirmer la présence de PVAc par l'identification de quantités importantes d'acide acétique caractéristique de la dégradation thermique de ce motif.

Ces premières analyses ont permis d'identifier la nature du polymère principal constitutif des différents semi-conducteurs. Ainsi, pas moins de quatre matériaux ont été identifiés (PRC, EVA, EBA et PEEA). D'autres techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'identifier les additifs utilisés dans la formulation des couches semi-conductrices. Ces résultats sont présentés ci-après.

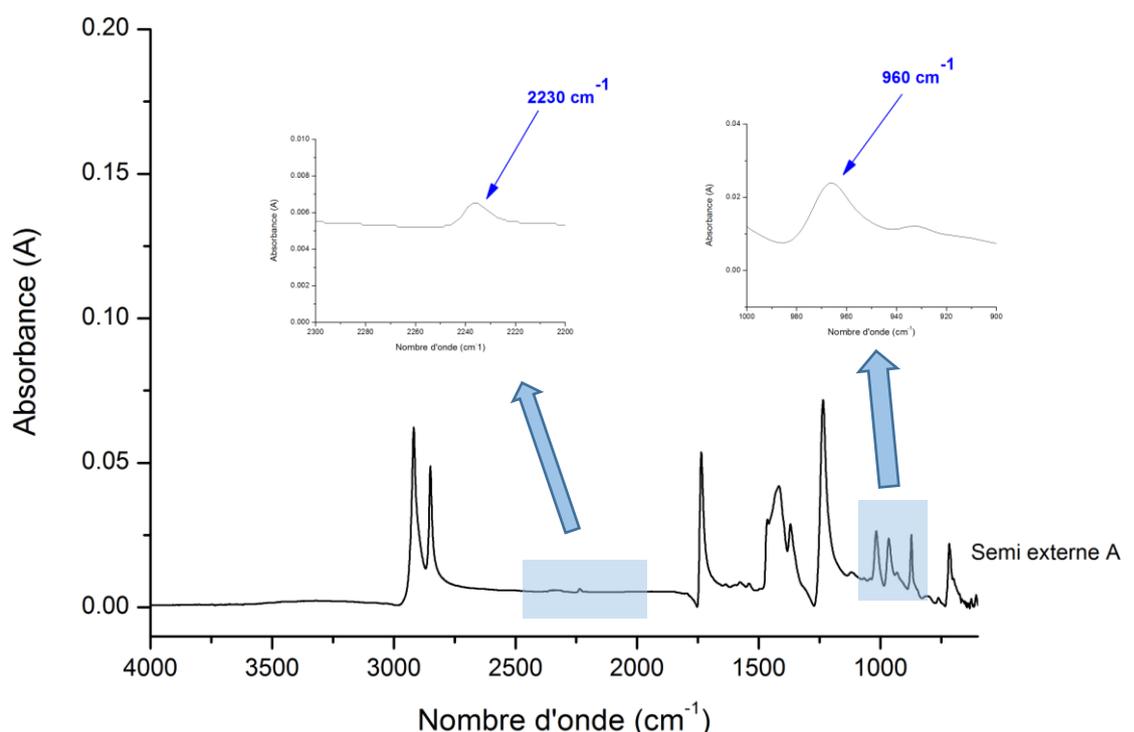
### **A.2.2. Identification des Additifs**

#### *i. Un adhésif*

Une analyse plus poussée des spectres RMN-<sup>13</sup>C réalisés sur les semi-conducteurs a permis de noter la présence de signaux supplémentaires sur certains échantillons (*A<sub>ext</sub>*, *B<sub>ext</sub>* et *C<sub>ext</sub>*). Ces signaux, entre 120 et 140 ppm sur les spectres, sont compatibles avec la signature

## Chapitre III

d'un copolymère de type PAN-PB (Polyacrylonitrile-polybutadiène), voir attribution en *annexe 3*. Ce résultat a pu être confirmé par la présence de fragments butadiène et acrylonitrile, ainsi que de dimères acrylonitrile-butadiène identifiables par pyrolyse-GC/MS. La faible fraction de ce copolymère dans la formulation ne permet pas de le détecter en IR suivant le mode ATR, excepté pour  $A_{\text{ext}}$  où il est présent en plus grande quantité d'après les spectres RMN. Nous pouvons effectivement discerner en IR (*figure 72*) un pic vers  $2230\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux liaisons nitriles et un vers  $960\text{ cm}^{-1}$  [219] qui correspond au polybutadiène-trans typique de cette famille de copolymère NBR (nitrile butadiene rubber).



**Figure 72:** Spectre IR en mode ATR du semi-conducteur A, zoom sur les pics de plus forte intensité correspondants au copolymère NBR

Ces additifs sont très souvent utilisés dans le domaine de la câblerie comme « colles » pour permettre une meilleure adhésion en les semi-conducteurs et les couches métalliques du câble, c'est-à-dire entre l'âme et l'armure métallique en aluminium.

### ii. Autres additifs

Les analyses Pyrolyse-GC/MS et Extraction-GC/MS ont également permis de mettre en évidence plusieurs autres fragments, parmi lesquels : acétophénone, alcool cumylique, dihydrotriméthylquinoline, groupements alcools encombrés, molécules phosphorées, acides gras en  $C_{16}$  et  $C_{18}$ , ... La présence d'acétophénone et d'alcool cumylique montre que les semi-

### Chapitre III

conducteurs ont été réticulés au DCP comme les isolants. Les acides gras qui sont détectés sont utilisés comme lubrifiants lors du processus de fabrication des câbles électriques. La présence d'une quantité mesurable d'alcools encombrés et de molécules phosphorées suggère la présence d'antioxydants phénoliques de type IRGANOX et d'IRGAFOS (présents également dans les isolants). Enfin, la détection de dihydrotriméthylquinoline et trihydrotriméthylquinoline, permet d'affirmer la présence d'antioxydants de type HALS comme le TMQ, qui sont des antioxydants particulièrement efficaces et très utilisés par les câbliers. Les HALS protègent les polymères de la photo-oxydation ainsi que de l'oxydation thermique à des températures modérées [220]. **Le tableau 15** suivant propose un récapitulatif des résultats obtenus sur l'ensemble des échantillons de semi-conducteurs :

*Tableau 15 : récapitulatif des additifs présents dans l'ensemble des semi-conducteurs (bilan des analyses de GC/MS, RMN et IR)*

	<i>Additifs</i>	<i>Adhésifs</i>
<i>A<sub>ext</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques Antioxydant phosphoré HALS Acides gras C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	Environ 30% massique de NBR
<i>A<sub>int</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques Antioxydant phosphoré HALS	/
<i>B<sub>ext</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques HALS Acides gras C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	Environ 10% massique de NBR
<i>B<sub>int</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques HALS Acides gras C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	/
<i>C<sub>ext</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques HALS Acides gras C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> Coupe alcane	Moins de 5% massique de NBR
<i>C<sub>int</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques Acides gras C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	/

## Chapitre III

<i>D<sub>ext</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques HALS	/
<i>D<sub>int</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques HALS	/
<i>E<sub>ext</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques Antioxydant phosphoré	/
<i>E<sub>int</sub></i>	DCP Antioxydants phénoliques Antioxydant phosphoré	/

Les analyses précédentes ont permis de déterminer la nature des différents semi-conducteurs et d'apporter des précisions sur les additifs présents dans leur formulation. L'aspect noir de ces matériaux suggère qu'ils sont chargés de noir de carbone. Le paragraphe suivant propose d'identifier et de doser les charges minérales des différents échantillons.

### **A.2.3. Evaluation de la nature et du taux de charges**

#### *i. Taux en noir de carbone*

Des analyses ATG ont été réalisées sur tous les semi-conducteurs pour déterminer la nature et le taux de charge qu'ils contiennent. Les semi-conducteurs sont des matériaux qui contiennent habituellement une grande quantité de charges minérales, majoritairement du noir de carbone, ce qui leur confère des propriétés semi-conductrices. Ces matériaux ont subi deux analyses successives :

- une analyse sous azote pour déterminer la température de dégradation de la matrice polymère et déterminer le taux de résidu correspondant à la charge minérale.
- une autre sous oxygène pour décomposer le noir de carbone et déterminer son taux dans le matériau.

*L'annexe 4* présente l'ensemble des thermogrammes ATG des semi-conducteurs internes et externes des câbles A, B, C, D et E. L'ATG a notamment permis de déterminer les taux en noir de carbone et en charges non oxydables (souvent des oxydes métalliques et du carbonate de calcium). *Le tableau 16* suivant résume les informations obtenues sur les charges minérales des différents matériaux semi-conducteurs.

## Chapitre III

*Tableau 16 : teneur en charges des semi-conducteurs par analyse ATG*

	<i>Matière organique (%)</i>	<i>Noir de carbone (%)</i>	<i>Charges non oxydables (%)</i>
<i>A<sub>ext</sub></i>	81.3	14.6	4.2
<i>A<sub>int</sub></i>	88.2	11.4	0.5
<i>B<sub>ext</sub></i>	81.4	12.1	6.5
<i>B<sub>int</sub></i>	81.6	4.5	13.9
<i>C<sub>ext</sub></i>	82.9	16.5	0.4
<i>C<sub>int</sub></i>	78.7	21.2	0.2
<i>D<sub>ext</sub></i>	83.6	15.8	0.5
<i>D<sub>int</sub></i>	73.6	26.4	< 0.5

Les incertitudes sur les pourcentages sont estimées à +/- 0.5%

### *ii. Autres charges*

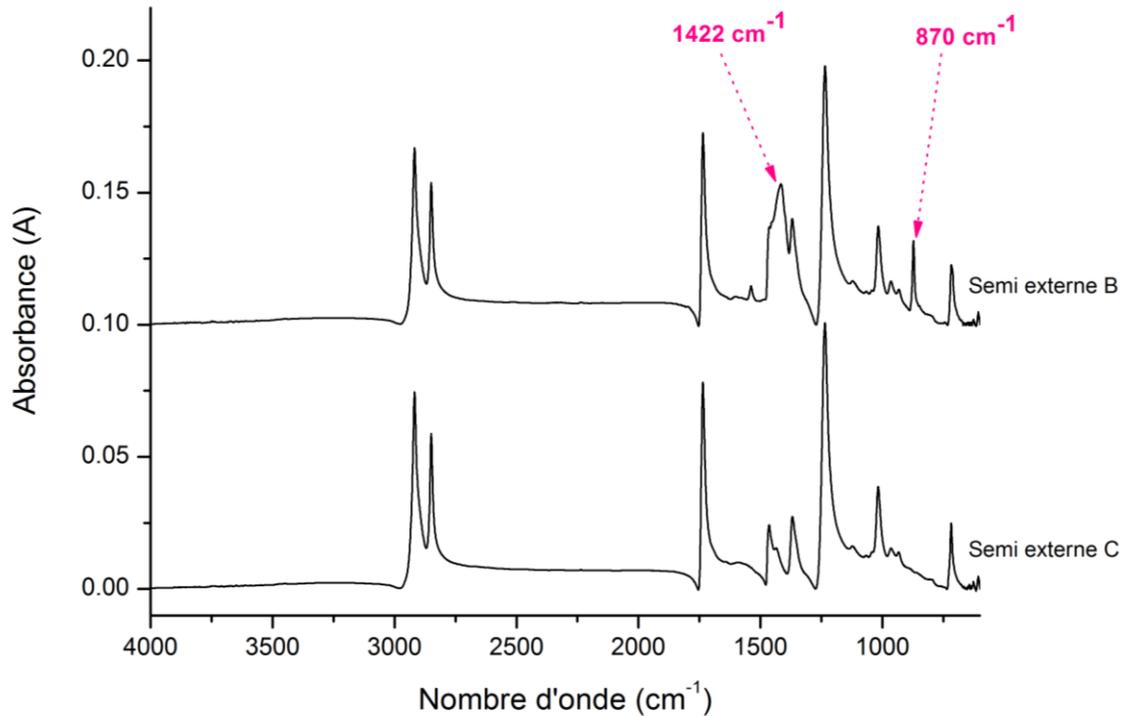
On remarque que à l'issu des ATG réalisées précédemment, il reste des quantités non négligeables de charges non oxydables. Des analyses supplémentaires en analyse élémentaire multi-éléments ICP/AES ont été réalisées pour déterminer la nature de ces charges. **Le tableau 17** suivant regroupe l'ensemble des résultats obtenus :

*Tableau 17: éléments détectés par ICP/AES dans les différents semi-conducteurs :*

	<i>Eléments détectés</i>	<i>Identification de la charge</i>
<i>A<sub>ext</sub></i>	Ca – 13.4 g/kg	CaCO <sub>3</sub>
<i>A<sub>int</sub></i>	/	/
<i>B<sub>ext</sub></i>	Ca – 28.9 g/kg Zn – 2.80 g/kg Fe – traces	CaCO <sub>3</sub> ZnO
<i>B<sub>int</sub></i>	Al – 4.6 g/kg Ca – 30.2 g/kg Zn – 1.10 g/kg Fe – traces	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaCO <sub>3</sub> ZnO
<i>C<sub>ext</sub></i>	/	/
<i>C<sub>int</sub></i>	/	/
<i>D<sub>ext</sub></i>	/	/
<i>D<sub>int</sub></i>	/	/

## Chapitre III

Les analyses IR en mode ATR réalisées précédemment permettent de confirmer la présence de  $\text{CaCO}_3$  (voir *figure 73*). En effet, ces charges possèdent deux pics caractéristiques centrés sur  $1422\text{ cm}^{-1}$  et  $870\text{ cm}^{-1}$  [221].



**Figure 73:** Pics IR caractéristiques de la calcite repérés dans certaines formulations de semi-conducteurs

Les autres éléments détectés comme le Fer ou le Vanadium sont des impuretés métalliques qui proviennent des pièces métalliques du câble (âme, armure extérieure) ou des extrudeuses.

Finalement, la combinaison de plusieurs techniques d'analyse (IR, RMN, Pyrolyse-GC/MS, Extraction-GC/MS, ATG, ICP-AES) a permis de déterminer avec une bonne précision la formulation des semi-conducteurs. Ces analyses étaient absolument nécessaires pour mieux comprendre l'impact des matériaux environnants sur le vieillissement de l'isolant. Les sections suivantes détaillent les propriétés des matériaux étudiés aux échelles supérieures : tout d'abord microscopique, puis macroscopique.

### **B. Caractérisations à l'échelle microscopique**

#### **B.1. Les matériaux isolants**

##### **B.1.1. Fraction de gel**

Il a été montré dans la partie précédente que tous les polyéthylènes qui constituent les isolants ont été réticulés chimiquement au peroxyde de dicumyle. D'après la littérature, l'utilisation de 2 % en masse de ce composé permet d'optimiser le taux de réticulation du polyéthylène tout en minimisant la quantité de sous-produits pouvant nuire à la performance de l'isolant [17]. *Le tableau 18* suivant regroupe les fractions de gel obtenues pour les isolants A, B, C, D et E :

*Tableau 18 : fraction de gel des isolants des différents fournisseurs*

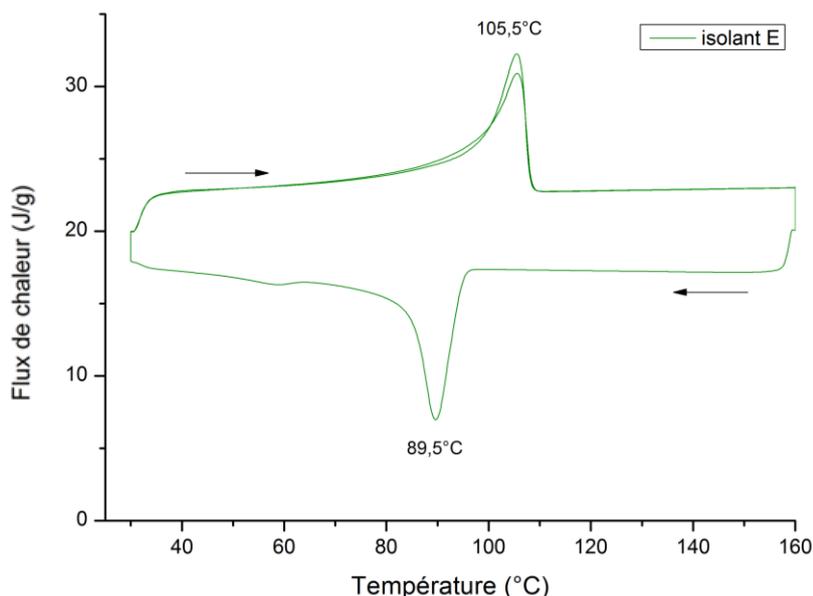
	<i>Gonflement à l'équilibre (%)</i>	<i>Fraction de gel (%)</i>
<i>A</i>	746	84 +/- 2%
<i>B</i>	714	83 +/- 2%
<i>C</i>	669	87 +/- 2%
<i>D</i>	627	84 +/- 2%
<i>E</i>	750	77 +/- 2%

La fraction de gel obtenue informe sur le pourcentage massique de polyéthylène qui est réticulé et donc insoluble dans le xylène à chaud (135°C). D'après la littérature [20], la valeur maximale que peut atteindre la fraction de gel semble comprise entre 82 et 88%, ce qui est conforme avec les valeurs mesurées. Les gonflements très élevés observés prouvent une fois de plus l'efficacité du xylène bouillant qui a été utilisé pour les extractions d'additifs.

Ces mesures de fractions de gel seront par la suite réalisées sur les échantillons au cours des campagnes de vieillissement. Certains scientifiques ont notamment montré que la fraction de gel augmente au début du vieillissement thermique à cause du peroxyde de dicumyle résiduel qui induit une « post-réticulation ». Ensuite, comme les mécanismes de coupures de chaîne prédominent, les valeurs de fraction de gel devraient chuter tout comme les valeurs d'élongation et de contrainte à la rupture [77, 114].

### B.1.2. Propriétés thermiques

La calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée pour mesurer les valeurs de température de fusion, température de cristallisation et les enthalpies associées. Ensuite, à l'aide de l'enthalpie de fusion du cristal de polyéthylène, égale à 289 J/g [34], les taux de cristallinité ont pu être calculés. *L'annexe 5* contient les DSC réalisées sur l'ensemble des isolants. *La figure 74* suivante montre un exemple de thermogramme DSC obtenu sur l'isolant E.



**Figure 74:** Thermogramme DSC de l'isolant E à une vitesse de balayage de 10°C/min sous azote

Pour tous les échantillons, deux montées successives en température ont été réalisées. La première montée permet d'éliminer l'histoire thermique de l'isolant. C'est ce qui explique la légère différence entre les pics de fusion observables entre la première et la deuxième montée en température.

*Le tableau 19* suivant regroupe les valeurs de température de fusion, cristallisation, leurs enthalpies associées et le taux de cristallinité des cinq échantillons. A noter que l'isolant D étant un copolymère, nous n'avons pas pu estimer son taux de cristallinité.

## Chapitre III

Tableau 19 : caractéristiques thermiques des différents isolants

	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Température de cristallisation (°C)	Taux de cristallinité (%)
<b>A</b>	101.7	96	87	33
<b>B</b>	104.0	103	89	36
<b>C</b>	104.5	97	89	34
<b>D</b>	102.5	86	88	/
<b>E</b>	105.5	104	90	34

Toutes les valeurs s'accordent bien avec la littérature concernant des câbles du même type et mis sur le marché français [20]. La réticulation du polyéthylène semble abaisser la température de fusion puisque la température de fusion du polyéthylène basse densité est d'environ 110°C [11, 12].

### B.1.3. Température de dégradation

Les analyses thermogravimétriques sous azote ont également été réalisées dans le but de déterminer la température de dégradation des isolants. **La figure 75** suivante montre un exemple de thermogramme ATG obtenu sur l'isolant C après avoir subi une rampe en température de 30°C à 900°C :

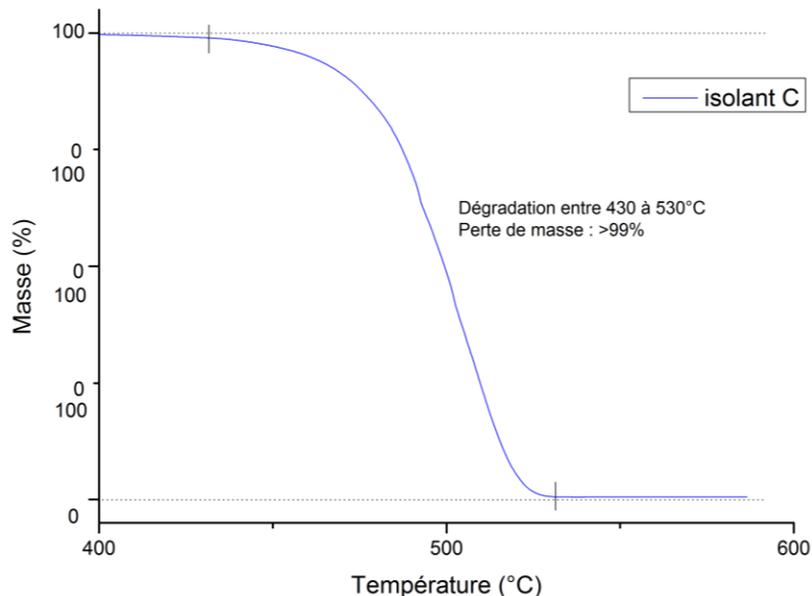


Figure 75: thermogramme ATG de l'isolant C à 20°C/min sous azote

Une distribution monomodale des températures de dégradation comprise entre 430°C et 530°C est constatée pour les isolants A, B, C et E. Ce résultat est tout à fait conforme aux

mesures de la littérature sur le PE, l'ATG n'étant pas une très bonne sonde chimique. Il sera tout de même intéressant de suivre l'évolution de cette température de dégradation au cours des vieillissements.

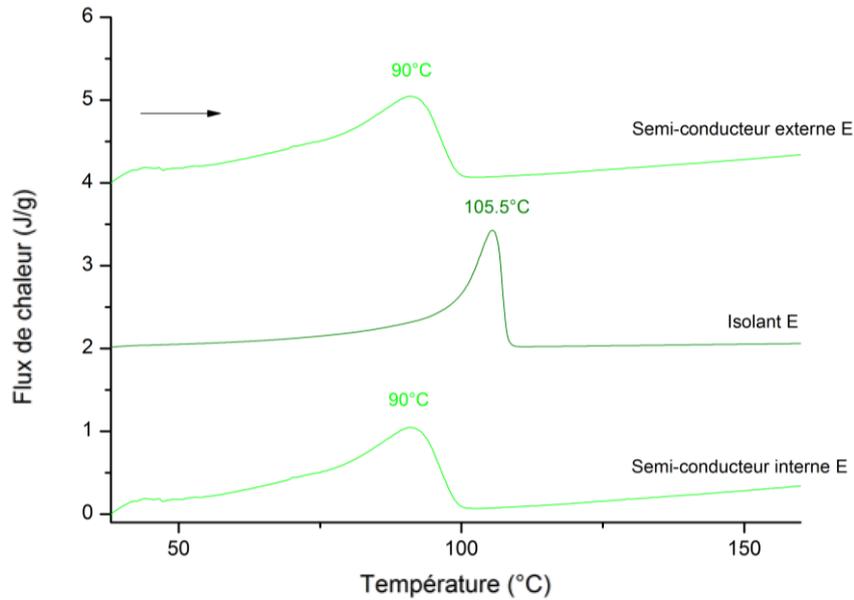
### **B.2. Les matériaux semi-conducteurs**

#### **B.2.1. Fraction de gel**

Des mesures fractions gel ont également été réalisées sur les matériaux semi-conducteurs afin d'estimer leur densité de réticulation, en utilisant le même protocole appliqué aux isolants et présenté précédemment. Les analyses physico-chimiques ont montré la présence d'acétophénone et d'alcool cumylique dans ces matériaux, ce qui permet de confirmer que ceux-ci ont également été réticulés au DCP et que les taux de réticulation devraient être proches de ceux des isolants. Les semi-conducteurs ont tous des fractions de gel comprises entre 80 et 90%.

#### **B.2.2. Propriétés thermiques**

Des analyses DSC ont également été réalisées sur tous les semi-conducteurs afin d'en déterminer les gammes de température de fusion. *L'annexe 6* montre la première montée en température de l'ensemble des semi-conducteurs. *La figure 76* suivante présente les thermogrammes DSC obtenus sur l'isolant E et ses deux semi-conducteurs.



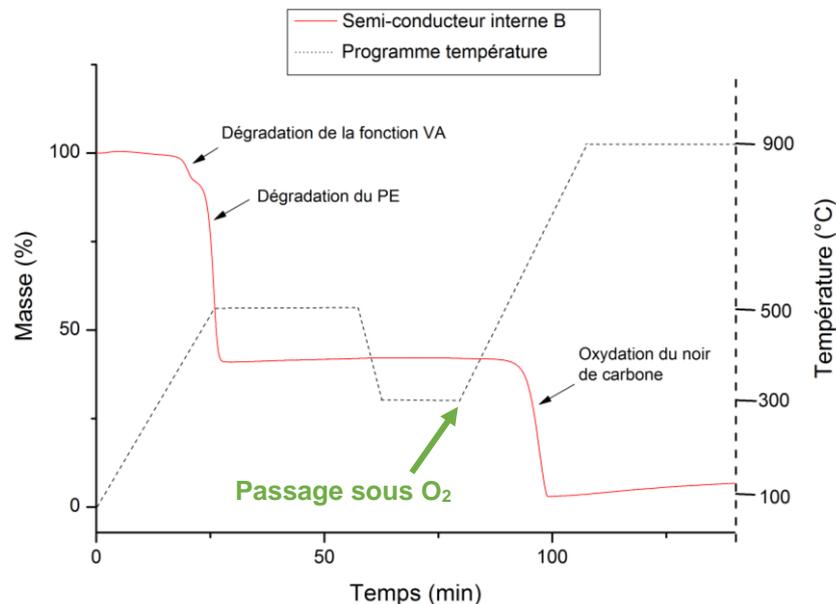
**Figure 76:** Thermogrammes DSC de l'isolant et des semi-conducteurs E à une vitesse de balayage de 10°C/min sous azote

Les DSC permettent d'obtenir les informations suivantes :

- La plupart des semi-conducteurs possèdent des températures de fusion comprises entre 40 et 95 °C, ce qui correspond bien aux matériaux de type copolymère PE-ester comme l'EVA et EBA [208]. Concernant ces copolymères, la distribution de taille des cristallites est encore plus large que le polyéthylène.
- Seul le semi-conducteur interne du câble A est en PRC avec une température de fusion de 105°C.

### B.2.3. Températures de dégradation

Les analyses ATG ont en premier lieu permis de déterminer les températures de dégradation des matrices polymères. Elles ont aussi permis de déterminer les taux de charges présents dans les semi-conducteurs, et surtout de différencier les charges de type minérales de celles de type noir de carbone grâce à une méthode consistant à changer l'atmosphère (N<sub>2</sub> par O<sub>2</sub> au cours de l'analyse). A titre d'exemple, *la figure 77* suivante montre le thermogramme ATG du semi-conducteur interne B, ainsi que le programme de température et atmosphère réalisé (courbe en pointillé) :



**Figure 77:** Thermogramme ATG du semi-conducteur interne B

Sur ce thermogramme, on observe trois températures de dégradation :

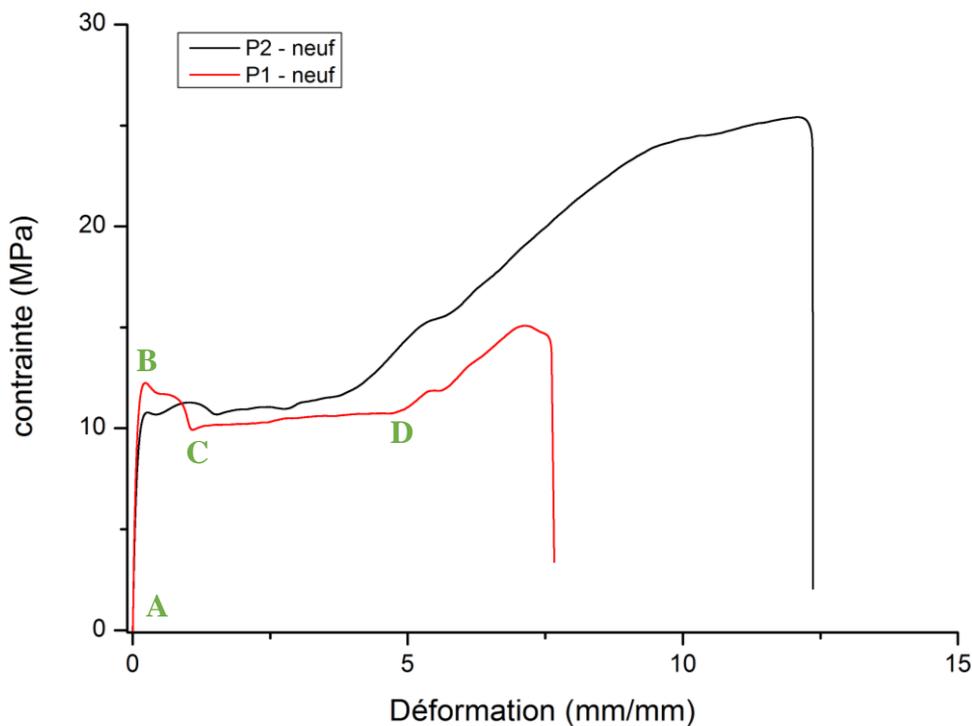
- une première entre 300 et 400°C correspondant à la fonction VA de l'EVA.
- une deuxième entre 400 et 500°C correspondant à la partie PE de l'EVA.
- une dernière, après passage sous atmosphère oxydante (O<sub>2</sub>), entre 500 et 900°C, correspondant au noir de carbone.

Les résultats issus de ces analyses (pourcentages matrice et charges) ont été présentés en Tableau 16.

### C. Caractérisations des propriétés fonctionnelles

#### C.1. Propriétés mécaniques (plaques P1 et P2)

La figure 78 ci-dessous montre la déformation/élongation en fonction de la contrainte appliquée, ces essais ayant été réalisés sur des éprouvettes haltères normalisées prélevées sur des plaques de PRC (P2) et de PE (P1) de 2 mm d'épaisseur juste après leur fabrication selon le procédé décrit au chapitre II:



**Figure 78:** courbe de traction uniaxiale d'une éprouvette haltère de PE (P1) et de PRC (P2)

Sur cette courbe, on observe 4 comportements successifs :

- Du point A au point B, une déformation élastique réversible. Le module d'Young est calculé en utilisant cette partie linéaire de la courbe.
- Du point B au point C, une déformation plastique irréversible. La déformation provoque un phénomène de striction qui s'accompagne d'un étranglement de l'éprouvette.
- Du point C au point D, le fluage de l'éprouvette. L'étranglement de l'éprouvette est de plus en plus marqué.
- Après le point D, le durcissement du polymère. Ce phénomène est accompagné d'une augmentation de la contrainte en fonction de l'élongation.

### Chapitre III

Le **tableau 20** suivant regroupe l'ensemble des propriétés mécaniques et thermiques de ces deux matériaux.

*Tableau 20: propriétés initiales des plaques de PE et PRC*

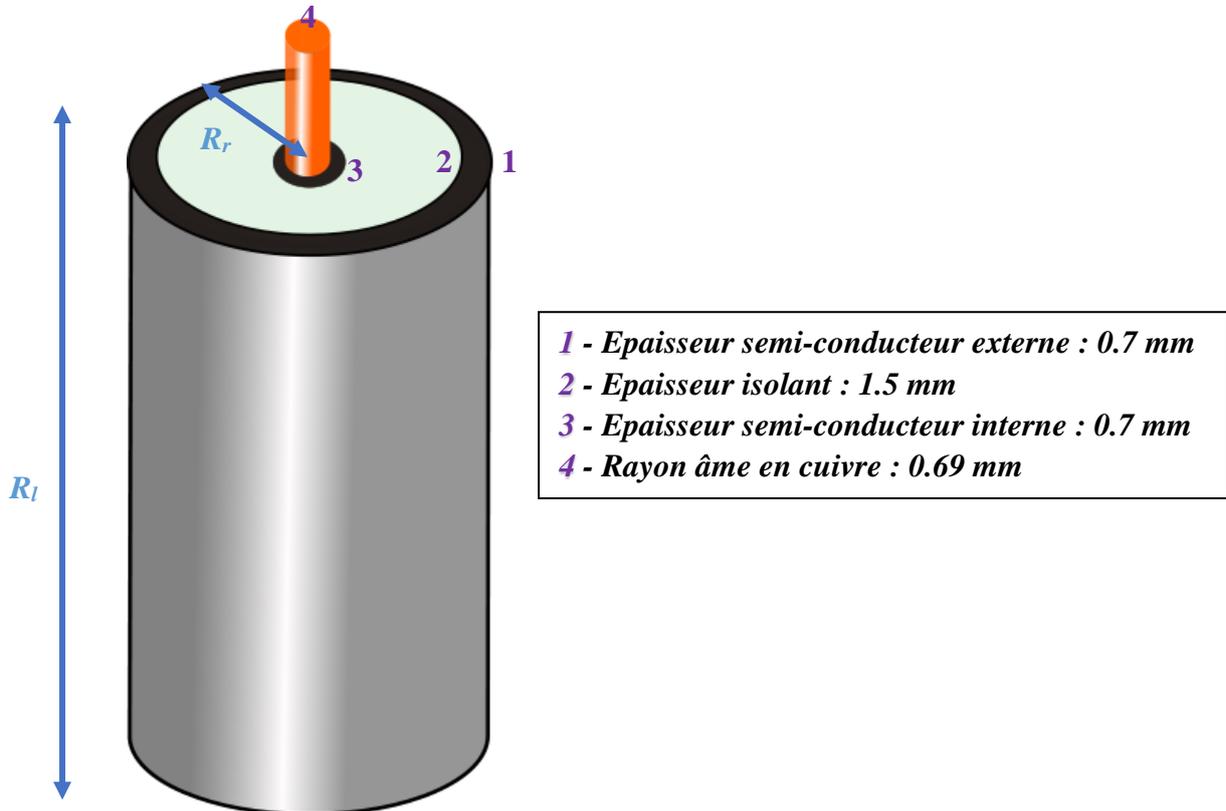
	<i>PE (P1)</i>	<i>PRC (P2)</i>
<i>Température de Fusion (°C)</i>	111,5 +/- 0.5°C	107,9 +/- 0.5°C
<i>Taux de cristallinité (%)</i>	30,1 +/- 2%	29,5 +/- 2%
<i>Module d'Young E (MPa)</i>	176	118
<i>Contrainte à l'écoulement (MPa)</i>	12,3 +/- 0.1	11,0 +/- 0.1
<i>Déformation à la rupture (%)</i>	760 +/- 30%	1240 +/- 60%

Concernant les propriétés thermiques, la température de fusion est plus faible pour le PRC après la réticulation. La cristallinité est également légèrement plus faible pour le PRC [17, 20].

Concernant les propriétés mécaniques, la réticulation du PE réduit le module d'Young mais favorise de manière significative la déformation à rupture. Après réticulation, le PRC entre dans la famille des élastomères.

### C.2. Propriétés électriques

Afin de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques de l'isolant en PRC en fonction de son état de dégradation, il a été choisi de travailler sur un câble miniature (**F**) dont la production a été sous-traitée à un câblier. Les dimensions de ce câble sont rappelées sur la *figure 79* suivante :



*Figure 79: Dimension du mini-câble F.*

Les semi-conducteurs sont en EBA chargés en noir de carbone et possèdent des températures de fusion comprises entre 50 et 90°C. L'isolant est en PRC réticulé au peroxyde de dicumyle et sa température de fusion est de 105°C. La formulation de l'isolant F est proche de la formulation type des câbles A, B, C et E : elle contient un antioxydant de process de type « IRGAFOS » et au moins un antioxydant phénolique de type « IRGANOX ».

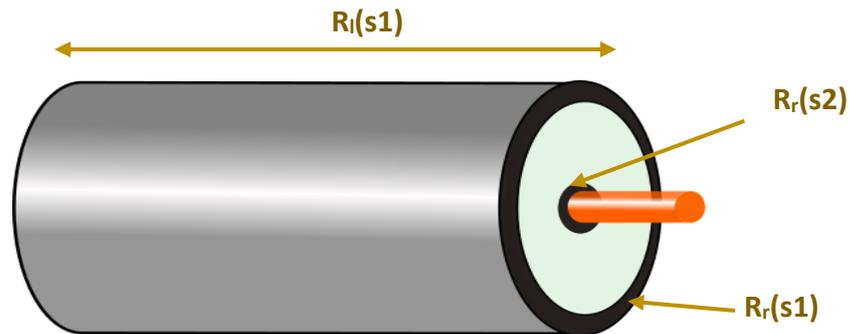
Dans le chapitre II, nous avons décrit l'appareillage et les conditions expérimentales pour réaliser les mesures de spectroscopie diélectrique. Ainsi, les électrodes utilisées sont l'âme du câble en cuivre et le semi-conducteur externe. Les paragraphes suivants proposent d'évaluer les grandeurs caractéristiques des différentes couches du câble.

Rigoureusement, la résistance radiale totale de ce câble ( $R_r$ ) correspond à la somme des résistances radiales du semi-conducteur externe  $R_r(s1)$ , de l'isolant  $R_r(i)$  et du semi-conducteur interne  $R_r(s2)$ . La résistance latérale du câble ( $R_l$ ) correspond à la résistance latérale du semi-

conducteur externe  $R_l(s1)$ .

### C.2.1. Propriétés des semi-conducteurs

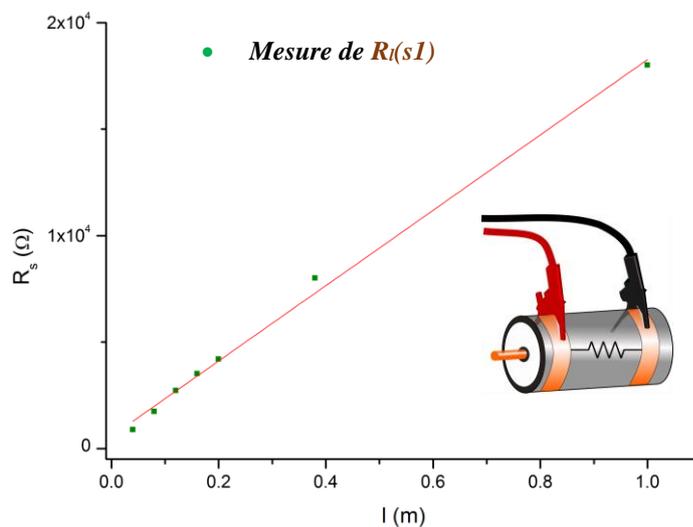
Le mini-câble comporte deux couches semi-conductrices, une de chaque côté de l'isolant. Le semi-conducteur externe est utilisé comme électrode pour les mesures de spectroscopie diélectrique. Il est donc important de connaître ses caractéristiques électriques (*figure 80*).



**Figure 80:** Définition des résistances des semi-conducteurs à considérer

#### i. Evaluation de la résistivité des semi-conducteurs

Pour déterminer la résistivité du semi-conducteur externe, des mesures de résistance latérale ont été réalisées sur différentes longueurs de mini-câbles (*Figure 81*).



**Figure 81:** Mesure de  $R_l(s1)$  sur différentes longueurs de câble F.

On remarque que la résistance latérale du semi-conducteur externe augmente linéairement avec la longueur du câble. Il est ensuite possible de remonter la résistivité du semi-conducteur externe.

Ainsi, la résistivité  $\rho(s)$  s'écrit :

## Chapitre III

$$\rho(s) = R_l(s1) * \frac{S}{l}$$

Avec  $R_l(s1)$  la résistance latérale du semi-conducteur externe mesurée

$S$  la section du semi-conducteur externe ( $S = 1,42.10^{-5} m^2$ )

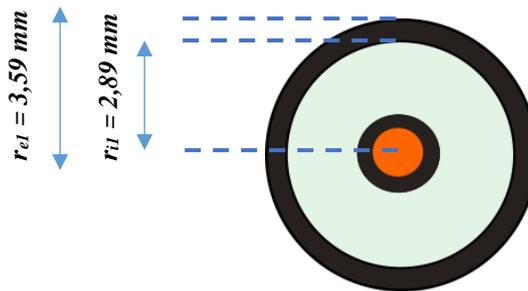
et  $l$  la longueur du câble (m).

Ainsi, la valeur moyenne de la résistivité calculée est  $\rho(s) = 0,30 \Omega.m \pm 0,02$ .

### ii. Evaluation des résistances radiales des semi-conducteurs

A partir de cette valeur, il est possible de déterminer la résistance radiale du semi-conducteur externe  $R_r(s1)$  en utilisant la formule suivante (dimensions **figure 82**) :

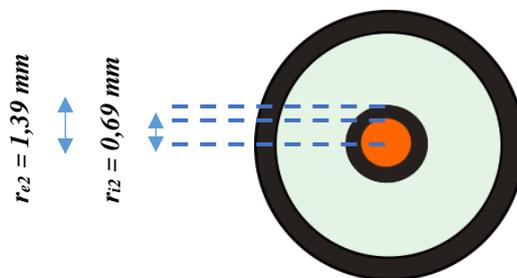
$$R_r(s1) = \rho(s) \frac{\ln(r_{e1}/r_{i1})}{2\pi l}$$



**Figure 82:** Dimensions du semi-conducteur externe

Enfin, en considérant la résistivité du semi-conducteur interne identique à celle du semi-conducteur externe, la résistance radiale du semi-conducteur interne  $R_r(s2)$  vaut de la même manière (dimensions **figure 83**) :

$$R_r(s2) = \rho(s) \frac{\ln(r_{e2}/r_{i2})}{2\pi l}$$



**Figure 83:** Dimensions du semi-conducteur interne

Ainsi, pour 1 mètre de câble, on trouve  $R_r(s1) = (1 \pm 0,1).10^{-2} \Omega$  et  $R_r(s2) = (4 \pm 0,1).10^{-2} \Omega$ , c'est-à-dire des valeurs très faibles par rapport à la résistance radiale de la couche isolante

(>  $10^{15} \Omega$ ).

### C.2.2 Propriétés de l'isolant

Les propriétés intéressantes à déterminer sont la capacité du câble (et donc la permittivité de l'isolant  $\epsilon_r$ ) et la résistance radiale de l'isolant  $R_r(i)$  du câble (*figure 84*).



*Figure 84: Définition des résistances de l'isolant à considérer*

#### i. Capacité linéique et permittivité relative

En utilisant le théorème de Gauss, on peut montrer que la capacité de l'isolant du câble s'écrit (dimensions *figure 85*) :

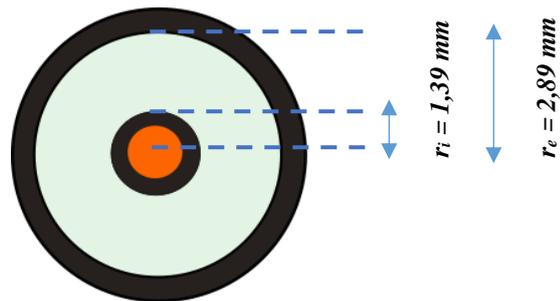
$$C = \underbrace{\frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\ln(r_e/r_i)}}_{C_l} * l$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité de l'air

$l$  la longueur du câble (m),

$r_e$  le rayon externe de l'isolant

$r_i$  le rayon interne.



*Figure 85: Dimensions de l'isolant*

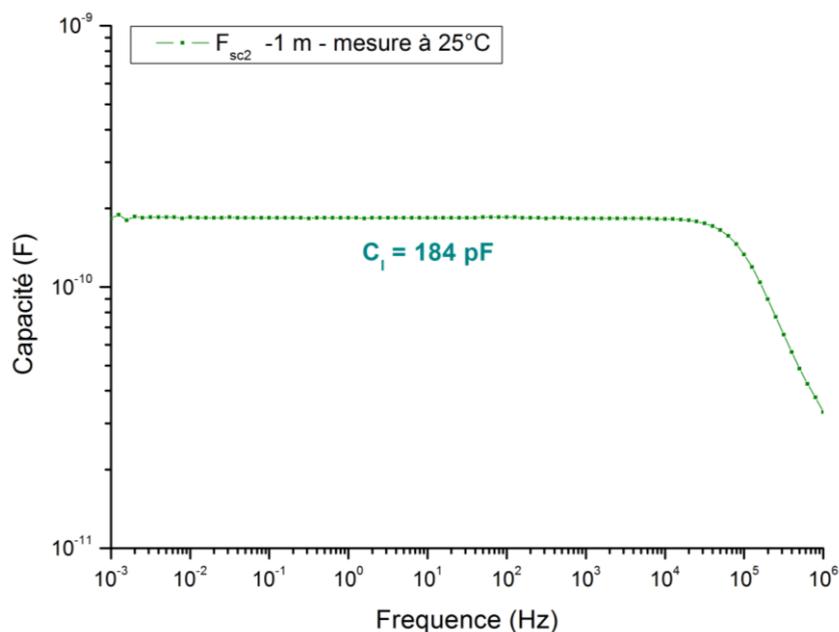
La capacité de l'isolant est donc proportionnelle au rapport  $l/\ln(r_e/r_i)$ , qui correspond aux dimensions spécifiques du câble.

**La figure 86** montre la valeur de la capacité de 1 mètre de câble, mesurée dans sur une gamme de fréquences comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^6$  Hz. La capacité alors obtenue correspond à la capacité linéique du câble. La partie « basse fréquence » du spectre, où la capacité ne varie pratiquement pas, correspond à la réponse de l'isolant, alors que la partie « haute fréquence »

## Chapitre III

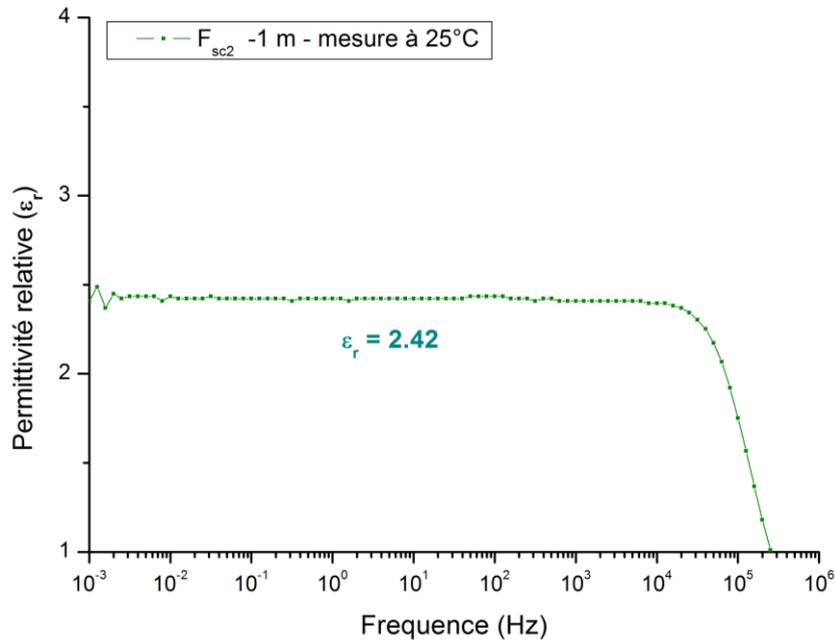
est affectée par la présence des couches semi-conductrices, tel que nous l'avons évoqué au chapitre II.

La capacité linéique mesurée en basse fréquence est de **184 pF**.



**Figure 86:** Mesure de la capacité ( $C$ ) d'un câble  $F$  de 1 mètre de long

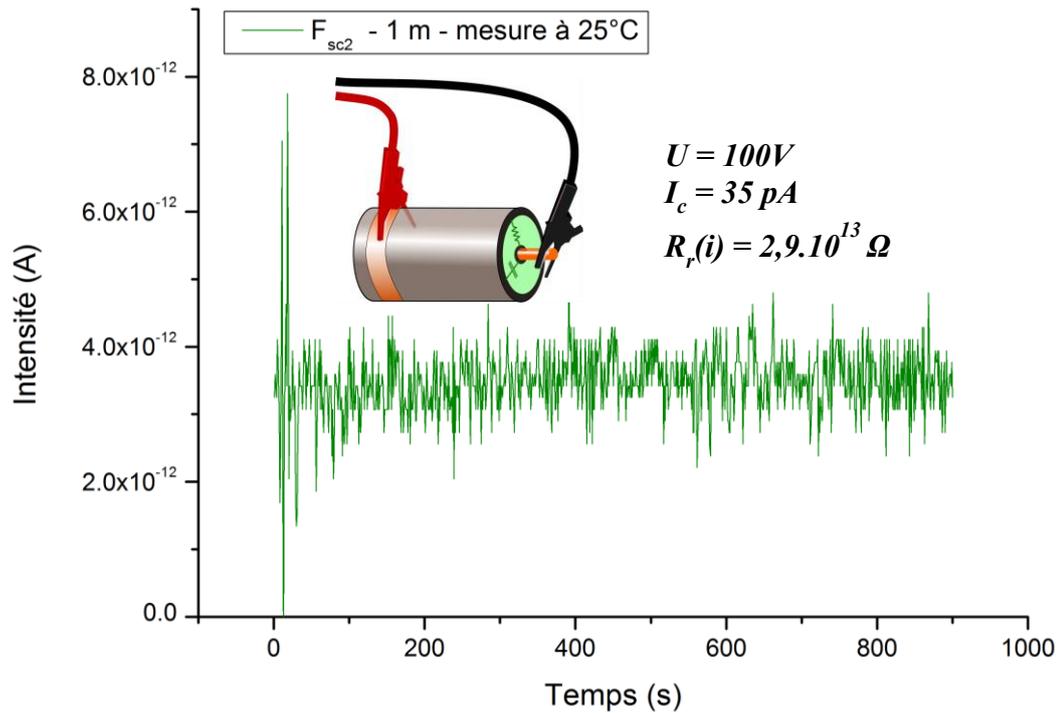
La permittivité calculée entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  Hz vaut  $\epsilon_r = 2.42 \pm 0.05$  (figure 87), ce qui est en accord avec la nature du matériau isolant, le PRC. Il sera par la suite intéressant de suivre les évolutions de  $C_1$  et  $\epsilon_r$  en fonction de la dégradation de l'isolant au cours des vieillissements thermiques et thermoélectriques.



**Figure 87:** Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence

### ii. Résistivité de l'isolant

L'évaluation de la résistivité volumique de la couche isolante passe par une mesure de courant de conduction, particulièrement difficile dans le cas de très bons isolants comme le polyéthylène, surtout à température ambiante, car les courants mesurés sont extrêmement faibles. Les conditions n'étant pas réunies pour une mesure précise de la résistance volumique de l'isolant, seul l'ordre de grandeur sera donc considéré. **La figure 88** suivante représente la mesure du courant réalisée sur un mini-câble de 1 mètre de long ainsi que les paramètres extraits :



**Figure 88:** Mesure du courant à travers l'isolant sur 1 mètre de câble F

En utilisant l'expression de la résistance radiale d'un cylindre, la résistivité de l'isolant  $\rho(i)$  s'écrit :

$$\rho(i) = R_r(i) \frac{2\pi l}{\ln(r_e/r_i)}$$

Cette mesure a été réalisée à 5 reprises pour s'approcher au maximum de la valeur vraie. Finalement, la résistivité moyenne mesurée est  $\rho(i) = 3.10^{14} \Omega.m (+/- 2.10^{14})$ . Au vu de l'incertitude particulièrement élevée de cette mesure, seul son ordre de grandeur sera considéré. Cette mesure est réputée difficile et l'équipement disponible a permis de réaliser cette mesure sous tension relativement faible (100 V) pendant une dizaine de minutes. Pour améliorer cette mesure, il faudrait la réaliser sous des tensions beaucoup plus importantes (au-delà du kV) et pendant des durées plus grandes, ceci afin de pouvoir mesurer avec plus de précision le courant de conduction (qui est ici trop faible, à la limite du bruit) et d'atteindre un régime quasi-permanent.

## Chapitre III

### C.2.3. Bilan des caractéristiques diélectriques du mini-câble

Les propriétés diélectriques des différentes couches du mini-câble sont indiquées dans le *tableau 21* suivant.

*Tableau 21* : Propriétés diélectriques de l'isolant et des semi-conducteurs *F* mesurées sur un câble de 1 mètre de long :

	<i>Capacité linéique</i> ( $pF.m^{-1}$ )	<i>Résistivité volumique</i> ( $\Omega.m$ )	<i>Résistance radiale linéique</i> ( $\Omega.m$ )	<i>Résistance latérale linéique</i> ( $\Omega.m^{-1}$ )
<i>Isolant</i>	184	3 +/- 2.10 <sup>14</sup>	Entre 10 <sup>13</sup> et 10 <sup>15</sup>	---
<i>Semi externe</i>	/	0,30 +/- 0,02	Estimation $\sim 10^{-2}$	2 +/- 0,1.10 <sup>4</sup>
<i>Semi interne</i>	/	0,30 +/- 0,02	Estimation $\sim 10^{-2}$	7 +/- 0,1.10 <sup>4</sup>

Ces valeurs amènent les conclusions suivantes :

- Les résistances radiales des semi-conducteurs sont très faibles par rapport à la résistance radiale de l'isolant et peuvent donc être négligées par rapport à celle-ci pour n'importe quelle longueur de câble.
- La résistivité du semi-conducteur extérieur, qui sert d'électrode pour les mesures de spectroscopie diélectrique, est, quant à elle, suffisamment élevée pour affecter les spectres diélectriques dans le domaine des fréquences hautes. Cette couche peut donc être utilisée comme électrode afin de court-circuiter la résistance latérale de l'isolant.

Nous verrons par la suite que ces valeurs mesurées permettent de simplifier le circuit équivalent du mini-câble en un circuit R(i)R(s)C, avec R(s) la résistance longitudinale du semi-conducteur externe, R(i) la résistance radiale de l'isolant et C la capacité du câble.

## Chapitre III

---

### Conclusion du chapitre III

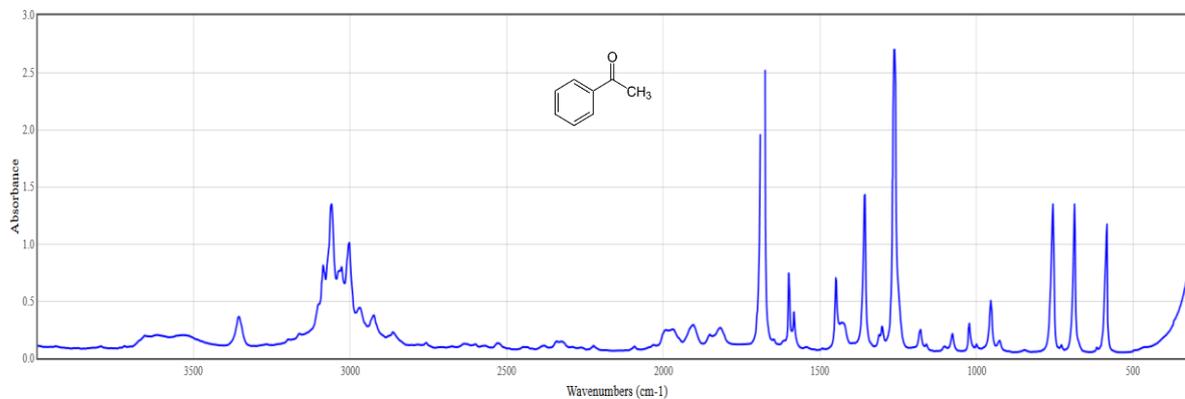
La première étape de ce travail de thèse a consisté à caractériser soigneusement des échantillons d'isolants et de semi-conducteurs provenant de fournisseurs différents et représentatifs des matériaux des câbles installés sur le réseau français de distribution d'électricité. Ces caractérisations initiales ont notamment permis de détailler les différentes formulations de ces matériaux, un travail absolument nécessaire pour bien identifier et comprendre ensuite les mécanismes de vieillissements que vont subir les échantillons. De même, ce travail préliminaire aura permis d'identifier des marqueurs physico-chimiques, thermiques et électriques des échantillons dans le but de suivre leurs évolutions en fonction des contraintes de vieillissement appliquées. Le prochain chapitre concerne les conséquences des vieillissements thermiques sur les propriétés fonctionnelles des différents isolants.

# Chapitre III

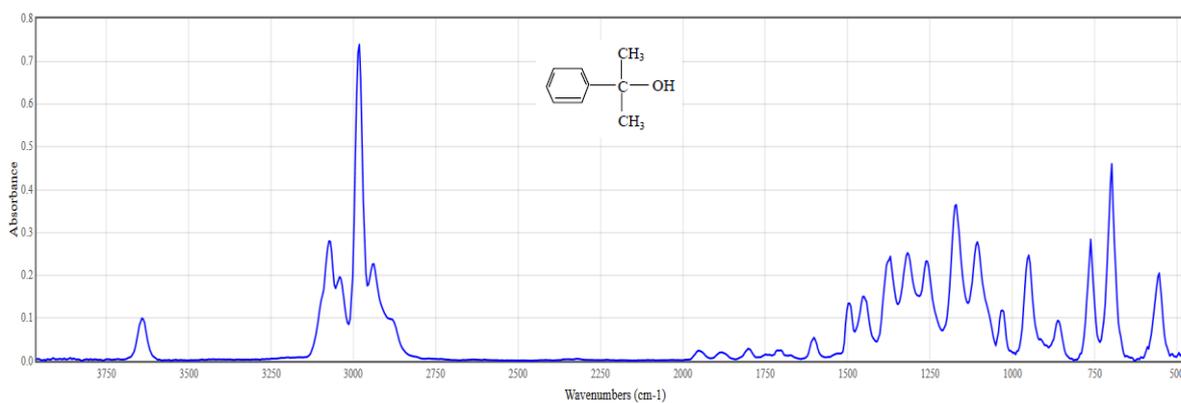
## Annexes Chapitre III

### Annexes 1: Spectres IR des produits résiduels de réticulation du DCP\*

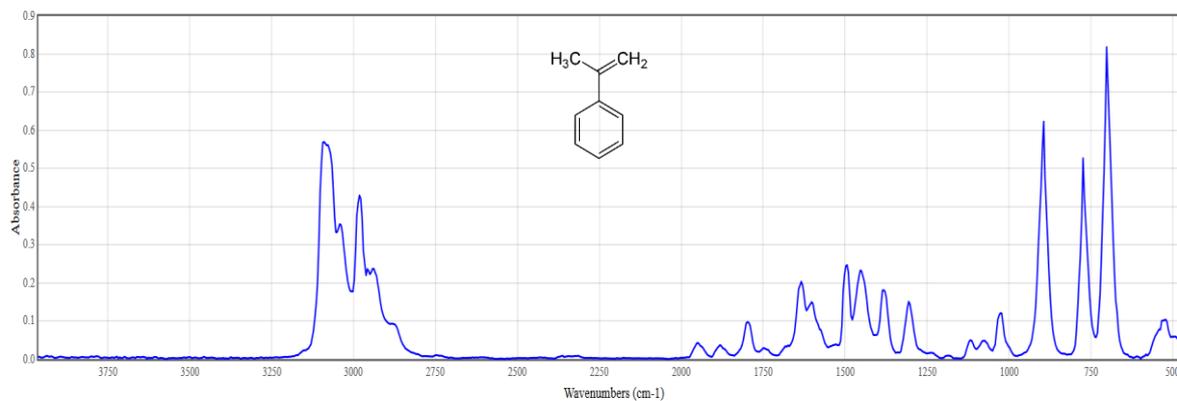
Acétophénone



Alcool cumylique



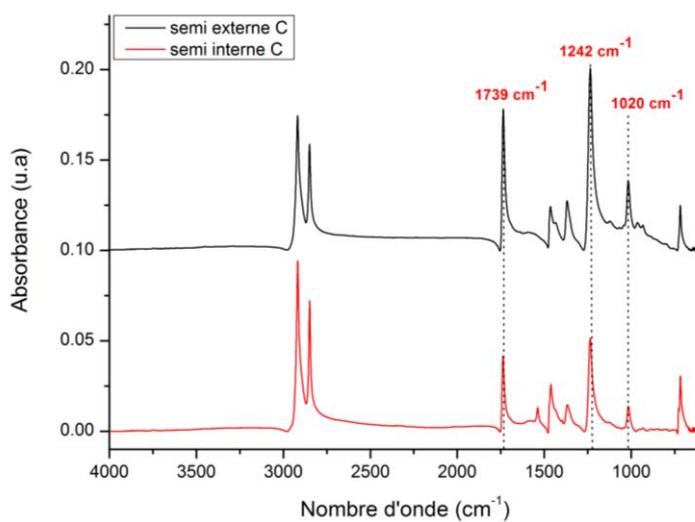
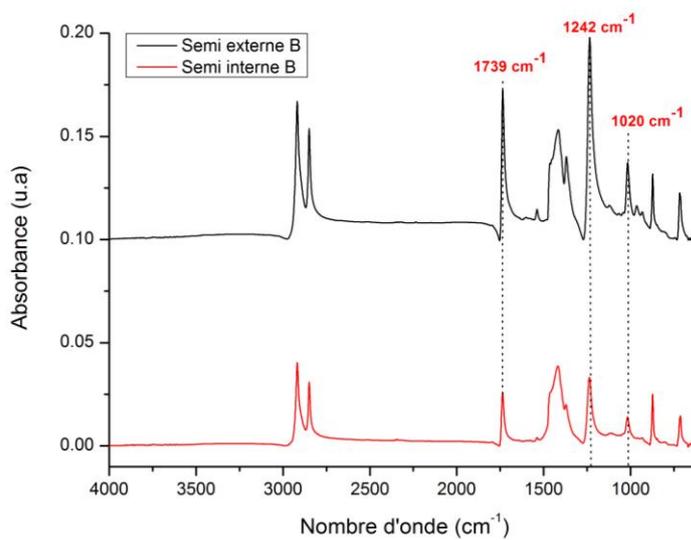
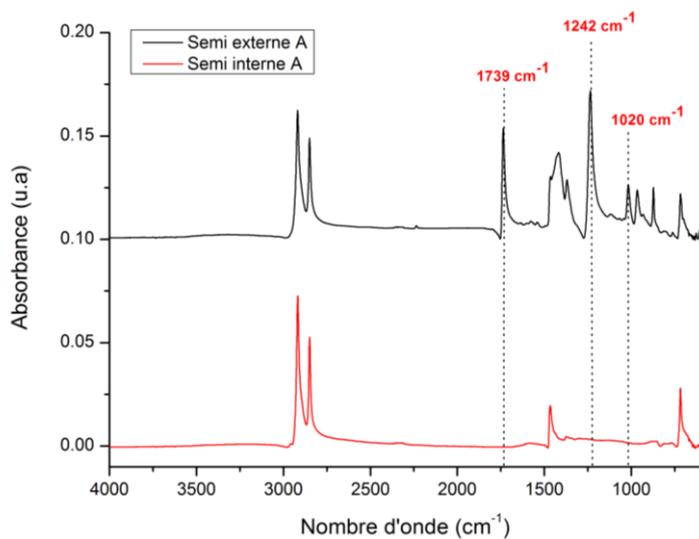
Alpha méthyl-styrène



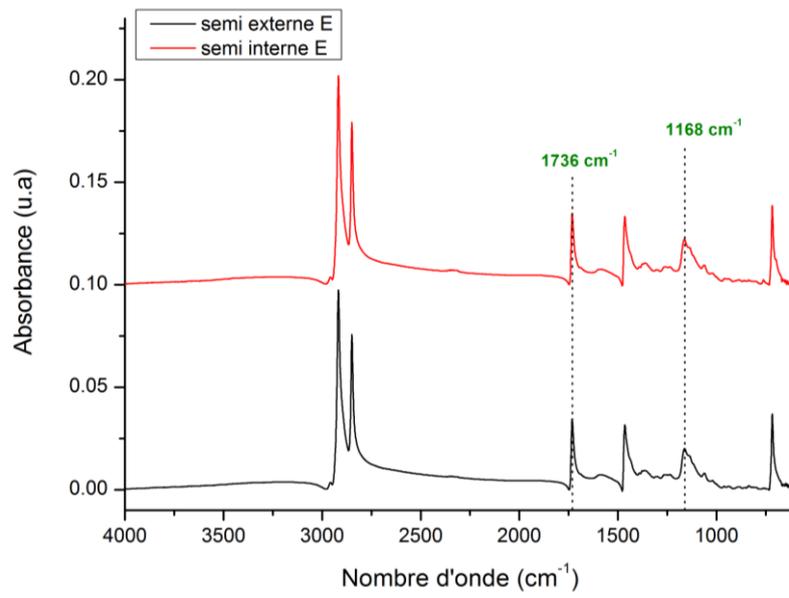
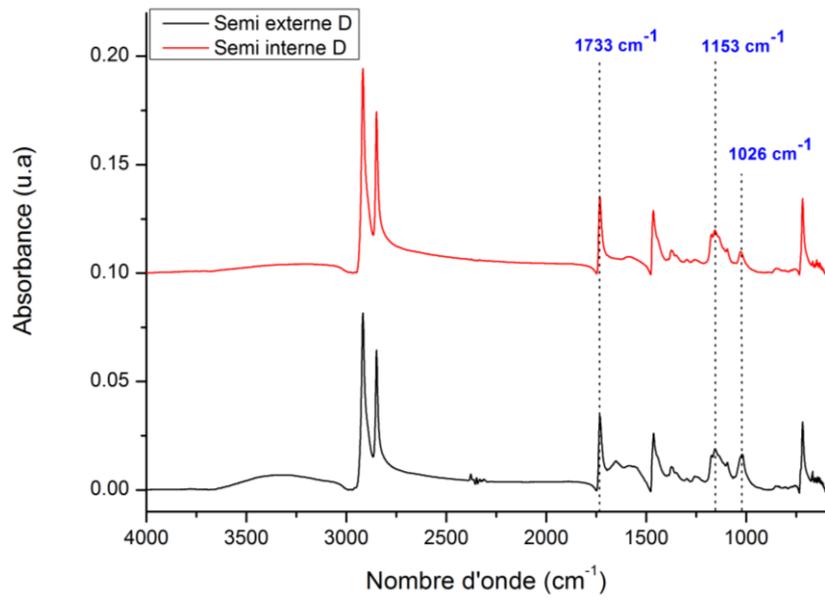
\*issus de la banque de donnée standard de référence « WebBook de Chimie NIST, SRD 69»

# Chapitre III

## Annexes 2: Spectres IR-ATR de l'ensemble des semi-conducteurs



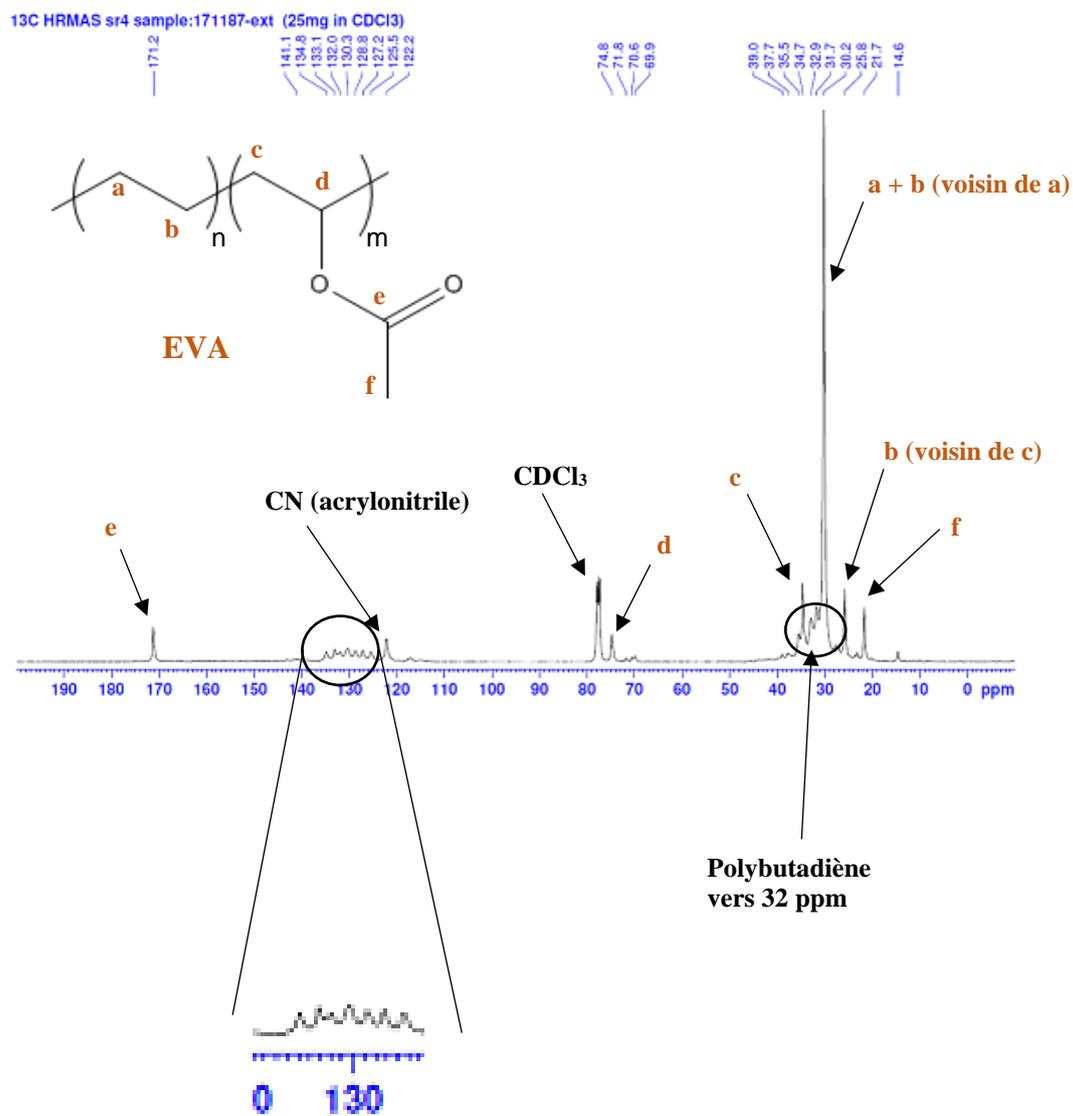
# Chapitre III



# Chapitre III

## Annexes 3: Spectres RMN <sup>13</sup>C de l'ensemble des semi-conducteurs

### a) Semi-conducteur A externe

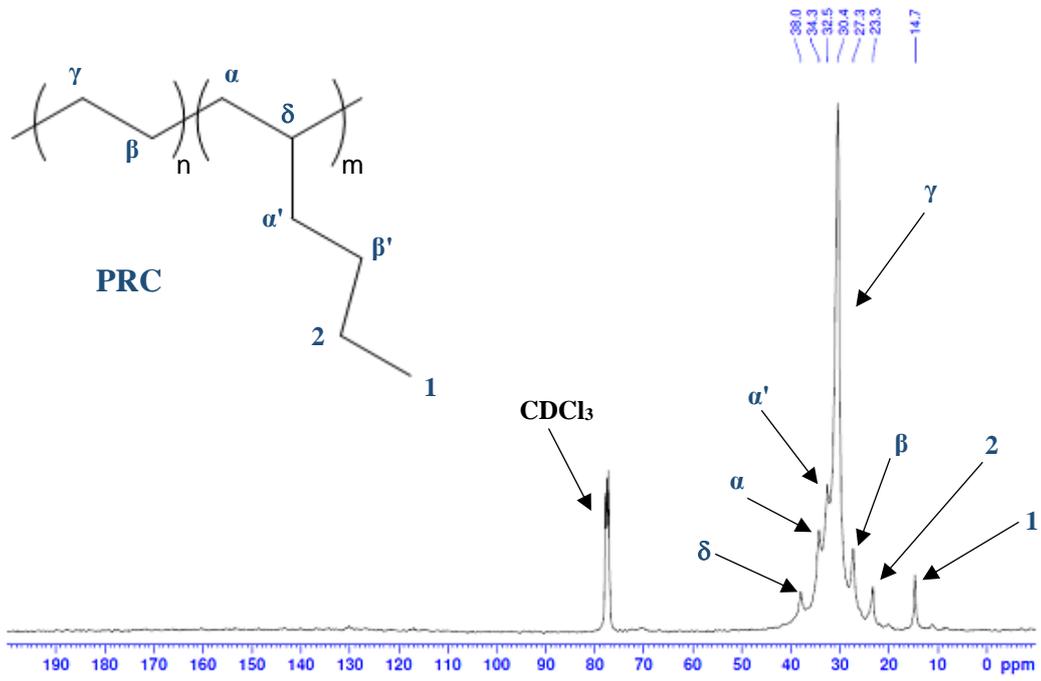


Massif correspondant aux différentes conformations du Polybutadiène (cis-trans)

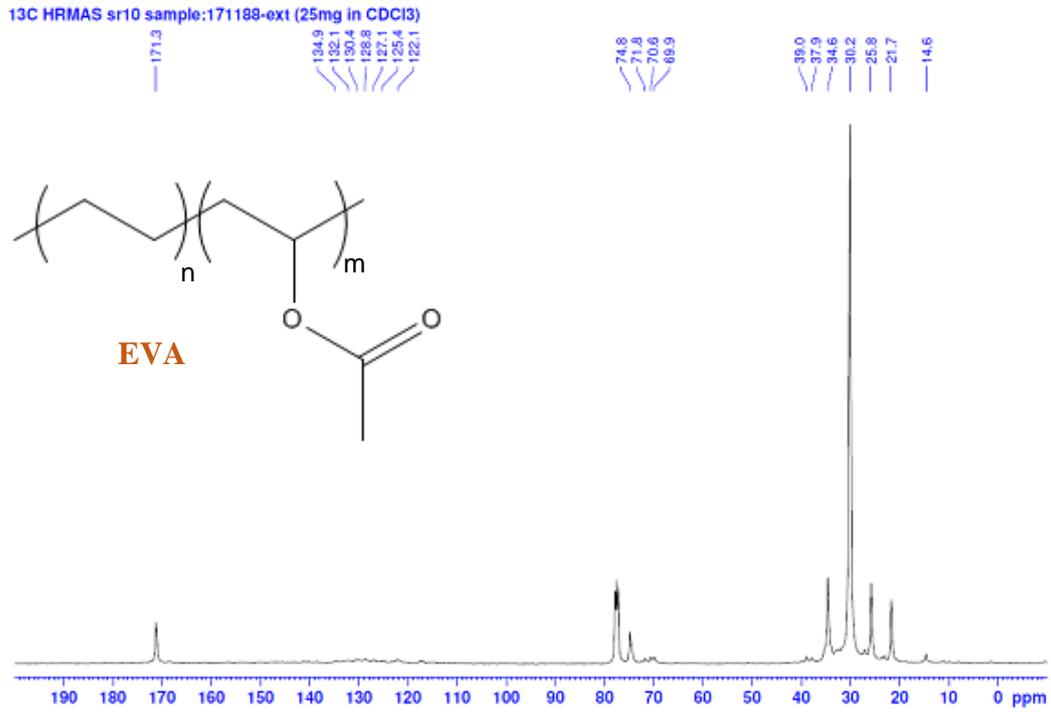
# Chapitre III

## b) Semi-conducteur A interne

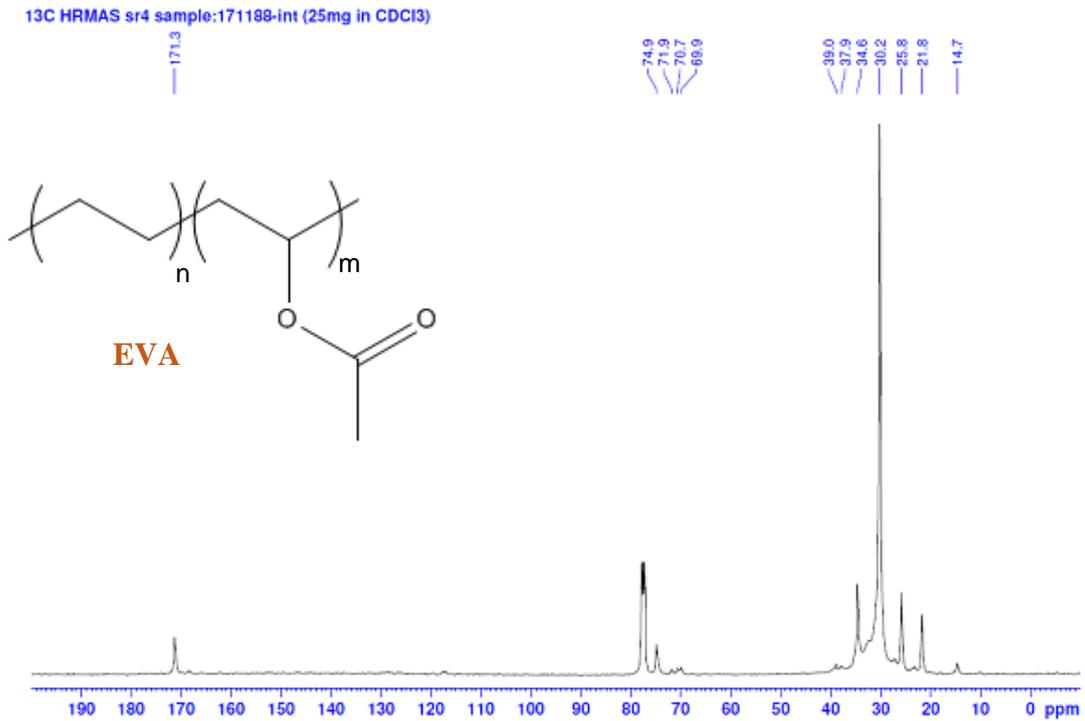
<sup>13</sup>C HRMAS sr4 sample:171187-int (25mg in CDCl<sub>3</sub>)



## c) Semi-conducteur B externe



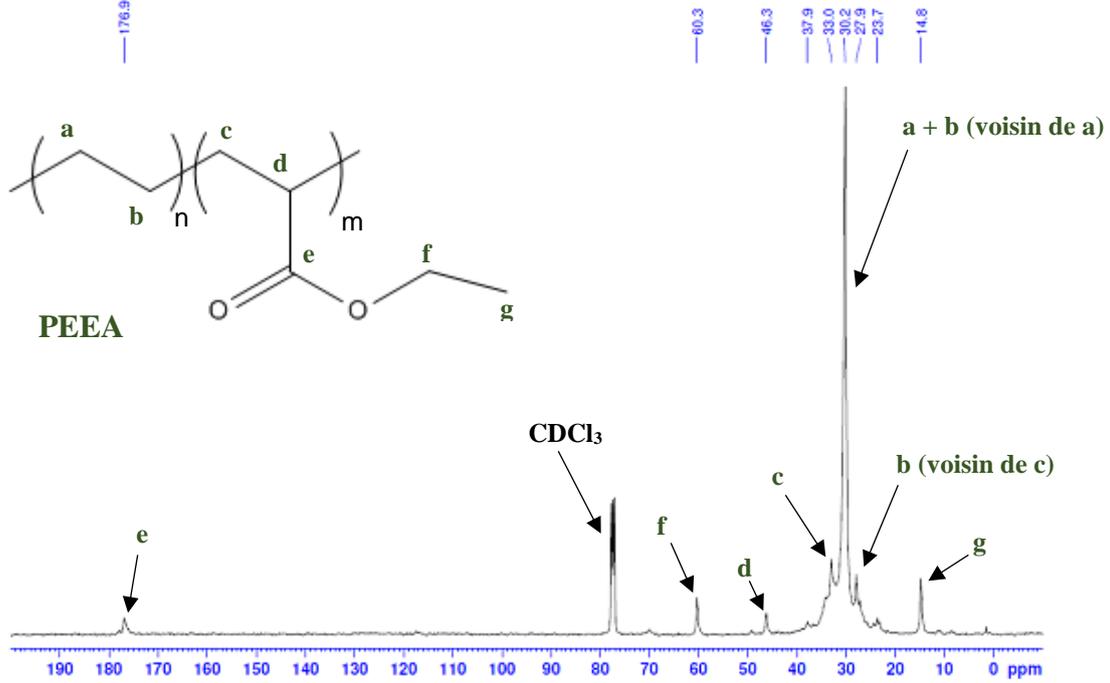
## d) Semi-conducteur B interne





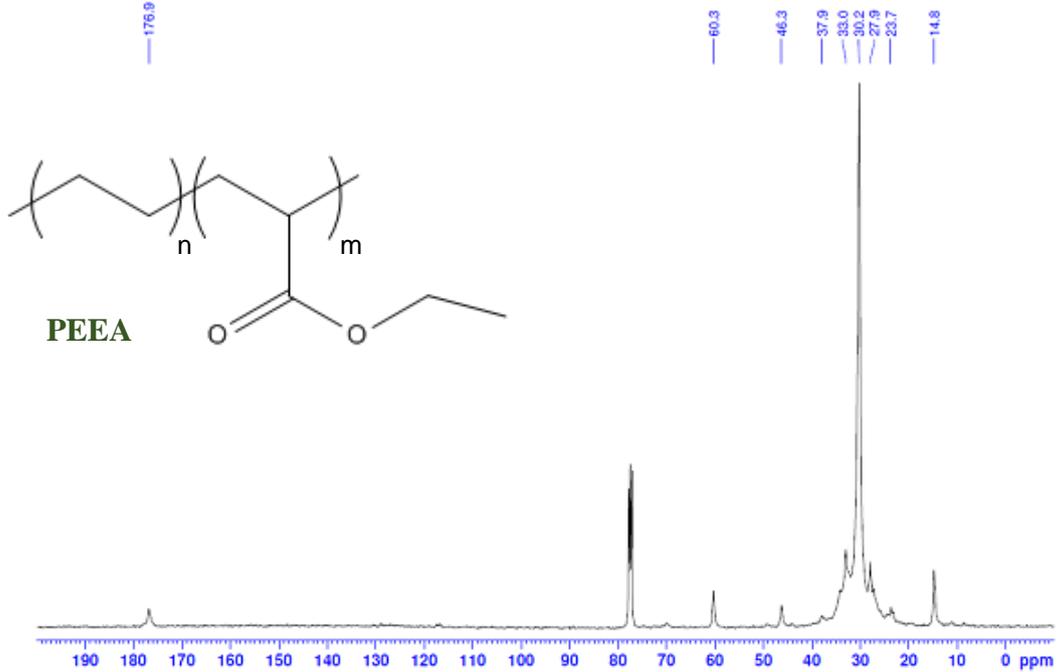
## g) Semi-conducteur D externe

13C HRMAS sr10 sample:171190-ext (25mg in CDCl3)



## h) Semi-conducteur D interne

13C HRMAS sr4 sample:171190-int (25mg in CDCl3)

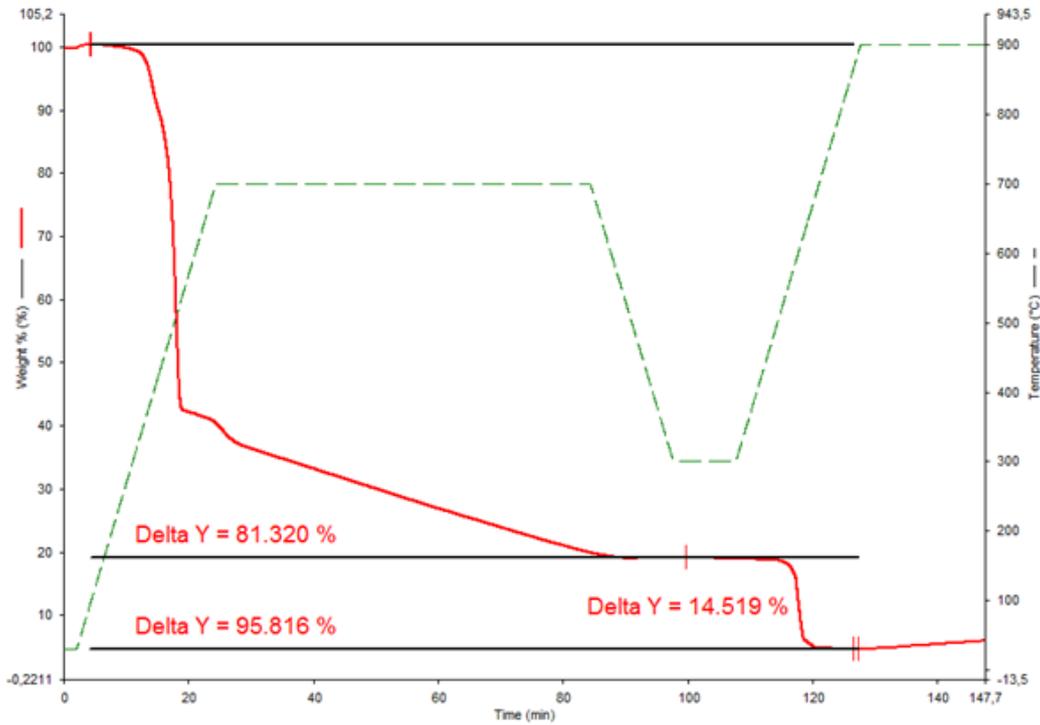


# Chapitre III

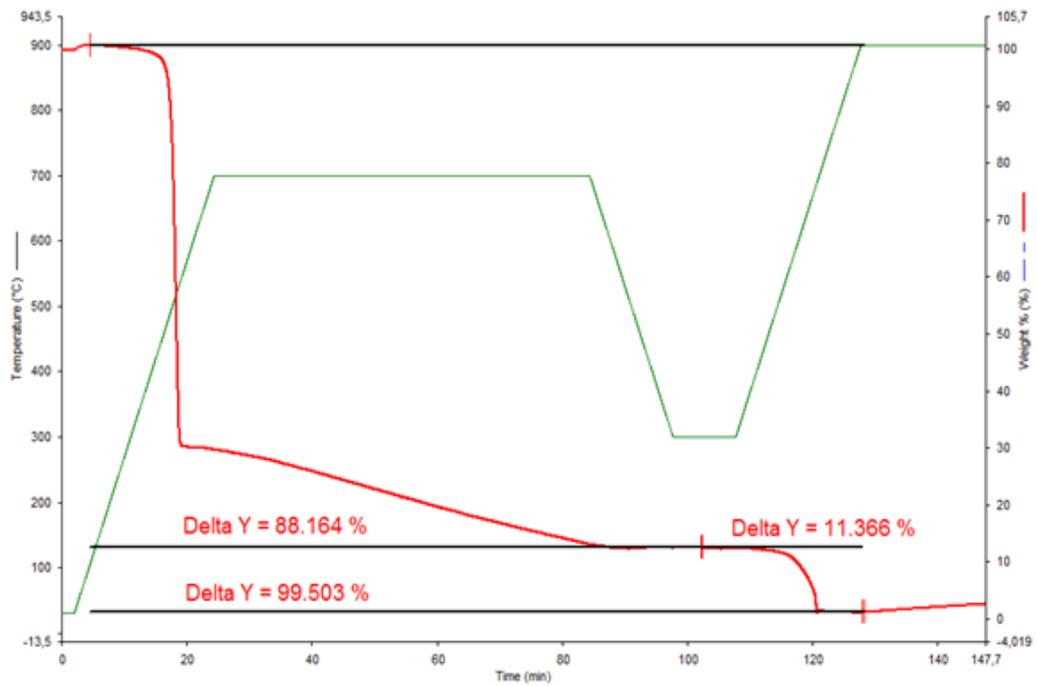
## Annexes 4: Thermogrammes ATG de l'ensemble des semi-conducteurs

(changement d'atmosphère (N2 par Air) après 90min)

a) Semi-conducteur A externe

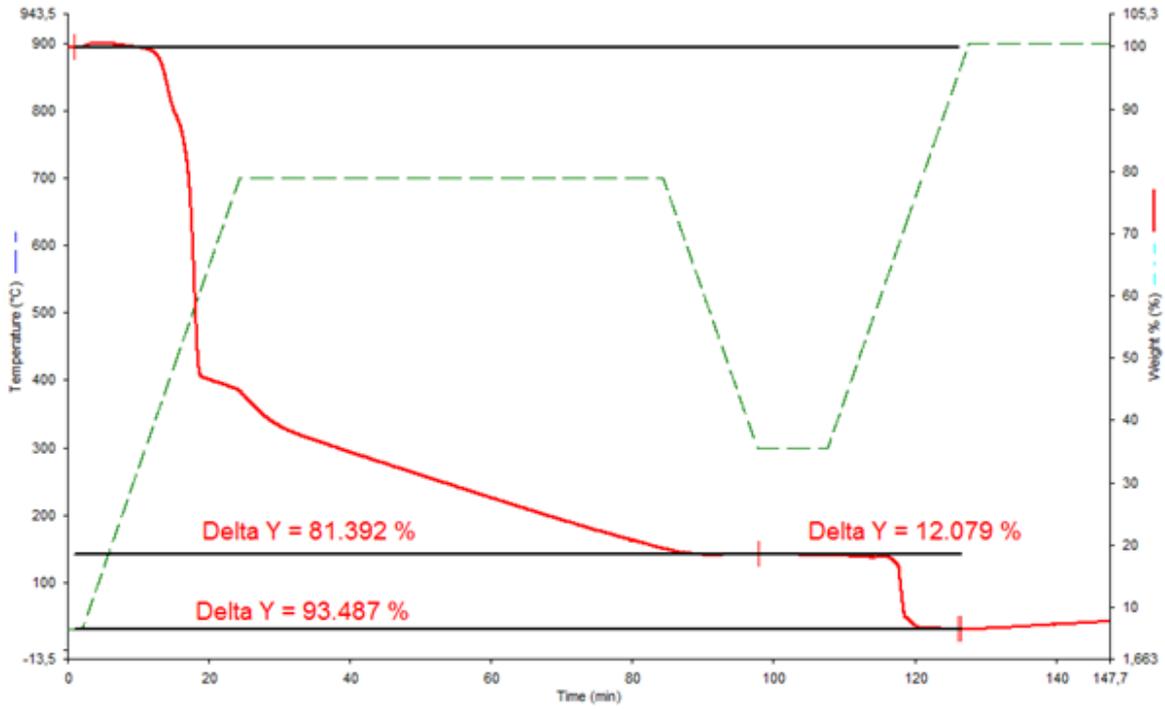


b) Semi-conducteur A interne

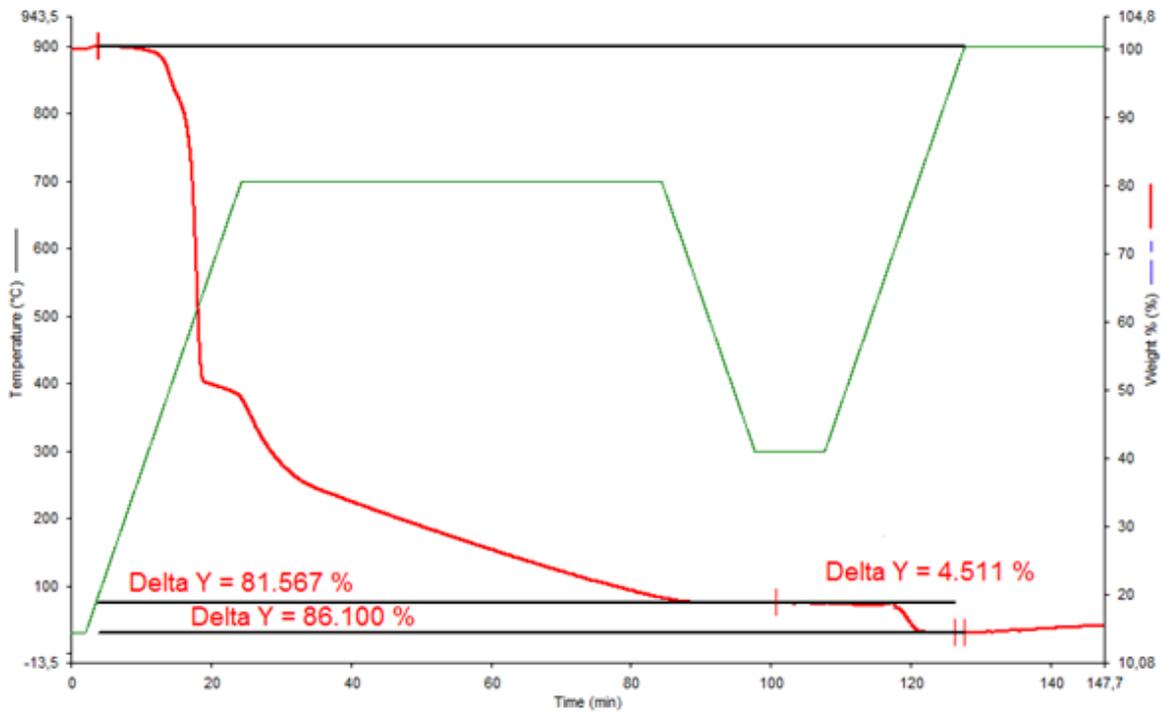


# Chapitre III

## c) Semi-conducteur B externe

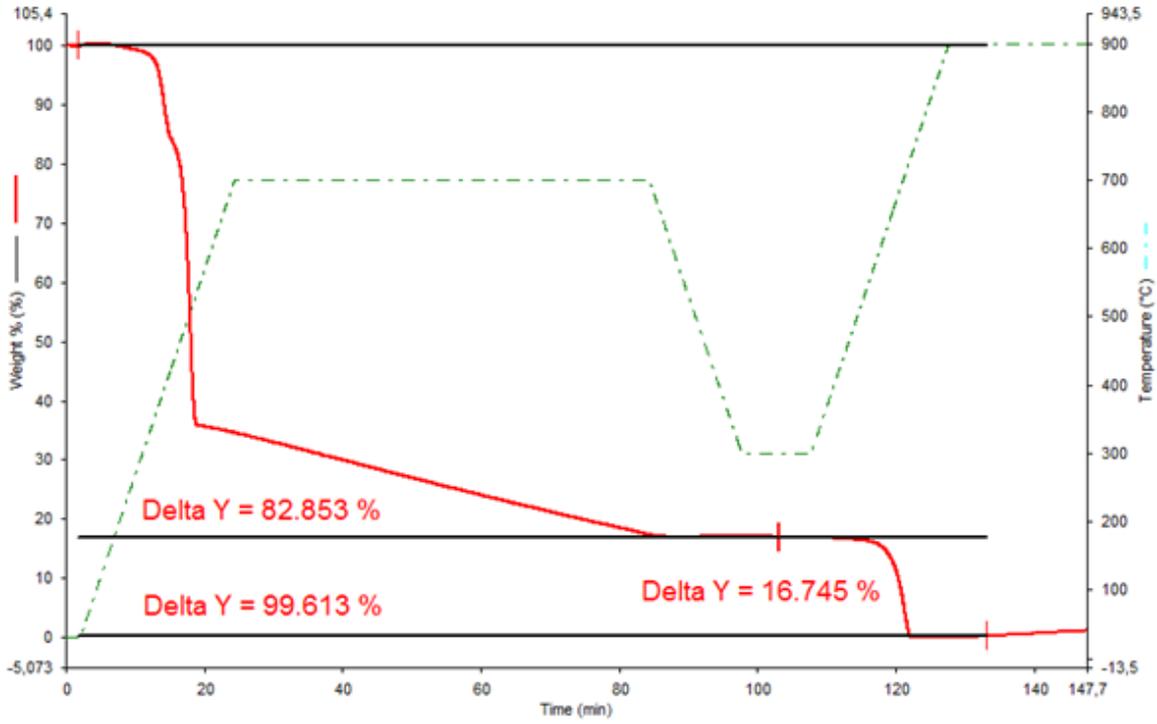


## d) Semi-conducteur B interne

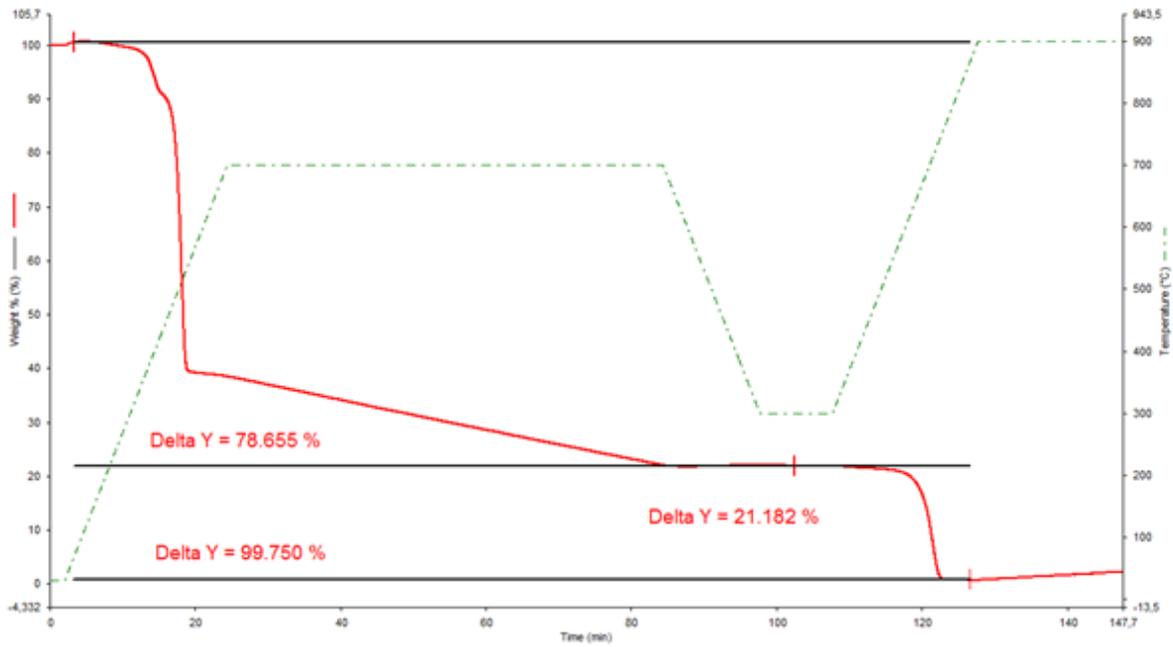


# Chapitre III

e) Semi-conducteur C externe

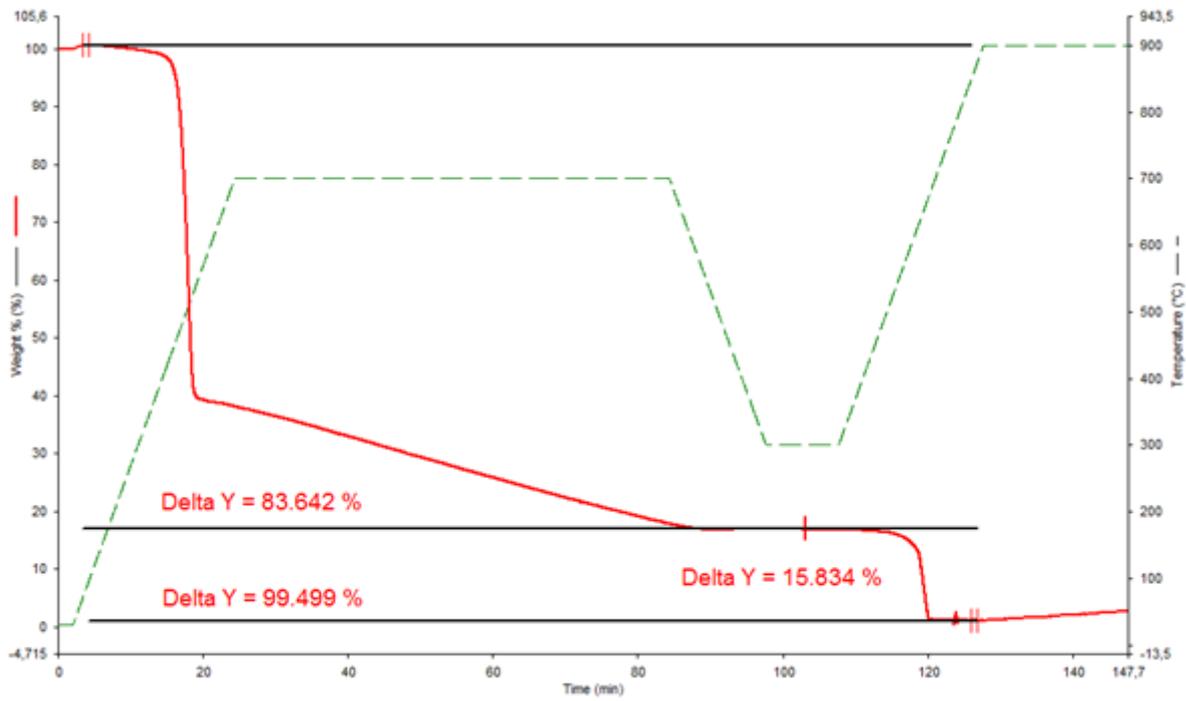


f) Semi-conducteur C interne

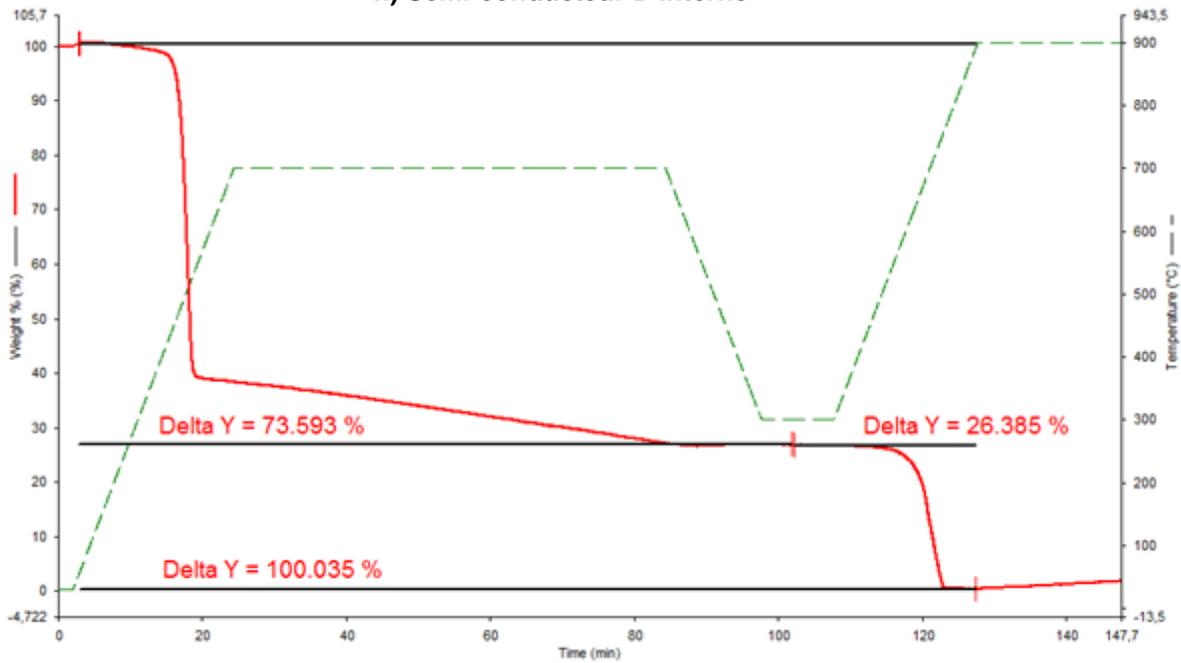


# Chapitre III

## g) Semi-conducteur D externe

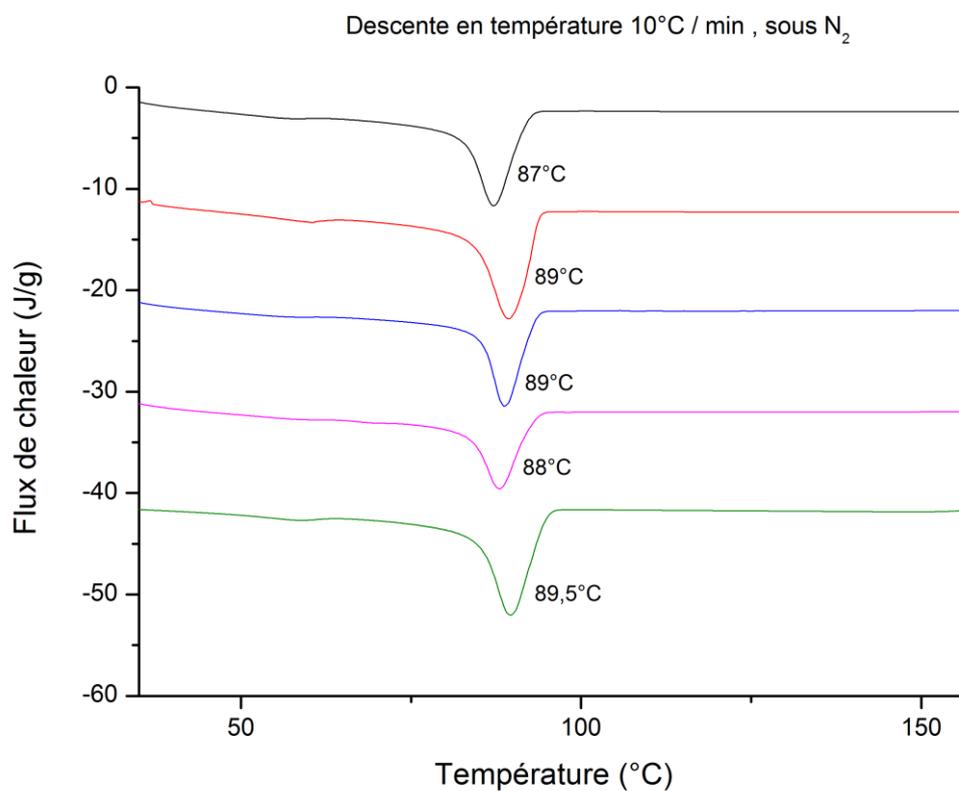
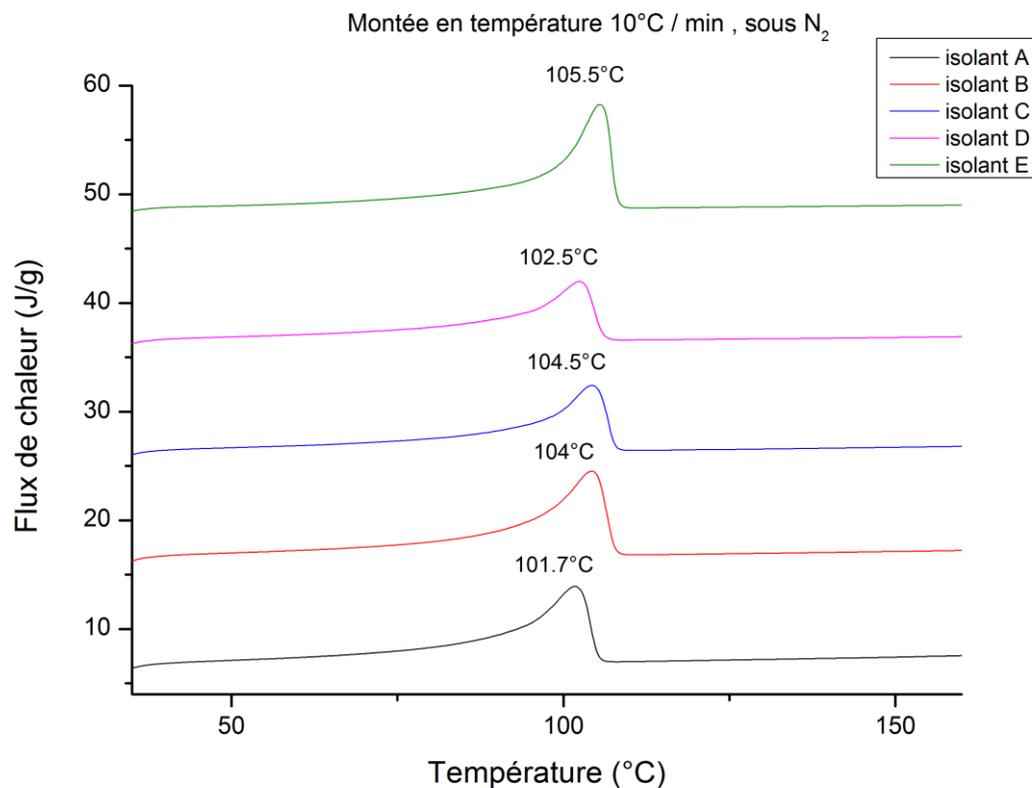


## h) Semi-conducteur D interne



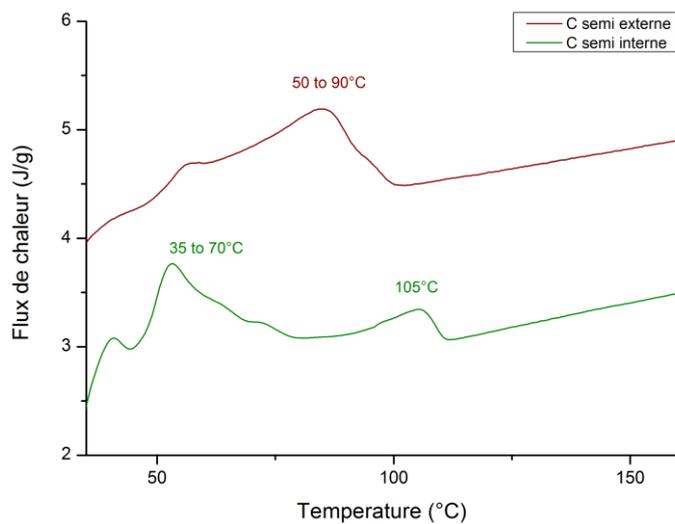
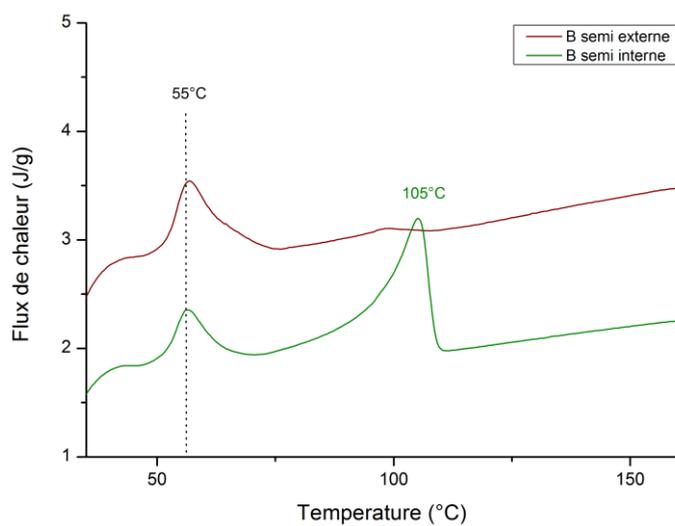
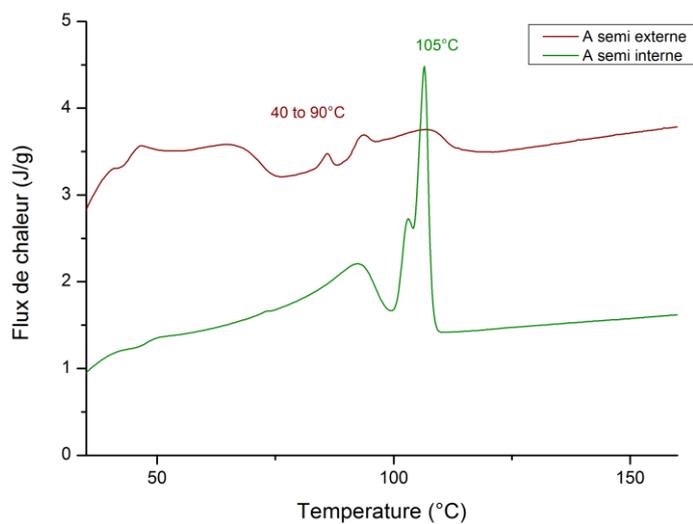
## Chapitre III

### Annexes 5: Thermogrammes DSC de l'ensemble des isolants (seconde montée puis descente en température)

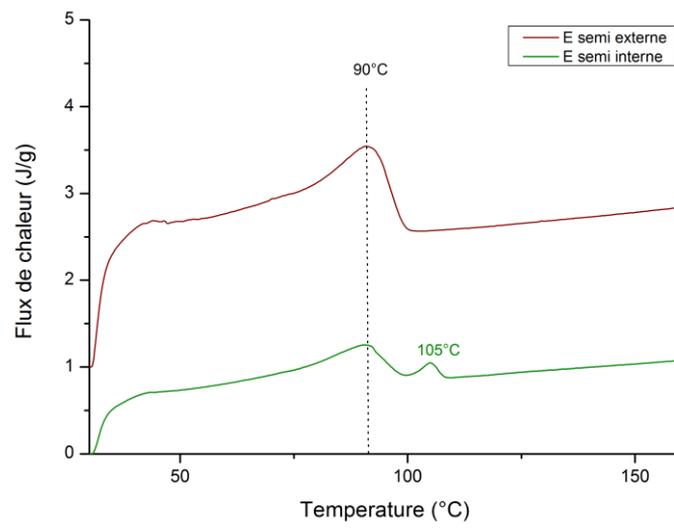
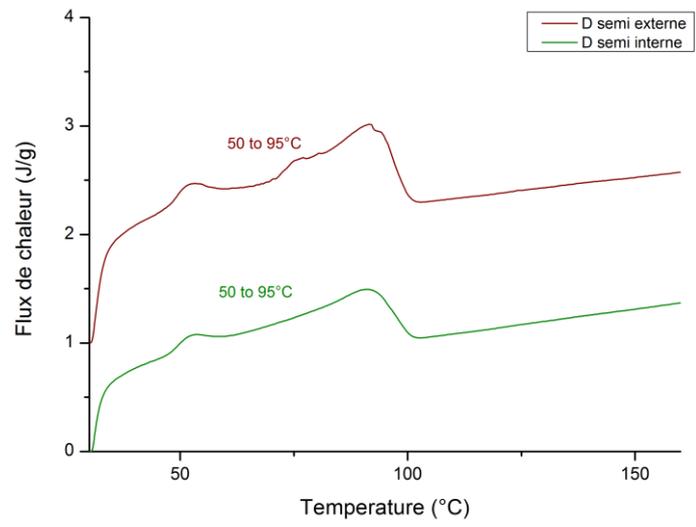


## Chapitre III

### Annexes 6 : DSC de l'ensemble des semi-conducteurs (première montée en température)



# Chapitre III





## **CHAPITRE IV : CONSEQUENCES STRUCTURALES, MICROSCOPIQUES ET MECANIQUES DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES MATERIAUX ISOLANTS PRC**

Des vieillissements thermiques, avec ou sans humidité, et avec ou sans champ électrique ont été réalisés sur les différents échantillons PRC issus de câbles HTA.

Un échantillonnage régulier, ainsi que des caractérisations multi-échelles, ont permis de déterminer les variations des propriétés thermiques et chimiques des matériaux isolants (l'effet sur les propriétés fonctionnelles diélectriques fera l'objet du prochain chapitre). Des échantillons supplémentaires, sous forme de plaque plane, ont également permis de corrélérer ces phénomènes de dégradation avec les variations des propriétés mécaniques.

Enfin, une étude complémentaire sur des échantillons d'isolants industriels en présence ou non des couches semi-conductrices environnantes, nous a permis d'obtenir des précisions sur le rôle joué par les semi-conducteurs dans la tenue thermique des isolants.

## SOMMAIRE CHAPITRE IV

<b>CHAPITRE IV : CONSEQUENCES STRUCTURALES, MICROSCOPIQUES ET MECANIQUES DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES MATERIAUX ISOLANTS PRC .....</b>	<b>175</b>
<b>A. VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS D'ISOLANTS PRC.....</b>	<b>178</b>
<b>A. 1. Etude de la thermo-oxydation .....</b>	<b>179</b>
A.1.1. Etude des échantillons de PE pur (P1) et formulé (P2) .....	179
A.1.2. Etude d'échantillons d'isolants provenant de câbles réels .....	190
A.1.3. Identification de marqueurs chimiques et visuels .....	193
<b>A.2. Conséquences sur les propriétés microscopiques .....</b>	<b>195</b>
A.2.1. Evolution des caractéristiques thermiques.....	195
A.2.2. Compétition entre chimicristallisation et recuit .....	200
A.2.3. Identification des marqueurs thermiques .....	204
<b>A.3. Conséquences sur la résistance mécanique du matériau .....</b>	<b>205</b>
A.3.1. Evolution des propriétés mécaniques du PE pur .....	205
A.3.2. Evolution des propriétés mécaniques du PRC formulé.....	208
A.3.3. Identification des marqueurs mécaniques.....	211
<b>B. VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS D'ISOLANTS PRC EN PRESENCE DES SEMI-CONDUCTEURS .....</b>	<b>213</b>
<b>B.1. Mise en évidence d'un vieillissement physique par migration .....</b>	<b>213</b>
B.1.1. Influence de la nature des semi-conducteurs .....	213
B.1.2. Influence du nombre de semi-conducteurs.....	220
B.1.3. Influence de la température.....	222
<b>B.2. Mécanisme de diffusion .....</b>	<b>224</b>
B.2.1. Influence de la température de fusion des différentes couches du câble .....	224
B.2.2. Une diffusion dans l'épaisseur de l'isolant : un gradient de concentration .....	225
<b>B.3. Conséquences sur les propriétés de l'isolant .....</b>	<b>227</b>
B.3.1. Conséquence d'un point de vue structural .....	227
B.3.2. Conséquence d'un point de vue microscopique .....	231
B.3.3. Identification des marqueurs de diffusion.....	235
<b>C. VIEILLISSEMENT THERMIQUE SOUS HUMIDITE RELATIVE OU SOUS TENSION ALTERNATIVE DES ECHANTILLONS D'ISOLANTS PRC.....</b>	<b>237</b>
<b>C.1. Effet de l'humidité sur la migration .....</b>	<b>237</b>
<b>C.2. Effet de la tension alternative sur la structure et la microstructure des échantillons de mini-câble. .</b>	<b>238</b>

### Introduction du chapitre IV

L'objectif de ce travail est d'obtenir des données sur la tenue thermique des isolants électriques en étudiant l'influence de quatre paramètres :

- L'influence des additifs présents dans les différentes formulations et précédemment identifiés au chapitre III.
- L'influence de la présence et la nature des couches semi-conductrices internes et externes.
- L'influence d'une contrainte électrique additionnelle.
- L'influence du taux d'humidité environnant.

Ce chapitre se décompose en quatre parties. En premier lieu, nous nous intéresserons à l'étude du vieillissement thermique d'une plaque de polyéthylène pur (P1) et d'une plaque de polyéthylène réticulé et chargé en additifs de type stabilisants (P2).

Ensuite, nous comparerons la tenue thermique d'isolants industriels vieillis seuls et d'isolants vieillis en présence des semi-conducteurs.

Enfin, nous mènerons deux études supplémentaires pour connaître l'influence d'une contrainte électrique additionnelle ou d'un taux d'humidité environnant non négligeable sur la dégradation des différents isolants.

### **A. Vieillissement thermique des échantillons d'isolants PRC**

Un des objectifs de ce travail de thèse est de comprendre les mécanismes de dégradation d'isolants PRC industriels, c'est-à-dire d'échantillons formulés. Le chapitre précédent (« Chapitre III : caractérisations initiales ») a notamment permis de déterminer la présence d'additifs parmi lesquels le DCP, ses sous-produits de réticulation, ainsi que des antioxydants primaires et secondaires. Pour mieux comprendre l'influence de ces additifs sur la tenue thermique des différents isolants, une étude comparative a été menée sur des plaques de PE pur (P1) et des plaques de PRC formulé et stabilisé industriellement (P2). Les échantillons ont été vieillis thermiquement dans des étuves à ventilation d'air à différentes températures entre 70°C et 140°C ; et des caractérisations physico-chimiques, thermiques et mécaniques ont été réalisées afin de suivre l'impact des différents mécanismes de vieillissement. Ensuite, les résultats obtenus ont été comparés à ceux observés sur un échantillonnage d'isolants PRC industriels réels (A, B, C et E).

*Le tableau 22* suivant résume les conditions de vieillissement et les techniques de caractérisation utilisées sur les différents échantillons présentés précédemment :

*Tableau 22: Récapitulatif des conditions de vieillissement et des techniques de caractérisation utilisées :*

	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>A, B, C</i>	<i>E</i>
<b><i>Températures de vieillissement</i></b>	70°C / 90°C	70°C / 90°C / 110°C / 140°C	70°C / 90°C / 110°C / 140°C	70°C / 90°C / 110°C / 140°C
<b><i>Techniques de caractérisation</i></b>	IRTF / DSC / ATG / LAB / Traction	IRTF / DSC / ATG / LAB / Traction / Fraction de gel	IRTF / DSC / ATG / Fraction de gel	IRTF / DSC / ATG / Fraction de gel / Densité

L'échantillon P1 est un PE non réticulé, l'étude est donc limitée à deux températures qui se trouvent sous sa température de fusion (111°C). En revanche, les autres échantillons sont en PE réticulé ; les températures d'étude peuvent donc être étendues et des mesures supplémentaires de fraction de gel ont été réalisées.

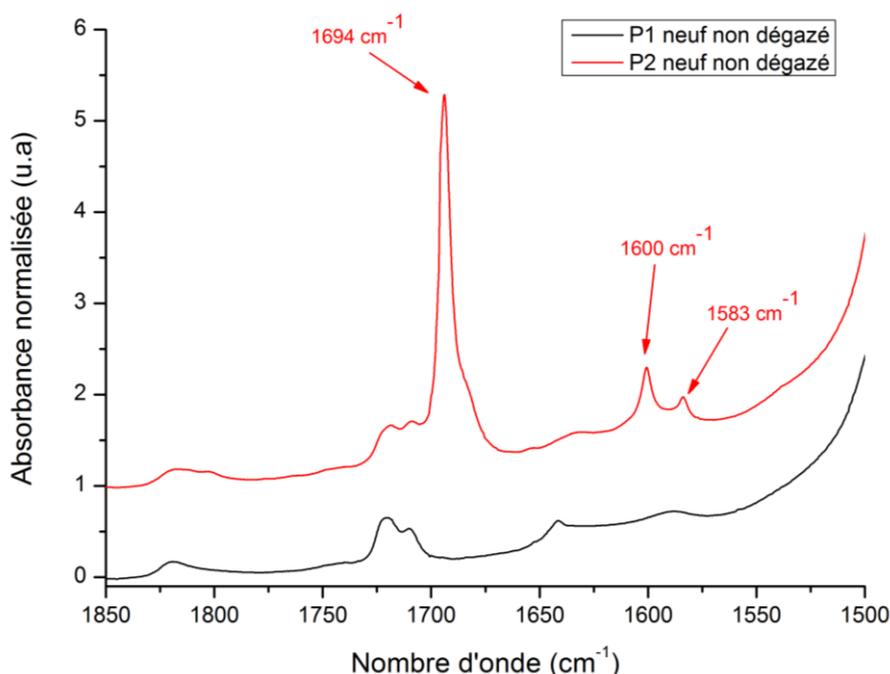
### A. 1. Etude de la thermo-oxydation

#### A.1.1. Etude des échantillons de PE pur (P1) et formulé (P2)

L'échantillon P1 est une plaque de PE fabriquée à partir de granulés de polyéthylène basse densité (PEBD) non stabilisés. L'échantillon P2 est une plaque de PRC mise en œuvre à partir de granulés de PEBD formulés et stabilisés par un partenaire industriel. Ces granulés sont notamment utilisés dans la fabrication d'isolant électrique de câbles de puissance installés en grande quantité sur le réseau électrique français. Ainsi, nous pouvons considérer ces échantillons comme modèles pour mieux comprendre les mécanismes de vieillissement de câbles réels.

##### *i. Caractérisations initiales*

Des analyses IR réalisées en transmission sur les granulés formulés ont permis de détecter de nombreux pics caractéristiques du DCP (voir « chapitre III : caractérisations initiales »). Les analyses réalisées sur l'échantillon P2 après mise en œuvre, et donc après le processus de réticulation, permettent de confirmer ces résultats puisque l'on retrouve bien les pics caractéristiques des sous-produits de réticulation du DCP (indiqués **en rouge** sur *la figure 89*) :

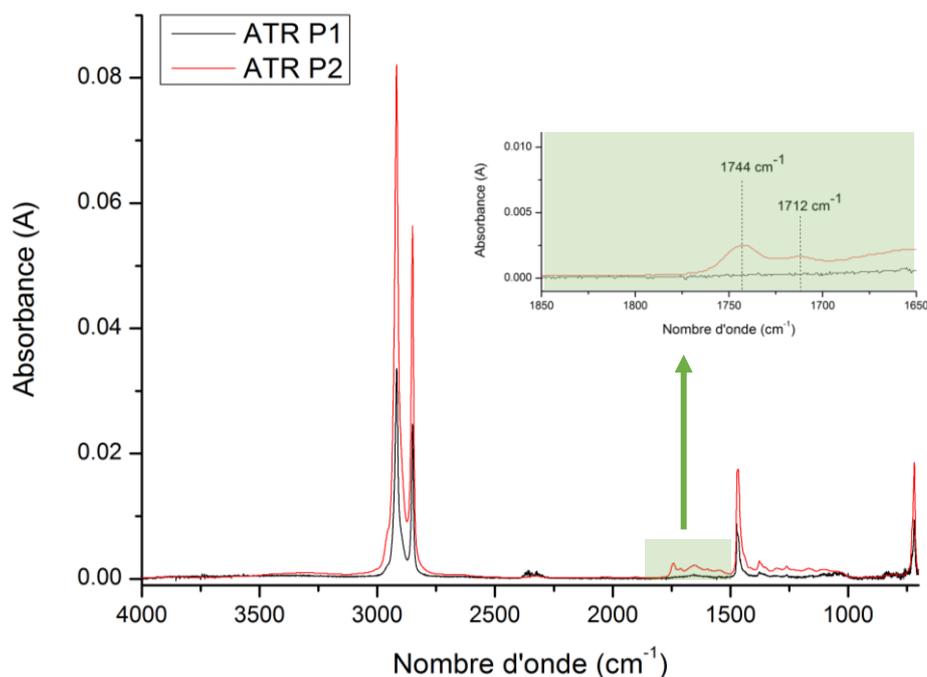


**Figure 89:** Spectre IR-transmission des plaques P1 et P2 avant dégazage, zoom sur la zone de 1500 à 1850 cm<sup>-1</sup>

Les antioxydants sont présents en très faible quantité dans le polymère, ce qui rend difficile leur identification en IR en transmission. L'utilisation de l'IR en mode ATR permet

## Chapitre IV

cependant d'observer les pics caractéristiques des antioxydants. En effet, les additifs (dont les antioxydants) ont tendance à migrer vers la surface du matériau après mise en œuvre. Ce processus, appelé exsudation, a été décrit dans le chapitre bibliographique. Ainsi, l'analyse ATR, qui sonde préférentiellement la surface des échantillons, est souvent utilisée pour détecter la présence des antioxydants. **La figure 90** suivante représente les spectres IR-ATR réalisés sur les échantillons initiaux P1 et P2 :



**Figure 90:** Spectre IR-ATR des plaques P1 et P2, zoom sur la zone 1650 à 1850  $\text{cm}^{-1}$

En plus des pics caractéristiques du polyéthylène déjà identifiés dans les chapitres précédents, on constate qu'il y a au moins deux pics supplémentaires dans la région caractéristique des fonctions carbonyles dans le cas de l'échantillon stabilisé P2. Pour rappel, ces pics ont été assimilés aux liaisons C=O des antioxydants phénoliques de type IRGANOX et IRGAFOS. Concernant l'échantillon P1, seuls les pics caractéristiques du polyéthylène sont visibles, ce qui correspond bien à des granulés non stabilisés.

### ii. Evolution des fonctions carbonyles et hydroxyles

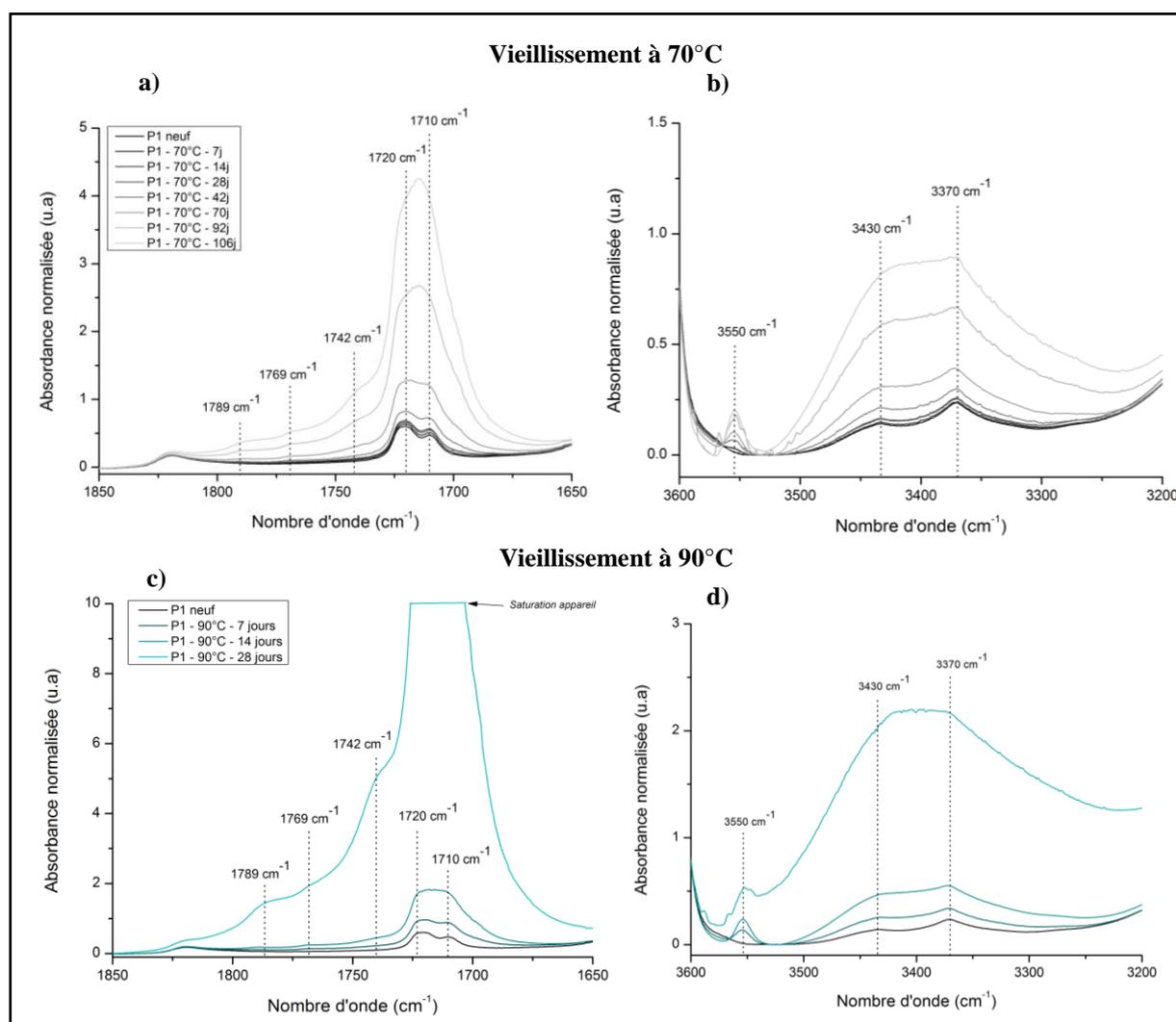
Le suivi du vieillissement thermique des polymères peut se faire par une évaluation de l'oxydation générale du matériau au cours du temps. Ainsi, les analyses IR en transmission permettent de suivre la formation des fonctions carbonyles et hydroxyles dans les deux régions du spectre correspondantes :

## Chapitre IV

→ Entre 1650 et 1850  $\text{cm}^{-1}$  : les liaisons C=O sont caractérisées par des pics particulièrement intenses dans cette zone. Comme décrit dans le chapitre III, des pics sont déjà visibles sur les différents échantillons avant vieillissement. Les pics à 1710 et 1720  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux liaisons C=O des fonctions acides carboxyliques et cétones.

→ Entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  : les liaisons O-H des fonctions alcools et hydroperoxydes possèdent des pics larges et intenses dans cette région du spectre IR. Les pics à 3370 et 3430  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons O-H des fonctions hydroxyles initialement présentes dans le matériau.

Les spectres IR en transmission des plaques P1 (épaisseur moyenne: 750  $\mu\text{m}$ ) ayant subi différentes contraintes thermiques de 70 à 90°C, sont présentés sur **la figure 91** ci-dessous :



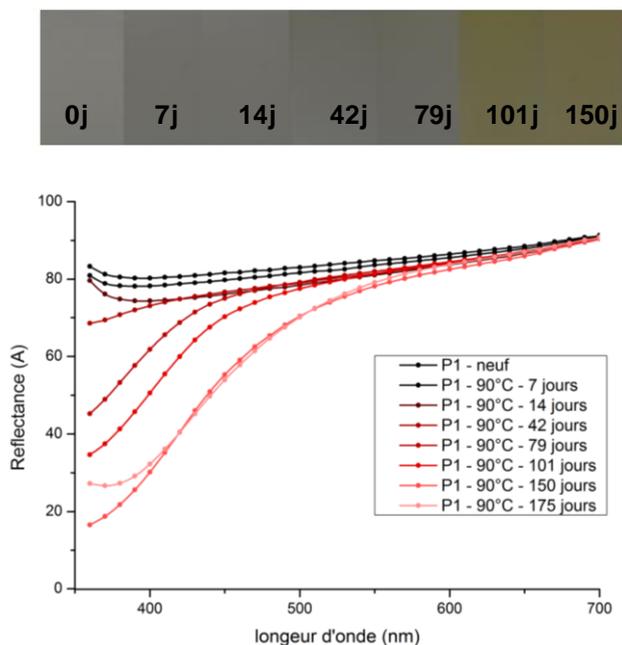
**Figure 91:** Evolution du spectre IR en transmission de l'échantillon P1 dans l'air à 70°C : a) zoom de la zone de 1850 à 1650  $\text{cm}^{-1}$ , b) zoom de la zone de 3600 à 3200  $\text{cm}^{-1}$ ; et à 90°C : c) zoom de la zone de 1850 à 1650  $\text{cm}^{-1}$ , d) zoom de la zone de 3600 à 3200  $\text{cm}^{-1}$

A ces températures, l'apparition de produits d'oxydation est très rapide étant donné que l'échantillon P1 ne contient aucun antioxydant. Cette oxydation s'accompagne d'un

## Chapitre IV

changement de couleur du matériau qui passe d'une couleur grise-translucide à jaune-opaque.

La figure 92 suivante représente ce changement de couleur en fonction du temps :



**Figure 92:** Photographies et mesures colorimétriques par spectrophotométrie LAB associées aux changements de couleur de l'échantillon P1 vieilli dans l'air à 90°C

Sur le spectre colorimétrique ci-dessus, on constate que plus le temps d'exposition est important, plus l'échantillon absorbe la lumière vers 400 nm, indiquant une augmentation de l'opacité de l'échantillon associée à un jaunissement. Cette coloration intervient plus rapidement à 90°C qu'à 70°C.

*Tableau 23: fonctions carbonyles issues de la dégradation thermique du polyéthylène et coefficients d'extinction molaire correspondants*

	1709 $cm^{-1}$	1720 $cm^{-1}$	1738 $cm^{-1}$	1769 $cm^{-1}$ – 1789 $cm^{-1}$
Nom	Acides carboxyliques	Cétones	Esters / Aldéhydes	Lactones / Anhydrides
Fonction chimique				
Coefficient d'extinction molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	680	350	155 à 590	/

## Chapitre IV

En observant le spectre IR de l'échantillon P1 (*voir figure 3*), l'apparition de nombreuses fonctions carbonyles (entre 1600 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) et hydroxyles (entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) est observée. **Le tableau 23** précédant regroupe les différentes espèces carbonylées observables sur le spectre IR de l'échantillon P1 [222, 223, 123, 224, 96, 135, 97].

Classiquement, pour déterminer la concentration moyenne des espèces carbonyles dans le matériau, le pic centré sur 1720  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux cétones est utilisé. Les acides carboxyliques, les cétones, les esters et les aldéhydes contribuent chacun à l'absorbance de ce pic. Ainsi, l'absorbance totale des liaisons C=O correspond à la somme des absorbances de toutes les autres fonctions carbonyles :

$$A_{c=o} = [C1]\epsilon_{c=o}(\text{cétone}) + [C2]\epsilon_{c=o}(\text{acide carboxylique}) \\ + [C3]\epsilon_{c=o}(\text{aldéhyde}) + [C4]\epsilon_{c=o}(\text{ester})$$

Avec C1, C2, C3 et C4 les concentrations en cétone, acide carboxylique, aldéhyde et ester respectivement. L'utilisation de la loi de Beer-Lambert permet ensuite d'évaluer la concentration molaire moyenne en carbonyles dans le matériau si l'épaisseur de l'échantillon est connu [2].

Il est également possible d'évaluer la concentration en espèces hydroxyles en utilisant le même principe. **Le tableau 24** suivant regroupe les différentes espèces hydroxyles visibles sur le spectre IR de P1 :

*Tableau 24: fonctions hydroxyles issues de la dégradation thermique du PE [2] et coefficient d'extinctions molaires correspondants*

	<i>3370 <math>\text{cm}^{-1}</math></i>	<i>3430 <math>\text{cm}^{-1}</math></i>	<i>3550 <math>\text{cm}^{-1}</math></i>
<i>Nom</i>	Hydroperoxydes libres	Hydroperoxydes associées	alcools
<i>Fonction chimique</i>	COOH	COOH	COH
<i>Coefficient d'extinction molaire (<math>\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}</math>)</i>	70	70	70

Ces 3 pics étant très proches, l'absorbance totale des liaisons O-H correspond à la somme des absorbances de toutes les autres fonctions hydroxyles :

## Chapitre IV

---

$$A_{OH} = [C']\varepsilon_{OH}(\text{alcool}) + [C'']\varepsilon_{OH}(\text{hydroperoxyde libre}) \\ + [C''']\varepsilon_{OH}(\text{hydroperoxyde lié})$$

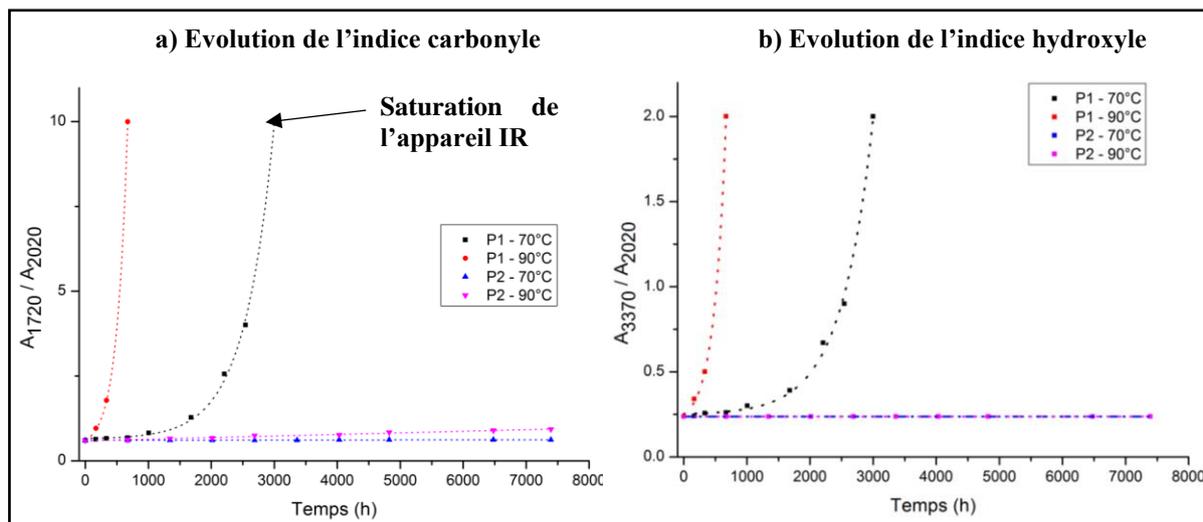
Avec  $[C']$ ,  $[C'']$  et  $[C''']$  les concentrations en alcool, hydroperoxyde libre et hydroperoxyde lié respectivement. La déconvolution mathématique pour attribuer les différentes bandes caractéristiques peut amener à des erreurs importantes lorsque l'on veut évaluer la concentration molaire de chaque espèce chimique. De plus, les fonctions lactones et anhydrides (ou peracides) sont rarement prises en compte et les valeurs de leurs coefficients d'extinction molaire sont encore mal connues [2]. Pourtant, l'apparition de ces deux espèces chimiques indique que le matériau a atteint un niveau de dégradation important.

Il est à noter que les analyses IR réalisées en transmission sur les plaques P2 vieilles dans les mêmes conditions montrent qu'il n'y a aucun changement dans ces deux zones du spectre IR par rapport à un échantillon initial. Ce résultat indique que les échantillons n'ont pas subi d'oxydation après 200 jours à ces deux températures de vieillissement, les antioxydants ont donc pleinement joué leur rôle. Au cours du fonctionnement classique d'un câble, la température de l'isolant peut parfois atteindre 70°C voire 90°C, ce qui montre la nécessité d'étudier le vieillissement accéléré des échantillons formulés.

### *iii. Les indices carbonyle et hydroxyle*

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'exploiter « l'indice carbonyle », c'est-à-dire de comparer l'absorbance du pic carbonyle le plus intense (centré sur 1720  $\text{cm}^{-1}$ ) avec celle du pic centré à 2020  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant au groupement  $\text{CH}_2$  de la phase cristalline du PE [60]. Le pic centré à 2020  $\text{cm}^{-1}$  présente l'avantage de ne jamais évoluer en fonction du temps et des différentes contraintes thermiques appliquées. Il constitue donc un bon repère pour normaliser les spectres IR. De la même manière, « l'indice hydroxyle » peut être représenté en comparant par exemple le pic centré à 3370  $\text{cm}^{-1}$  avec le pic centré à 2020  $\text{cm}^{-1}$ .

**La figure 93** suivante représente les évolutions des indices carbonyle et hydroxyle en fonction du temps de vieillissement dans l'air pour les échantillons P1 et P2 après avoir subi des contraintes thermiques de 70°C et 90°C :



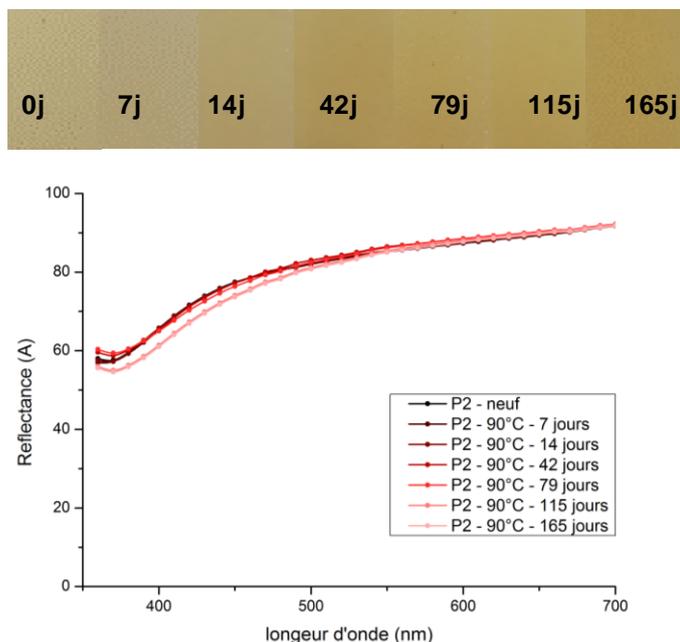
**Figure 93:** Evolution des indices carbonyle (à gauche) et hydroxyle (à droite) en fonction du temps de vieillissement dans l'air et de la température pour les échantillons P1 et P2

Ainsi, deux cas de figures se présentent :

- L'indice carbonyle de l'échantillon non stabilisé P1 augmente de manière exponentielle en fonction du temps. Plus la température de vieillissement est élevée, plus l'accumulation d'espèces carbonyles est rapide. On remarque également que l'indice hydroxyle augmente en suivant exactement le même profil en fonction du temps et de la température. Les matériaux P1 ont atteint un tel niveau d'oxydation que la limite de saturation de l'appareil IR est atteinte assez rapidement. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre bibliographique, l'auto-oxydation du polyéthylène est due à la décomposition des hydroperoxydes formés en radicaux alkoxyles suivant un mécanisme bimoléculaire [225]. Ces radicaux réagissent à leur tour pour former diverses fonctions carbonyles. C'est pourquoi, après une accélération lente mais progressive de l'oxydation, celle-ci finit par s'emballer subitement, ce qui se traduit au final par l'apparition de ces profils exponentiels.
- L'oxydation de l'échantillon stabilisé industriellement P2 est quasi inexistante. Il y a apparition de très peu de fonctions carbonyles et aucune fonction hydroxyle après plus de 7000h de vieillissement. Rappelons, que les températures de 70°C et 90°C sont régulièrement atteintes pendant le fonctionnement d'un câble électrique. Heureusement, à ces températures, les antioxydants présents dans la formulation sont très efficaces et empêchent l'oxydation du polymère. Cela met en évidence que l'utilisation d'une très faible quantité d'antioxydants (moins de 0,2% en masse) et en particulier, d'un mélange synergétique de plusieurs antioxydants, permet d'augmenter radicalement la tenue thermique de l'isolant. En revanche, il est intéressant de noter que malgré une faible oxydation, on observe une légère coloration des échantillons au cours du temps. La mesure

## Chapitre IV

colorimétrique LAB représentée sur *la figure 94* ci-dessous montre que le matériau initial est légèrement jaune et continue de jaunir en fonction du temps :

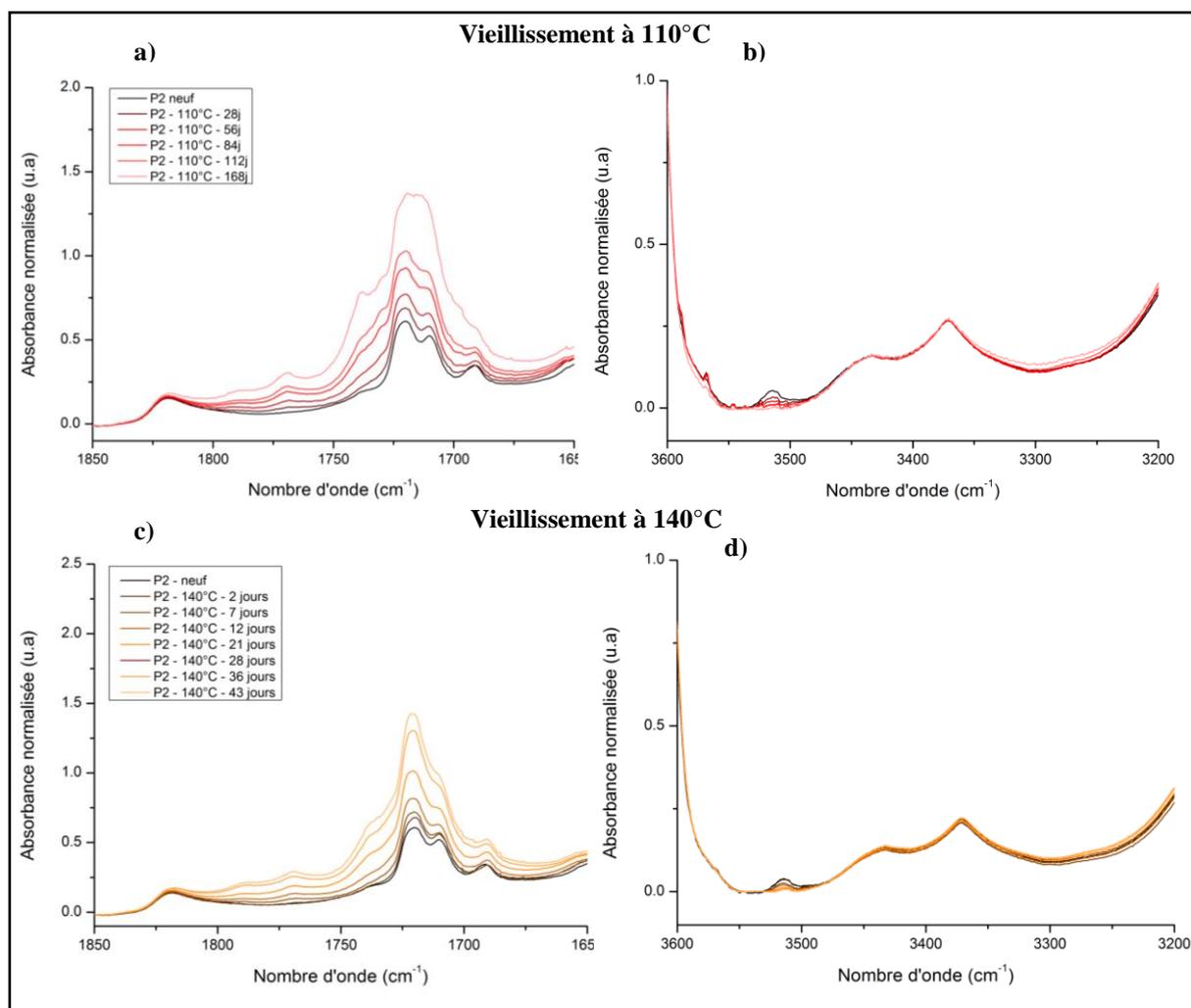


**Figure 94:** Photographies et mesures colorimétriques par spectrophotométrie LAB associées aux changements de couleur de l'échantillon P2 vieilli dans l'air à 90°C

L'absorption importante de la lumière entre 300 et 400 nm montre que l'échantillon est déjà initialement jaune. Ensuite, le matériau devient légèrement plus opaque en fonction du temps. La couleur jaune de l'échantillon P2 avant vieillissement est une conséquence directe de sa réticulation, ce qui libère des sous-produits parfois colorés. Cependant, malgré un dégazage complet du matériau, cette coloration ne disparaît pas complètement. Ce résultat suggère qu'il existe un autre mécanisme qui provoque le jaunissement au cours de la réticulation.

### iv. Effet des antioxydants sur la thermo-oxydation

Pour en apprendre davantage sur les mécanismes d'oxydation que peuvent subir les échantillons P2 réticulés et stabilisés, des vieillissements accélérés ont été réalisés en augmentant la température de vieillissement. Les spectres IR réalisés en transmission sur des plaques P2 vieilles dans l'air à 110 et 140°C après différents temps de vieillissement sont présentés sur *la figure 95* suivante :



**Figure 95:** Evolution du spectre IR en transmission de l'échantillon P2 dans l'air à 110°C a) zoom de la zone de 1850 à 1650  $\text{cm}^{-1}$ , b) zoom de la zone de 3600 à 3200  $\text{cm}^{-1}$ ; et à 140°C c) zoom de la zone de 1850 à 1650  $\text{cm}^{-1}$ , d) zoom de la zone de 3600 à 3200  $\text{cm}^{-1}$ , 140°C

Ces spectres IR amènent les commentaires suivants :

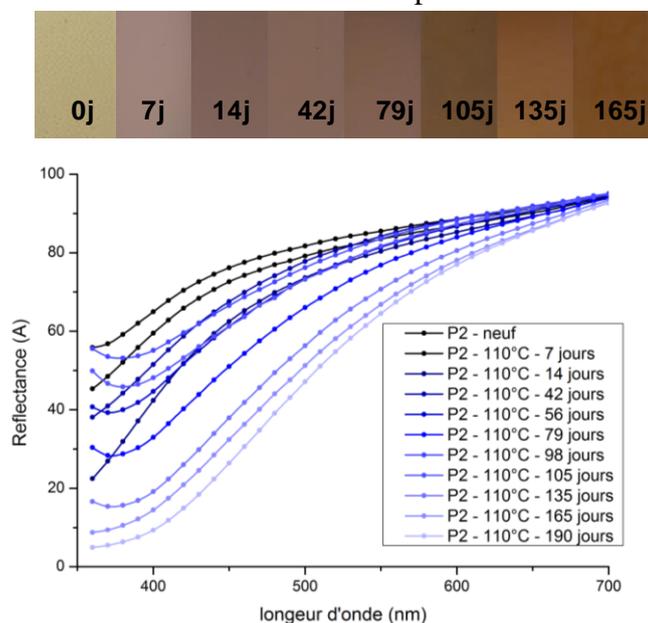
→ En comparant les spectres IR de l'échantillon P2 après vieillissement à 70°C et 90°C avec celui obtenu après vieillissement à 110°C, on remarque que la formation des espèces carbonyles s'amorce seulement après quelques semaines de vieillissement à cette dernière température. De même à 140°C, l'apparition de ces fonctions carbonyles est logiquement plus rapide et débute dès le deuxième jour de vieillissement. Ainsi, une température de vieillissement supérieure à la température de fusion (105°C pour l'échantillon P2) permet d'accélérer suffisamment la dégradation du matériau pour pouvoir observer sa thermo-oxydation après des temps relativement courts. Dans les deux cas, une première hypothèse consisterait à dire que les antioxydants ont été consommés au cours des premiers instants de vieillissement, ce qui permet ensuite l'oxydation de l'échantillon.

## Chapitre IV

→ Cependant, lorsque l'on observe la zone du spectre IR comprise entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , on remarque qu'il n'y a pas ou quasiment pas apparition de fonctions hydroxyles à 110 et 140°C. Or, l'oxydation de l'échantillon non stabilisé P1 avait, au contraire, montré l'apparition simultanée de fonctions carbonyles et hydroxyles (*voir figures 91 et 93*). Les évolutions de ces deux espèces issues de l'oxydation étaient absolument identiques (profils exponentiels). Ce résultat semble être directement lié aux mécanismes d'action des antioxydants. En effet, dans le chapitre bibliographique, nous avons décrit le rôle des antioxydants primaires et secondaires. Ceux-ci sont majoritairement utilisés pour inhiber la formation des radicaux peroxydes ou pour décomposer par voie non radicalaire les hydroperoxydes (et ainsi réduire la formation des radicaux et des fonctions carbonyles). Dans ce cas présent, le mélange synergétique d'antioxydants utilisé semble être efficace et permet de réduire l'oxydation du polymère. Cependant, il semblerait que la contrainte thermique soit suffisamment importante pour amorcer la formation de fonctions carbonyles malgré tout. Quelle est leur origine ?

### *v. Effets des antioxydants sur la coloration*

L'échantillon P2 vieilli dans l'air à 110°C et 140°C passe d'une couleur jaune-translucide à orange/marron-opaque après quelques jours de vieillissement. La mesure colorimétrique LAB représentée sur *la figure 96* ci-dessous illustre bien ce phénomène :



**Figure 96:** Photographies et mesures colorimétriques par spectrophotométrie LAB associées aux changements de couleurs de l'échantillon P2 vieilli dans l'air à 110°C

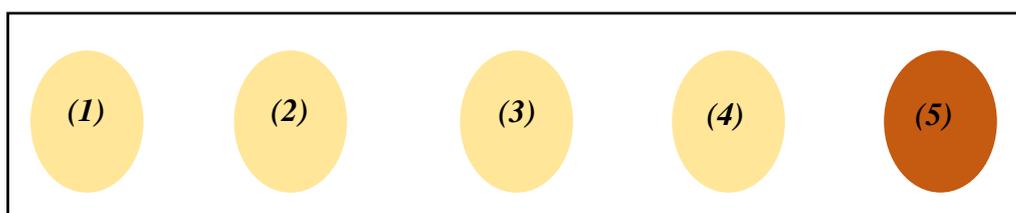
Après vieillissement, l'échantillon absorbe la lumière dans une gamme de longueurs d'onde plus large et plus élevée (entre 300 et 600 nm), ce qui provoque le brunissement de celui-ci.

## Chapitre IV

Comme nous l'avons vu dans les études précédentes, notamment sur le vieillissement thermique de l'échantillon P1, l'oxydation importante du PE implique un jaunissement du matériau (*voir figure 92*). Malgré l'oxydation très importante de l'échantillon P1 (indice carbonyle > 10), celui-ci ne devient pas orange opaque comme c'est le cas pour l'échantillon P2 vieilli dans l'air à 110° ou 140°C (indice carbonyle < 1,5). Ainsi, la thermo-oxydation seule ne permet pas d'expliquer ce changement de couleur.

Une étude supplémentaire a été menée pour mieux comprendre ce phénomène. Différents mélanges ont été réalisés :

- PE pur (1)
- PE avec IRGAFOS 168 (2)
- PE avec IRGANOX 1010 (3)
- PE avec DCP (4)
- PE avec IRGAFOS 168, IRGANOX 1010 et DCP (5)



**Figure 97:** Evolution de la couleur des différents mélanges après vieillissement thermique à 140°C

Les 5 matériaux obtenus ont été vieillis dans l'air à 140°C pendant quelques jours. Le premier matériau contenant uniquement des granulés de PE pur (donc non formulés), ainsi que les trois matériaux suivants contenant soit l'IRGAFOS 168 uniquement, l'IRGANOX 1010 uniquement, ou le DCP uniquement, ont à peine jauni à l'issue de ce vieillissement. Le dernier, contenant tous les éléments de formulation précédents dans des proportions identiques, est rapidement devenu orange puis marron. Comme nous l'avons décrit précédemment, la coloration rapide et intense du matériau PRC est due à la présence simultanée de peroxyde et d'antioxydants phénoliques. En effet, la formation de structures quinoïdes (connues pour être colorées) est une conséquence de réactions radicalaires par les phénols [226, 213]. Le peroxyde de dicumyle résiduel ou les sous-produits générés après la réticulation pourraient être à l'origine de l'apparition de radicaux libres qui réagissent ensuite avec les antioxydants. Ceci est confirmé par la disparition des bandes d'absorption IR (à 1600 et 1583  $\text{cm}^{-1}$ ) du peroxyde de dicumyle résiduel, même pour des températures de vieillissement plus basses.

Ainsi, contrairement à ce que l'on pourrait penser, la couleur parfois foncée d'un isolant n'indique pas forcément un état d'oxydation avancé. Pour s'assurer de l'état de dégradation d'un l'isolant, les seules analyses conclusives relèvent des techniques spectrochimiques courantes, notamment la spectroscopie IR, sont absolument nécessaires. Malgré cela, la coloration d'un isolant qui ne présente pas de traces d'oxydation est un indicateur **visuel** d'une évolution de sa composition chimique, qui indiquerait que celui-ci a pu subir des périodes de surchauffe entraînant la réaction entre le DCP résiduel et les antioxydants.

### **A.1.2. Etude d'échantillons d'isolants provenant de câbles réels**

Dans le paragraphe précédent, nous avons comparé la thermo-oxydation du polyéthylène stabilisé et non stabilisé. Les échantillons étaient sous formes de plaques fabriquées à partir de granulés commerciaux utilisés par les câbliers pour fabriquer les isolants des câbles électriques. Les échantillons P1 et P2 peuvent donc être considérés comme des échantillons modèles représentatifs des isolants des câbles électriques réels. Dans la suite de ce paragraphe, les échantillons étudiés proviennent d'isolants industriels, directement prélevés sur des câbles électriques réels.

#### *i. La thermo-oxydation des échantillons d'isolants industriels*

Les analyses IR réalisées sur les échantillons A, B, C et E ayant subi des contraintes thermiques identiques à l'échantillon P2 ont permis de confirmer les résultats précédents :

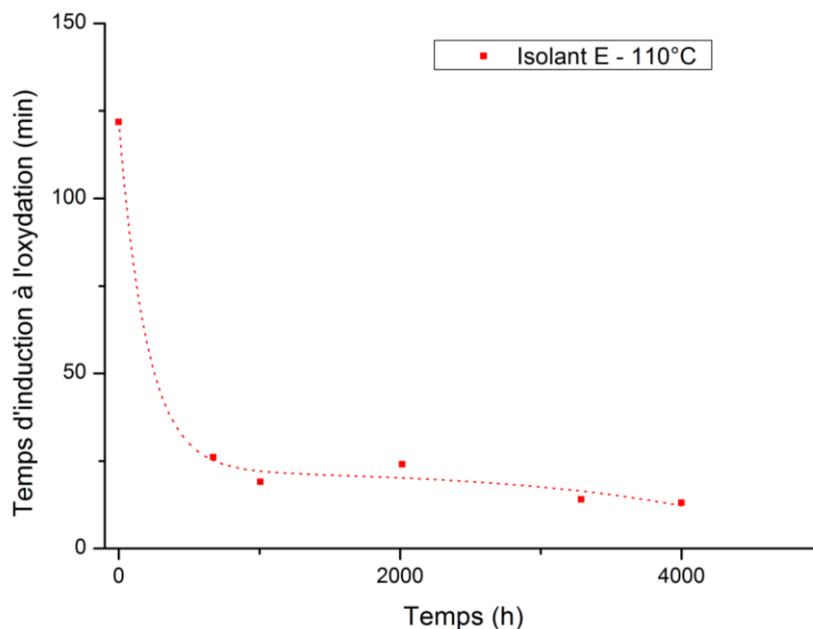
- Il n'y a pas ou très peu d'oxydation pour des contraintes de vieillissement inférieures ou égales à 90°C malgré plus de 10 000 heures de vieillissement. Une apparition d'espèces carbonyles est parfois observable pour les échantillons de certains fournisseurs pour les vieillissements à 90°C. Ce résultat montre que les mélanges d'antioxydants utilisés par les câbliers n'ont pas tous la même efficacité.
- La thermo-oxydation des différents isolants est observée pour des températures de vieillissement supérieures à la température de fusion du PE (entre 110 et 140°C). Certains échantillons ont jauni alors que d'autres sont devenus orange. Ce résultat indique que soit les quantités résiduelles de DCP ne sont pas identiques pour tous les échantillons, soit que les dérivés des antioxydants utilisés ne réagissent pas de la même manière avec le DCP.
- Sur l'ensemble des échantillons, l'indice carbonyle augmente en fonction du temps et de la température alors que l'indice hydroxyle n'évolue pas. Ce phénomène était également observé pour l'échantillon P2. Cela montre que les antioxydants utilisés par l'ensemble des

## Chapitre IV

câbliers ont tous le même mode de fonctionnement qui consiste à décomposer les hydroperoxydes ou à consommer les radicaux peroxydes dès leur apparition.

### *ii. Lien avec les mesures de TIO*

Des mesures de temps d'induction à l'oxydation (TIO) ont été réalisées par DSC sur les échantillons industriels après vieillissement dans l'air à 110°C. Un exemple de l'évolution de TIO en fonction du temps de vieillissement est représenté sur **la figure 98** suivante pour l'échantillon E :



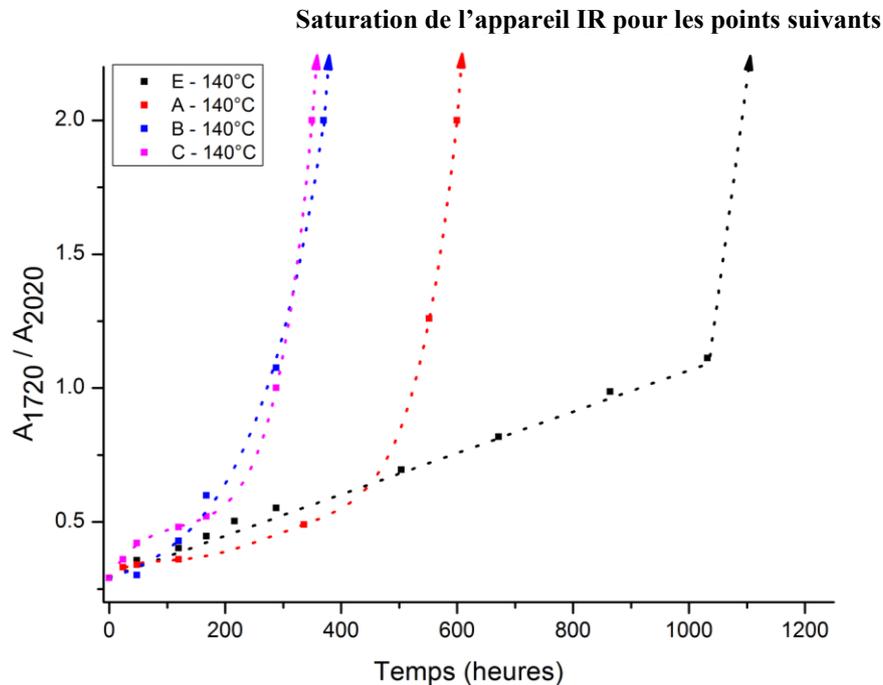
**Figure 98:** Evolution du TIO de l'isolant E vieilli dans l'air à 110°C

Ces résultats, qui sont reproductibles sur l'ensemble des échantillons PRC industriels analysés, montrent qu'une partie des antioxydants initialement présents disparaît rapidement durant les premiers jours de vieillissement, avant d'atteindre une valeur basse et relativement stable. A première vue, ce résultat semble indiquer une réduction catastrophique de la quantité d'antioxydants, ce qui pourrait par la suite engendrer une oxydation très rapide des échantillons. Cependant, nous avons vu précédemment que malgré une augmentation linéaire de l'indice carbonyle pour ces échantillons, l'indice hydroxyle ne varie pas (**voir figure 95**), ce qui suggère qu'au moins l'un des constituants du mélange d'antioxydants utilisé reste opérationnel.

### *iii. Les profils cinétiques de dégradation*

Des différences notables sont observées entre les différents échantillons étudiés concernant les cinétiques de dégradation. Lors de ces travaux de thèse, nous avons observé deux types de profil de dégradation. Ces profils sont plus facilement observables pour des

vieillissements rapides à température élevée (par exemple à 140°C). **La figure 99** suivante propose une comparaison de l'indice carbonyle de différents échantillons vieillis dans l'air à 140°C :

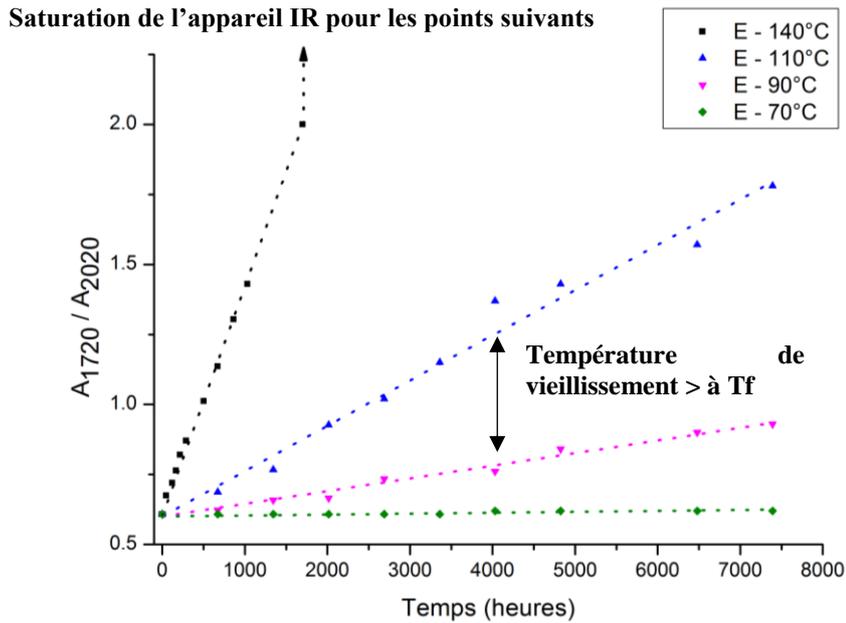


**Figure 99:** Evolution de l'indice carbonyle des échantillons d'isolants industriels A, B, C et E vieillis dans l'air à 140°C

Pour ces échantillons, deux types de profils sont observés :

- Les échantillons A, B et C montrent des profils similaires, avec une oxydation lente mais progressive dès le début du vieillissement avant un emballement soudain de la vitesse d'oxydation : à cet instant, l'indice carbonyle augmente de façon brutale et exponentielle. C'est le profil d'oxydation le plus souvent rencontré lors du vieillissement thermique de polymères industriels. L'augmentation brutale de la vitesse d'oxydation indique que les antioxydants n'assument plus leur rôle parce qu'ils ne sont plus en quantité suffisante (évaporation, diffusion ou consommation chimique), comme le montre notamment la mesure de TIO (**figure 98**).
- Les échantillons E montrent une évolution progressive et linéaire de l'oxydation au cours du temps.

Par ailleurs, on remarque qu'un profil d'oxydation est observé à toutes les températures de vieillissement (à part à 70°C), comme l'illustre **la figure 100** suivante :



**Figure 100:** Evolution de l'indice carbonyle de l'isolant E vieilli dans l'air entre 70°C et 140°C

Ainsi, on remarque que l'oxydation est inexistante après plus de 7 000 h de vieillissement à 70°C. En revanche, l'indice carbonyle augmente linéairement avec le temps pour le vieillissement à 90°C. Enfin, à 110°C et 140°C, lorsque la température de vieillissement est supérieure à la température de fusion du PE (autour de 107°C pour cet échantillon), l'indice carbonyle augmente plus rapidement, mais toujours linéairement avec le temps. Le niveau de saturation de l'appareil IR est atteint après 1200 heures de vieillissement à 140°C.

Il existe quelques modèles cinétiques de prédiction de durée de vie du polyéthylène non stabilisé [225, 227, 2]. Des modèles plus complexes concernent la prédiction de durée de vie de polyéthylène formulés [228, 227, 2]. Concernant le profil linéaire observé pour les échantillons E et P2, on peut émettre deux hypothèses : ceux-ci sont soit plus fortement chargés en antioxydants, soit contiennent un dérivé d'antioxydant plus efficace. Ainsi, il se pourrait que l'auto-accélération de l'oxydation (début de l'évolution de type exponentielle) soit repoussée à des temps de vieillissement plus longs que ceux étudiés.

### **A.1.3. Identification de marqueurs chimiques et visuels**

Cette première étude aura finalement permis d'identifier plusieurs marqueurs, que l'on peut qualifier de « visuels » et de « chimiques ».

## Chapitre IV

---

Le **marqueur visuel** identifié concerne la coloration d'un échantillon d'isolant. En effet, l'oxydation du PE s'accompagne d'un jaunissement du matériau. En revanche, nous avons vu que l'apparition d'une couleur brune-orangée ne traduit pas nécessairement une oxydation importante. L'apparition de cette couleur indique que le câble a subi des températures suffisamment élevées pour entraîner la décomposition du DCP résiduel et la réaction des antioxydants avec les radicaux ainsi formés. Pour éviter au maximum ce phénomène, des études complémentaires pourraient être menées pour optimiser les procédés de fabrication et limiter au maximum la présence de DCP résiduel après la mise en œuvre des isolants.

Concernant les **marqueurs chimiques**, la spectroscopie IRTF s'est avérée être une bonne technique de caractérisation. Ainsi, différents cas de figure ont pu être observés :

- **Marqueur chimique 1** : l'étude comparative d'échantillons de plaques de polyéthylène pur (P1) et stabilisé (P2) a permis de mettre en évidence deux profils de dégradation totalement différents. Une augmentation simultanée des indices carbonyle et hydroxyle indique que le matériau n'est pas (ou mal) stabilisé. Ceci se traduit également par une formation et accumulation catastrophique d'espèces carbonyles à des températures relativement basses (70°C et 90°C).
- **Marqueur chimique 2** : au contraire, si l'accumulation d'espèces carbonyles ne s'accompagne pas d'une augmentation de l'indice hydroxyle, cela indique que l'isolant contient des antioxydants particulièrement efficaces qui réduisent les hydroperoxydes et captent les radicaux peroxydes. En revanche, cela suppose également que la température de fonctionnement du câble a été suffisamment élevée pour induire la formation de fonctions carbonyles, ce qui montre la limitation du système d'antioxydants utilisé.

L'étude précédente a permis d'identifier quelques marqueurs de vieillissement caractéristiques d'une modification structurale des isolants de câbles électriques. Le paragraphe suivant est consacré aux conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés microscopiques de l'isolant.

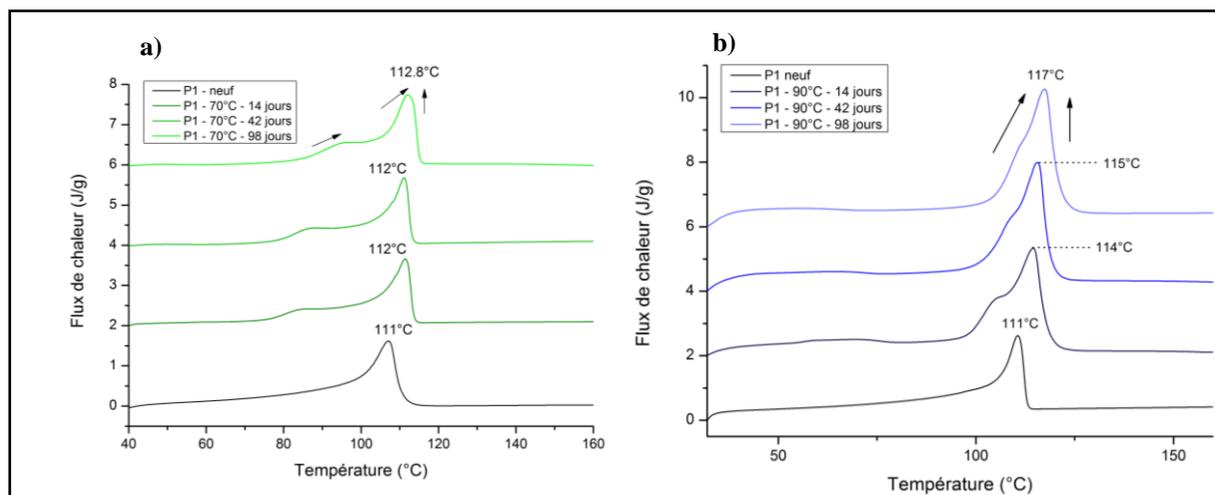
### A.2. Conséquences sur les propriétés microscopiques

#### A.2.1. Evolution des caractéristiques thermiques

Les caractéristiques thermiques des différents échantillons ont été déterminées à l'aide d'analyses DSC. Comme décrit au chapitre III, le polyéthylène est un polymère semi-cristallin. Les lamelles cristallines du polyéthylène sont de tailles très variables, c'est pourquoi la température de fusion obtenue sur un PE ou PRC s'échelonne sur une large gamme de températures.

##### *i. Histoire thermique et évolution de la cristallinité pour un PE non stabilisé*

Comme nous l'avons vu précédemment, la première montée en température traduit l'histoire thermique du matériau. Ainsi, nous présenterons toujours la première montée en température dans le reste de la thèse. **La figure 101** suivante propose quelques exemples de thermogrammes DSC obtenus sur l'échantillon P1 (PE non stabilisé) après différents temps de vieillissement à 70°C et 90°C sous air :

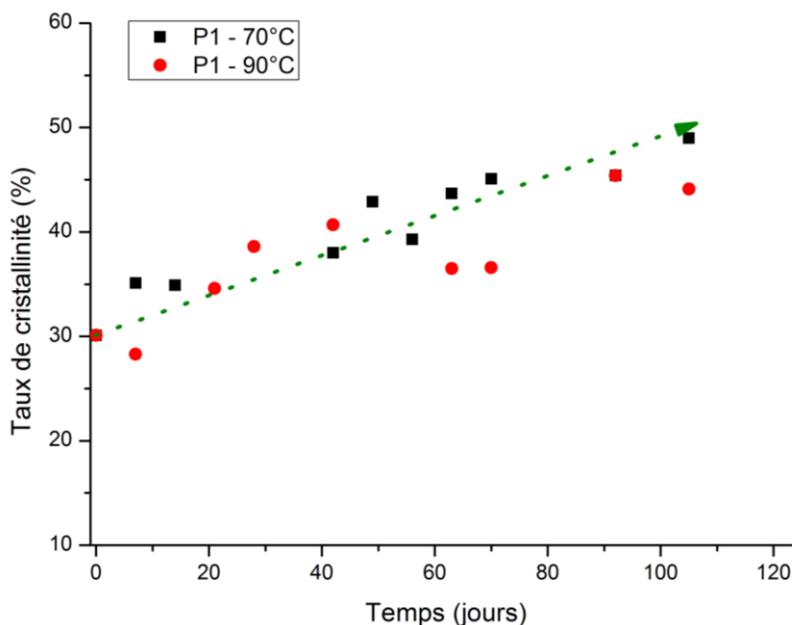


**Figure 101:** Thermogrammes DSC de l'échantillon P1 vieilli a) à 70°C et b) à 90°C pendant différentes durées

Après vieillissement à 90°C, on remarque que la forme des thermogrammes est bien caractéristique d'une exposition prolongée à cette température. La température de fusion augmente et passe de 111°C à 117°C après 2 500 h. Concernant les vieillissements à 70°C, la température de fusion maximale augmente également mais plus lentement, pour passer de 111°C à 113,5°C après 2500 h également.

## Chapitre IV

Ensuite, on remarque que, dans les deux cas, la cristallinité augmente également avec le temps de vieillissement, bien que l'incertitude soit plus élevée sur cette mesure. *La figure 102* suivante représente l'évolution de la cristallinité des échantillons P1 en fonction du temps et de la température de vieillissement dans l'air :

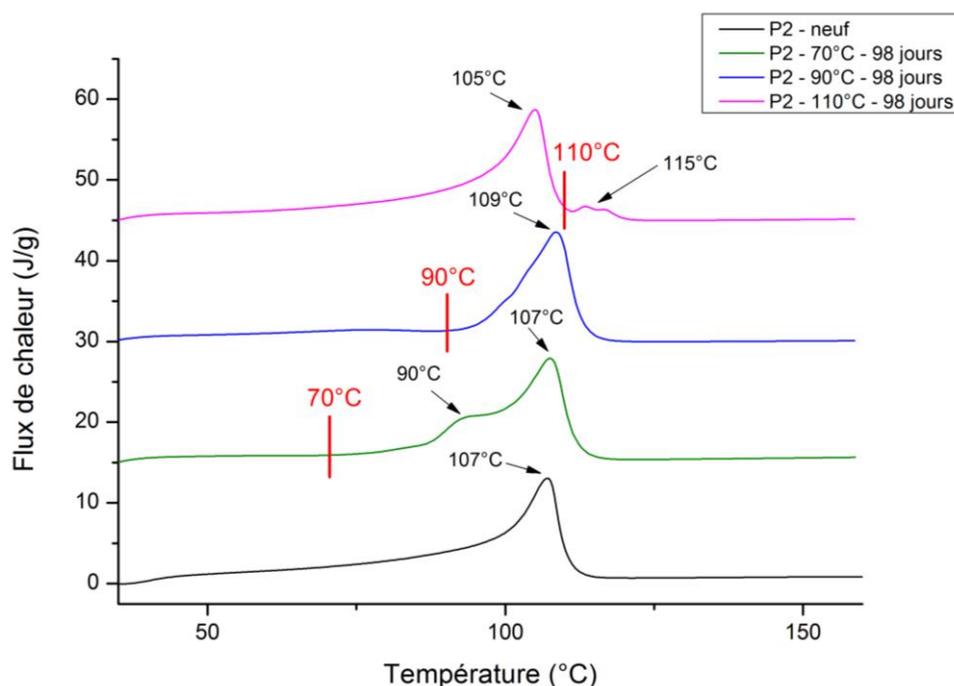


*Figure 102: Evolution du taux de cristallinité de P1 en fonction du temps et de la température de vieillissement dans l'air*

Ainsi, les propriétés thermiques de l'échantillon P1 évoluent en fonction du temps et de la température. Le paragraphe suivant concerne les résultats obtenus en DSC sur les échantillons P2. De la même manière, seules les premières montées en température sont représentées sur les différents thermogrammes DSC.

### ii. Histoire thermique, modification de la distribution des cristallites et évolution de la cristallinité pour un isolant PRC stabilisé

*La figure 103* suivante représente des exemples de thermogrammes DSC obtenus sur des échantillons P2 après vieillissement dans l'air entre 70°C et 110°C (les températures de vieillissement sont indiquées par des lignes verticales rouges). D'une manière générale, trois cas de figure sont observés.



**Figure 103:** Thermogrammes DSC typiques après vieillissement dans l'air à 70°C, 90°C et 110°C (représentées par des barres verticales rouges) d'échantillons P2 après 98 jours. (Représentation de la première montée en température.)

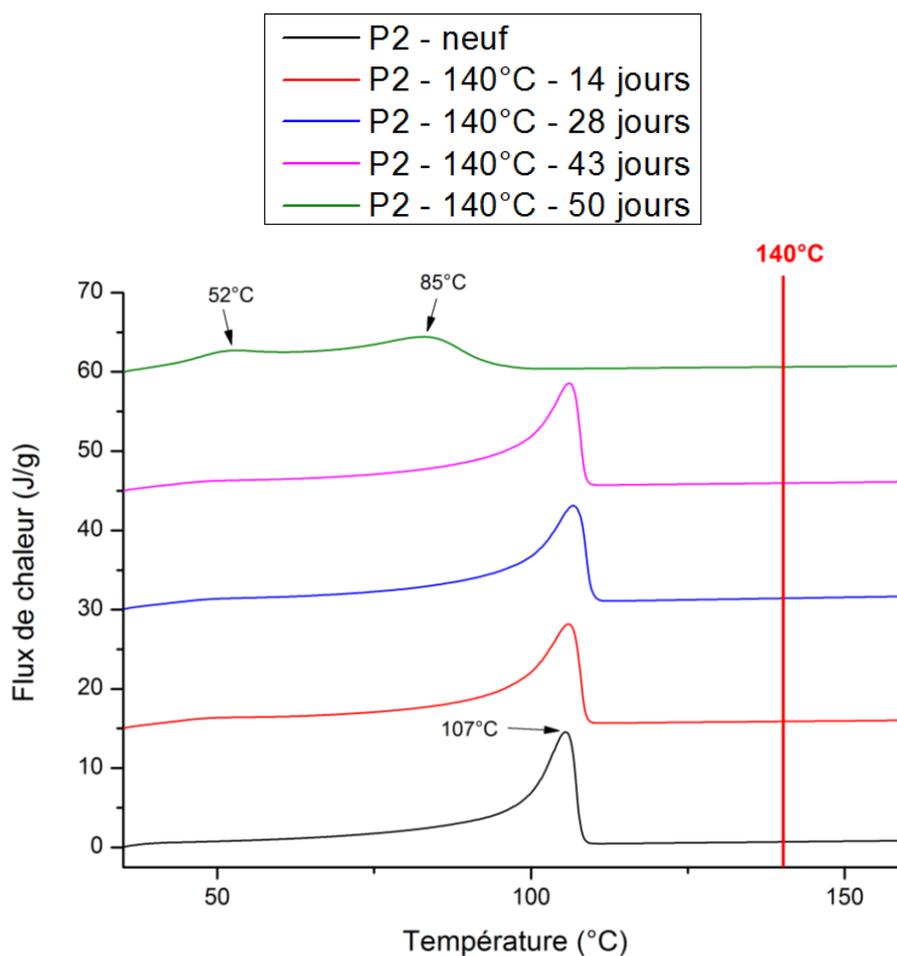
En comparant le thermogramme DSC initial avec ceux obtenus après vieillissement thermique dans l'air, on peut dire que : **après vieillissement à 70°C**, les petites cristallites fondent puis recristallisent pour donner de nouvelles cristallites un peu plus épaisses et donc, un peu plus stables thermiquement. La gamme de fusion diminue et présente toujours une forme à deux composantes entre 85 et 115°C. **Après vieillissement à 90°C**, le phénomène est identique et il se forme également de nouvelles cristallites qui fondent entre 95 et 115°C. Enfin, **après vieillissement à 110°C**, on observe une légère diminution du pic de fusion principal (de 107°C à 105°C) et également la formation de cristallites plus stables thermiquement (température de fusion autour de 115°C).

Concernant l'échantillon P2, les analyses IR ont montré une oxydation très faible de l'échantillon pour des vieillissements à 70°C et 90°C, même après plus de 5 000 h d'exposition. Par ailleurs, l'exploitation des thermogrammes DSC a permis de montrer que, pour ces températures de vieillissement, les températures de fusion et les cristallinités ont très peu évolué au cours du temps. A 110°C, on remarque que la température de fusion ( $T_f$  max) semble avoir diminué légèrement (de 107°C à 105°C). De plus, sur les thermogrammes DSC, on observe l'émergence d'un nouveau pic vers 115°C. Ainsi, l'émergence de ce nouveau pic semble caractéristique d'une température de vieillissement supérieure à la température de fusion de l'échantillon. Concernant la cristallinité de ces échantillons, les valeurs varient assez peu au

## Chapitre IV

cours du vieillissement à toutes ces températures. Des variations de +/- 2% sont observées tout au long des vieillissements.

Des mesures de DSC ont également été réalisées sur des échantillons qui ont subi une contrainte thermique de 140°C. Des exemples de thermogrammes concernant l'échantillon P2 sont représentés sur la *figure 104* suivante :

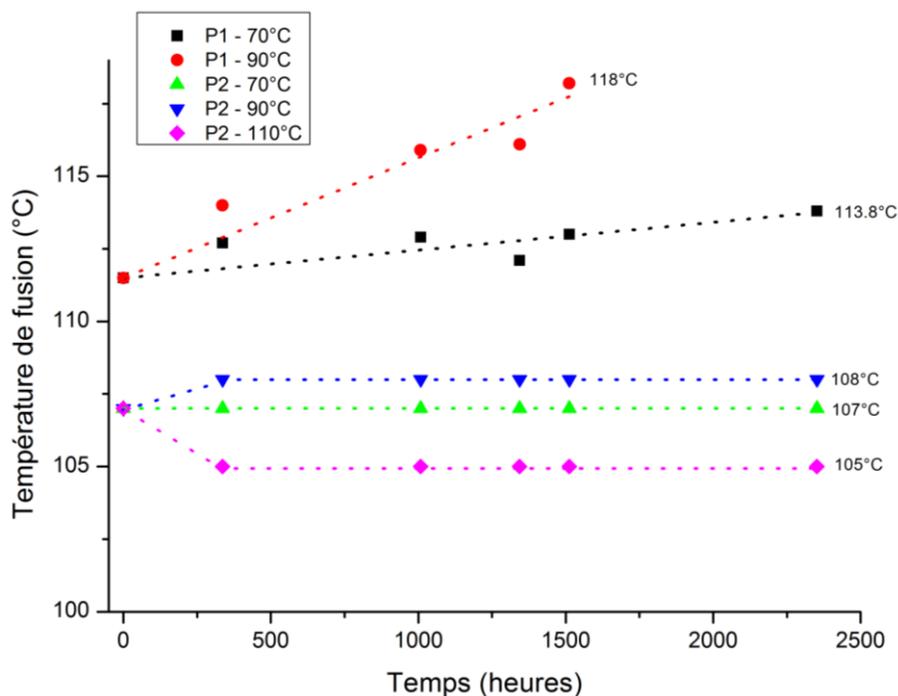


*Figure 104: Thermogrammes DSC après vieillissement dans l'air à 140°C d'échantillons P2. (Représentation de la première montée en température.)*

Concernant **les vieillissements à 140°C**, les thermogrammes avant/après vieillissement sont presque totalement identiques les 40 premiers jours. Le thermogramme réalisé après 50 jours montre une allure totalement différente typique d'une oxydation extrême de l'échantillon, ce qui peut être corrélé avec les résultats IR de *la figure 104* précédente.

### *iii. Bilan et marqueur thermique de surchauffe d'un câble*

La **figure 105** suivante représente un récapitulatif des évolutions des températures de fusion des échantillons P1 et P2 après vieillissement dans l'air entre 70°C et 110°C :

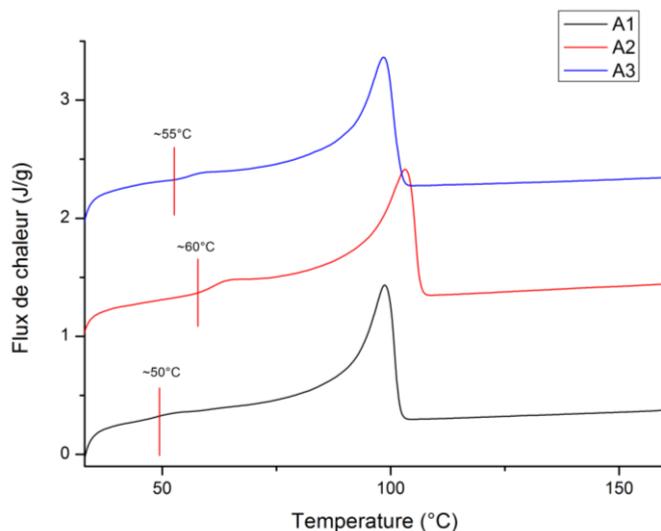


**Figure 105:** Evolution des températures de fusion des échantillons P1 et P2 en fonction du temps et de la température de vieillissement dans l'air

Ainsi, les différences entre les échantillons P1 et P2 sont importantes. Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés thermiques comme la température de fusion et la cristallinité augmentent avec le temps et la température de vieillissement pour l'échantillon P1. Au contraire, pour les échantillons formulés P2, ces mêmes propriétés thermiques ne sont quasiment pas modifiées. En revanche, la distribution des tailles des cristallites montre des changements importants selon la contrainte thermique appliquée. Nous étudierons les causes potentielles de ces modifications dans le paragraphe A.2.2.

Cette étude préliminaire permet d'identifier un premier **marqueur thermique**, simple, compris et qui révèle la température de vieillissement d'un échantillon. Cette température est classiquement appelée « histoire thermique ». En effet, en analysant la forme du thermogramme DSC d'un échantillon, il est possible de remonter à la température de fonctionnement d'un isolant de câble électrique. Cette méthode est d'ailleurs régulièrement utilisée dans l'industrie. La **figure 106** suivante présente un exemple d'analyses DSC réalisées sur des isolants de câbles

prélevés sur le terrain (appelés A9, A19 et A21) après une longue période de fonctionnement (supérieure à 10 ans).



**Figure 106:** Thermogrammes DSC d'échantillons d'isolants récupérés sur des câbles électriques après diverses périodes de fonctionnement. Première montée en température.

Ainsi, ces trois échantillons semblent avoir été exposés de manière prolongée à une température de 55 °C concernant A1, 60 °C concernant A2 et 50 °C concernant A3. En revanche, on notera qu'une exposition à des températures très élevées comme 140 °C efface totalement l'histoire thermique du matériau (voir *figure 104*). Cette méthode ne fonctionne donc que si les températures rencontrées ne sont pas trop importantes.

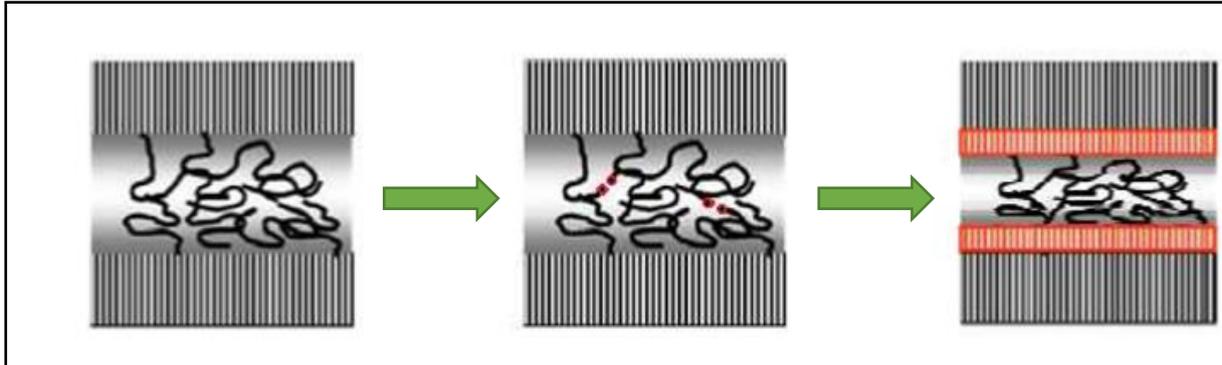
### **A.2.2. Compétition entre chimicristallisation et recuit**

Dans les paragraphes précédents, nous avons identifié un certain nombre de paramètres thermiques qui varient en fonction du temps, de la température de vieillissement et du type d'échantillon (stabilisé ou non). Ainsi, nous avons pu voir que l'évolution de la température de fusion finale, la cristallinité et la distribution des tailles des cristallites indiquent que des processus physiques modifient la morphologie des échantillons. Dans cette partie, nous proposons un certain nombre d'explications pour mieux comprendre ces phénomènes.

## Chapitre IV

### *i. La chimicristallisation*

La chimicristallisation est une conséquence d'un phénomène chimique qui se traduit par une augmentation de la cristallinité d'un polymère et par une augmentation de la taille moyenne des cristallites. Le schéma suivant (*figure 107*) propose un mécanisme pour expliquer l'augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines du PE [229] :



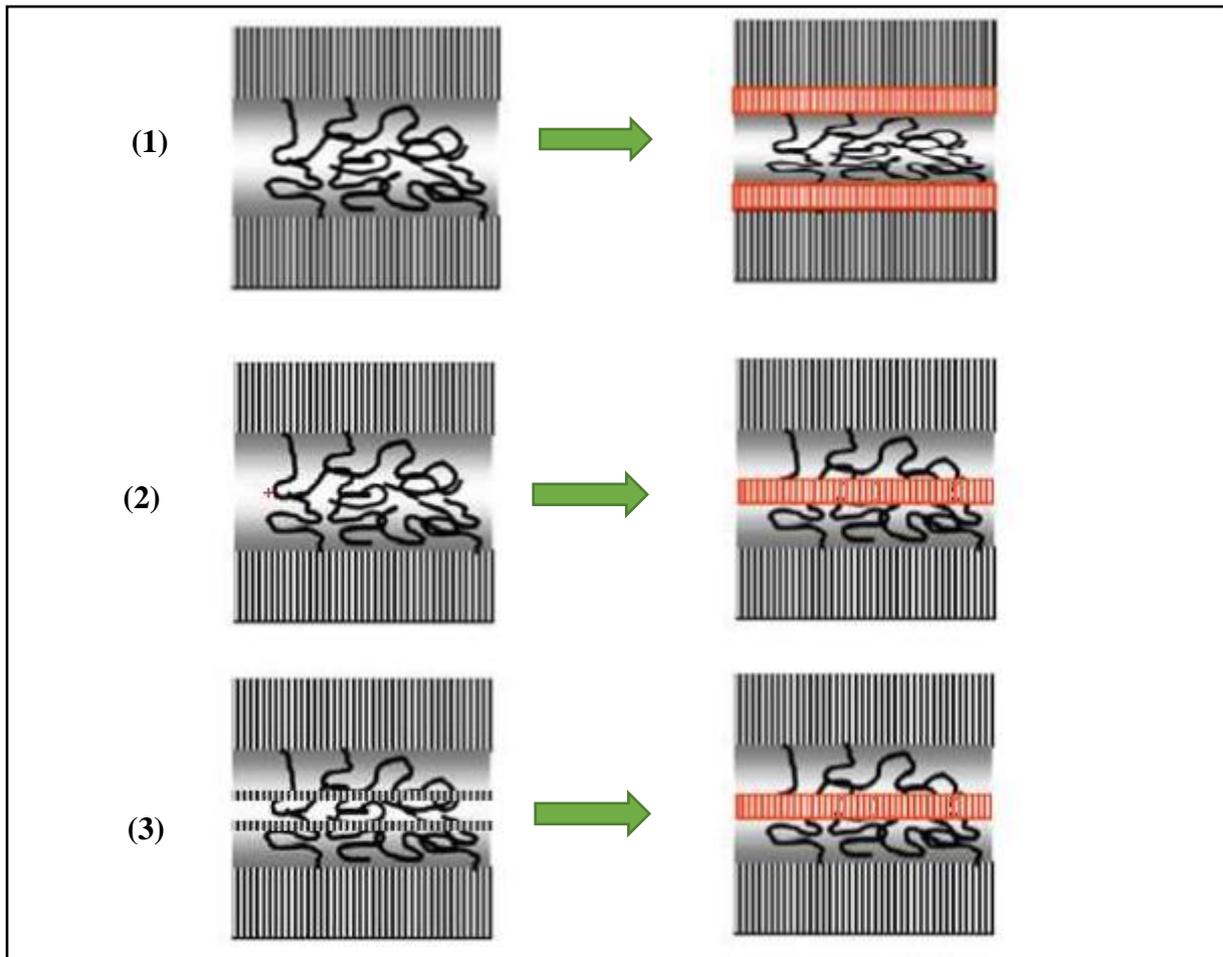
*Figure 107: la chimicristallisation - augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines [229]*

Ainsi, la chimicristallisation a lieu en deux étapes :

- Un phénomène chimique (comme l'oxydation) provoque des coupures de chaîne dans la phase amorphe du polyéthylène. Ces coupures de chaîne donnent naissance à des fragments de chaîne de bas poids moléculaire particulièrement mobiles dans une phase amorphe à l'état caoutchoutique.
- Ces fragments, aidés par une température élevée qui favorise la mobilité moléculaire, migrent dans la phase amorphe pour venir s'agréger à la surface des lamelles cristallines les plus proches, ce qui se traduit par une augmentation de l'épaisseur des cristallites et, plus généralement, par une augmentation du taux de cristallinité du polymère. L'augmentation de l'épaisseur des cristallites provoque également une augmentation de la température de fusion.

### *ii. Le recuit*

Le recuit est un autre phénomène chimique qui a pour conséquence de modifier légèrement la morphologie des polymères au cours du vieillissement. Le schéma suivant (*figure 108*) propose les trois mécanismes principaux du recuit :



**Figure 108:** le recuit - augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines ou formation de nouvelles lamelles [229]

Ainsi, le recuit peut avoir lieu selon trois mécanismes différents :

- **(1)** Les températures élevées de vieillissement favorisent la mobilité moléculaire dans la phase amorphe. Cette mobilité entraîne une diffusion des macromolécules dans la phase amorphe et un réarrangement à la surface des lamelles cristallines : ces macromolécules cristallisent et augmentent la taille des lamelles cristallines et donc, le taux de cristallinité et la température de fusion.
- **(2)** Formation de nouvelles lamelles cristallines directement dans la phase amorphe. Un point de germination (inclusions, défauts...) associé à une mobilité moléculaire suffisante, favoriserait la création de nouvelles lamelles cristallines, plus fines, ce qui se traduirait également par une augmentation de la cristallinité globale mais pas forcément une augmentation de la température de fusion. En réalité, il y a probablement la formation d'un pic secondaire en dessous du pic de fusion principal.
- **(3)** Si la température de vieillissement est supérieure à la température de fusion des plus petites lamelles cristallines, celles-ci peuvent fusionner entre elles pour donner naissance

à une nouvelle lamelle, plus épaisse et donc plus stable thermiquement. Ce phénomène (de « cannibalisation ») n'entraînerait donc pas nécessairement une augmentation du taux de cristallinité mais modifierait significativement la distribution des tailles des cristallites en faisant disparaître les plus petites d'entre elles.

### *iii. Corrélation avec les thermogrammes DSC des échantillons P1*

Les phénomènes de chimicristallisation et de recuit peuvent expliquer les résultats de DSC obtenus pour les échantillons de P1. En effet, nous avons vu précédemment que les vieillissements thermiques à 70°C et 90°C provoquaient une augmentation simultanée de la température de fusion et une augmentation régulière de la cristallinité de ces échantillons. Au début du vieillissement, l'augmentation de la cristallinité peut être expliquée par un recuit des échantillons, soit par réarrangement de la phase amorphe (*figure 108, étape (1)*), soit par la formation de nouvelles lamelles cristallines dans la phase amorphe entre deux lamelles cristallines primaires (*figure 108, étape (2)*).

Ensuite, la chimicristallisation est le phénomène prédominant le plus probable après quelques jours de vieillissement. En effet, les analyses IRTF ont montré une oxydation rapide et importante de ces échantillons à ces deux températures de vieillissement. L'oxydation provoque des coupures de chaîne statistiques, ce qui se traduit en général par une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère [77, 2]. Ensuite, un phénomène de chimicristallisation peut se produire avec migration des fragments de chaîne dans la phase amorphe vers les zones cristallines, ce qui augmente le taux de cristallinité et la taille des lamelles cristallines. L'augmentation de la taille moyenne des cristallites explique une augmentation de la température de fusion. Cette augmentation est plus importante et rapide à 90°C car cette température plus élevée (par rapport à 70°C), favorise la mobilité moléculaire et donc, la chimicristallisation.

### *iv. Corrélation avec les thermogrammes DSC des échantillons P2*

Dans le cas des vieillissements thermiques des échantillons P2 à 70°C et 90°C, on remarque que la cristallinité globale des échantillons varie peu au cours du vieillissement. En revanche, la distribution des tailles des cristallites est fortement influencée par la température de vieillissement. Les analyses IRTF précédentes ont montré une très faible oxydation des échantillons, même après des temps d'exposition longs (plus de 5 000 h). Ainsi, la chimicristallisation est peu probable. Ensuite, les taux de cristallinité ne varient quasiment pas. Les mécanismes de recuit (1) et (2) ne semblent donc pas majoritaires. Pour expliquer ces

variations de tailles de cristallites, le mécanisme (3) du recuit, qui consiste à fusionner les cristallites les plus petites en cristallites plus épaisses et donc, plus stables thermiquement, semble plus probable.

Concernant les vieillissements à 110°C, c'est-à-dire au-dessus de la température de fusion du PRC, les explications sont plus délicates. Dans ce cas, le taux de cristallinité ne semble pas avoir varié de manière significative au cours du temps. Les échantillons ont subi un recuit avec la formation de (nouvelles ?) lamelles cristallines plus épaisses. A l'issue du vieillissement, certaines cristallites possèdent des températures de fusion vers 115°C, un phénomène qui n'est pas facile à expliquer à ce stade.

### **A.2.3. Identification des marqueurs thermiques**

L'analyse des thermogrammes DSC obtenus pour les échantillons P1 et P2 permet d'identifier un certain nombre de marqueurs thermiques :

- **Marqueur thermique 1** : l'histoire thermique d'un échantillon peut être déterminée grâce à l'analyse de la distribution des tailles des cristallites. Il est ainsi possible de déterminer avec précision la température maximale qu'a pu subir un isolant lors du fonctionnement du câble.
- **Marqueur thermique 2** : les résultats obtenus sur les échantillons les plus dégradés (P1) ont permis de montrer que l'oxydation importante du matériau entraîne une augmentation de la température de fusion ainsi qu'une augmentation importante du taux de cristallinité (+ 11% après quelques jours). Ces deux marqueurs peuvent être utilisés pour indiquer une forte dégradation.
- **Marqueur thermique 3** : l'apparition d'un pic de fusion supplémentaire au-dessus de la température de fusion classique du PRC indique que l'isolant a été soumis à une température élevée (supérieure à la température de fusion) pendant une durée prolongée. Ce marqueur peut être utilisé pour identifier des zones sur le réseau électrique qui sont confrontées à des échauffements importants.

Finalement, les deux premières parties ont permis d'identifier des **marqueurs chimiques** et **thermiques** qui permettent d'évaluer l'état de dégradation d'un isolant. Le paragraphe suivant propose une étude supplémentaire sur les conséquences de ces vieillissements sur les propriétés mécaniques des isolants.

### A.3. Conséquences sur la résistance mécanique du matériau

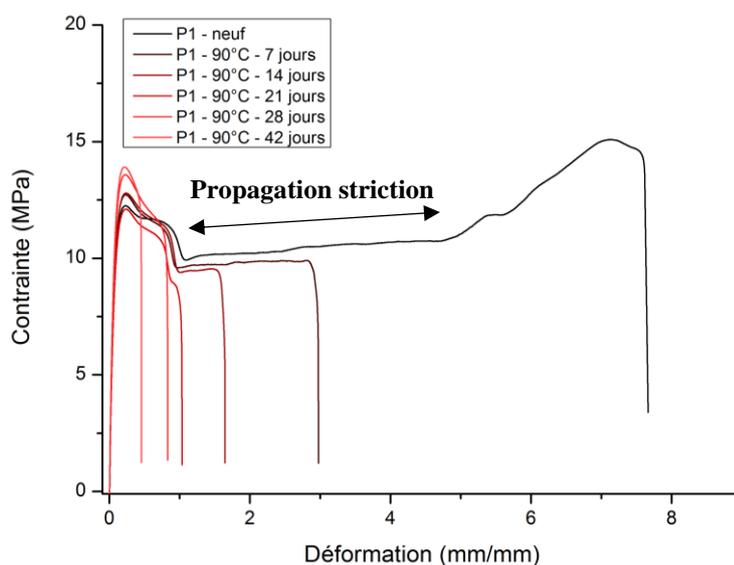
Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'évolution des propriétés macroscopiques exclusivement mécaniques (élongation et contrainte à rupture) au cours du vieillissement thermique des échantillons P1 et P2, respectivement PE pur non formulé et PE réticulé formulé avec des antioxydants.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre III, le polyéthylène est un thermoplastique semi-cristallin. La réticulation transforme le polyéthylène en un élastomère, ce qui a pour conséquence d'augmenter significativement la tenue thermique du matériau. Dans l'étude proposée ci-dessous, une comparaison est faite entre l'évolution des propriétés mécaniques du PE pur et du PRC formulé, grâce notamment à des essais de traction.

#### A.3.1. Evolution des propriétés mécaniques du PE pur

##### *i. Traction uniaxiale sur l'échantillon P1*

Des tractions uniaxiales ont été réalisées sur des éprouvettes haltères directement découpées dans les plaques P1. Les résultats présentés sont une moyenne réalisée sur au moins 3 échantillons. **La figure 109** suivante présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'échantillon P1 vieilli dans l'air à 90°C :



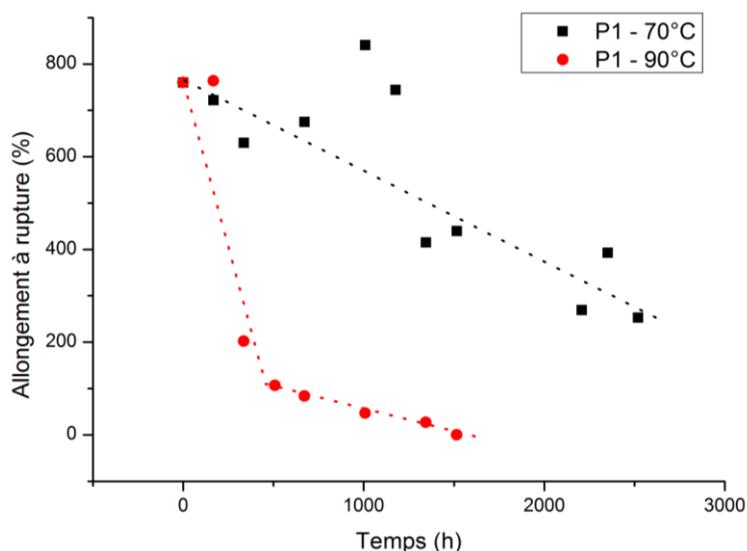
**Figure 109:** Courbe de traction de l'échantillon P1 vieilli dans l'air à 90°C

Ici, on constate que les propriétés mécaniques (allongement à rupture en particulier) de l'échantillon diminuent de manière prononcée au cours du temps. Le plateau traduisant la propagation de la striction diminue en fonction du temps jusqu'à disparaître après une vingtaine

## Chapitre IV

de jours. Le matériau, en plus d'avoir jauni comme nous l'avons vu précédemment, est devenu très fragile et cassant. Ce résultat peut être corrélé avec les analyses précédentes : l'oxydation très importante de P1 à 90°C entraîne des coupures de chaîne. Il en résulte l'apparition de nombreuses chaînes beaucoup plus courtes, particulièrement mobiles, qui cristallisent et augmentent alors le taux de cristallinité du PE. Cette augmentation de la cristallinité, associée à une forte diminution de la masse moléculaire moyenne, provoque une fragilisation du polymère.

Concernant les vieillissements à 70°C, la dégradation est moins rapide mais finit par atteindre le même degré de dégradation. *La figure 110* suivante représente les évolutions de la déformation à rupture en fonction du temps pour les échantillons P1 vieillis dans l'air à 70°C et 90°C :

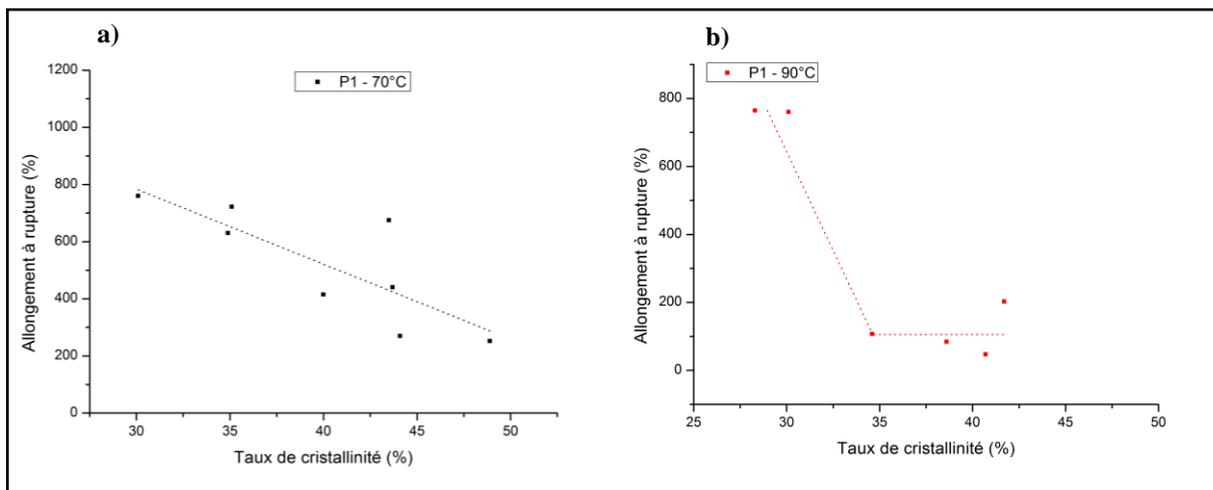


*Figure 110: Evolution de l'allongement à la rupture de l'échantillon P1 en fonction du temps et de la température de vieillissement dans l'air*

Malgré l'incertitude relativement importante sur cette mesure ( $\pm 60\%$ ), on constate bien une dégradation importante des propriétés mécaniques pour les deux températures de vieillissement. Des corrélations ont également pu être établies entre les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques, ceci est l'objet des deux prochains paragraphes.

### *ii. Corrélation entre taux de cristallinité et allongement à rupture*

La *figure 111* suivante représente les évolutions de l'allongement à rupture en fonction du taux de cristallinité pour l'échantillon P1 vieilli dans l'air à 70°C et 90°C :

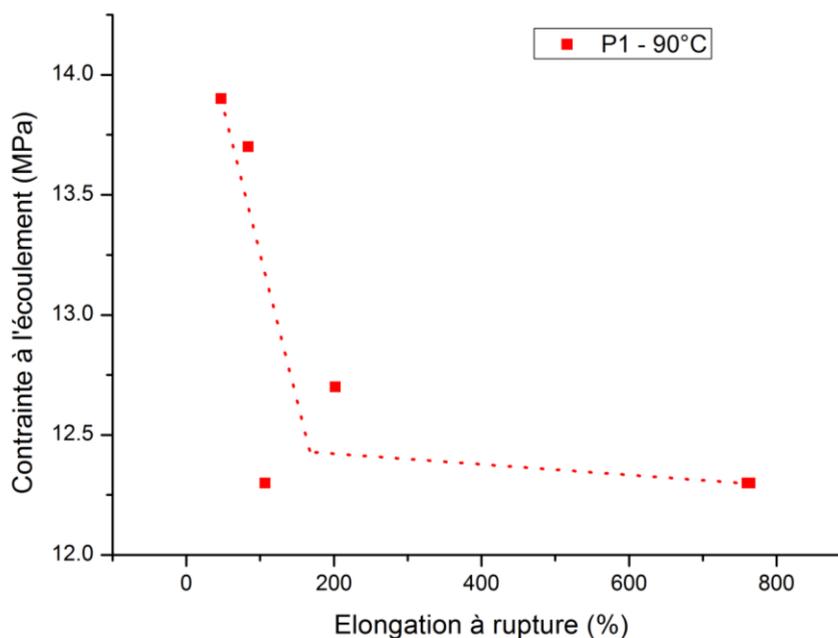


**Figure 111:** Evolution de la cristallinité en fonction de l'allongement à rupture de l'échantillon P1 vieilli dans l'air a) à 70°C et b) à 90°C

Le vieillissement à 90°C est tellement rapide qu'il n'y a pas assez de points pour conclure. En revanche, si on compare les résultats obtenus sur l'échantillon P1 vieilli à 70°C et à 90°C, on constate qu'ils sont compatibles avec une dépendance linéaire de l'allongement à rupture avec le taux de cristallinité telle que décrite dans les travaux de Khelidj et al [227] et Mkacher et al [2].

### iii. Corrélation entre allongement à rupture et contrainte à rupture

La figure 112 suivante représente l'évolution de la contrainte à rupture en fonction de l'allongement à rupture pour l'échantillon P1 vieilli dans l'air à 90°C :



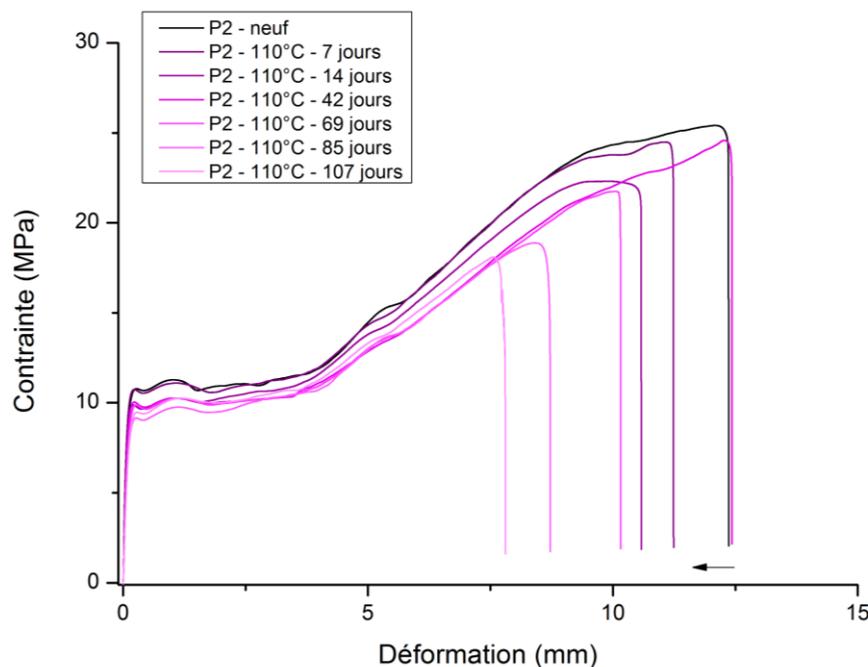
**Figure 112:** Evolution de la contrainte à rupture en fonction de l'allongement à rupture pour l'échantillon P1 vieilli à 90°C dans l'air

Ainsi, on constate qu'il y a une relation linéaire à double pente entre les deux propriétés, ce qui permet de confirmer un ensemble de résultats : l'oxydation importante du matériau entraîne des coupures de chaîne, diminue la masse moléculaire moyenne et provoque une augmentation importante de la cristallinité. Cette modification de la morphologie entraîne à son tour une forte diminution de l'allongement à rupture, provoque la fragilisation du matériau qui est corrélée par une disparition du plateau plastique et une augmentation significative de la contrainte à rupture. Plus la température de vieillissement est importante, plus ces phénomènes sont rapides et importants.

### A.3.2. Evolution des propriétés mécaniques du PRC formulé

#### *i. Traction uniaxiale sur l'échantillon P2*

La réticulation provoque logiquement une augmentation significative de l'allongement et de la contrainte à rupture par rapport à l'échantillon P1. Ainsi, ces deux propriétés augmentent d'environ 60% pour atteindre un allongement initial proche de 1200% et une contrainte à rupture de 25 MPa. Des exemples de courbes de traction obtenues pour l'échantillon P2 vieilli dans l'air à 110°C sont représentés sur *la figure 113* suivante :



**Figure 113:** Courbes de traction de l'échantillon P2 vieilli dans l'air à 110°C

## Chapitre IV

Pour toutes les conditions de vieillissements, les échantillons P2 possèdent toujours leurs propriétés élastique et plastique après plus de 2 500 h, ce qui n'était pas le cas des échantillons P1 (voir figures 109 et 110). Ceci prouve que les antioxydants présents dans la formulation jouent bien leur rôle. En revanche, nous avons noté de sérieuses variations de l'allongement à rupture selon la température de vieillissement étudiée.

La figure 114 suivante présente les évolutions des allongements à rupture en fonction du temps ainsi que les thermogrammes associés pour les échantillons P2 vieillis sous air à 70°C, 90°C et 110°C :

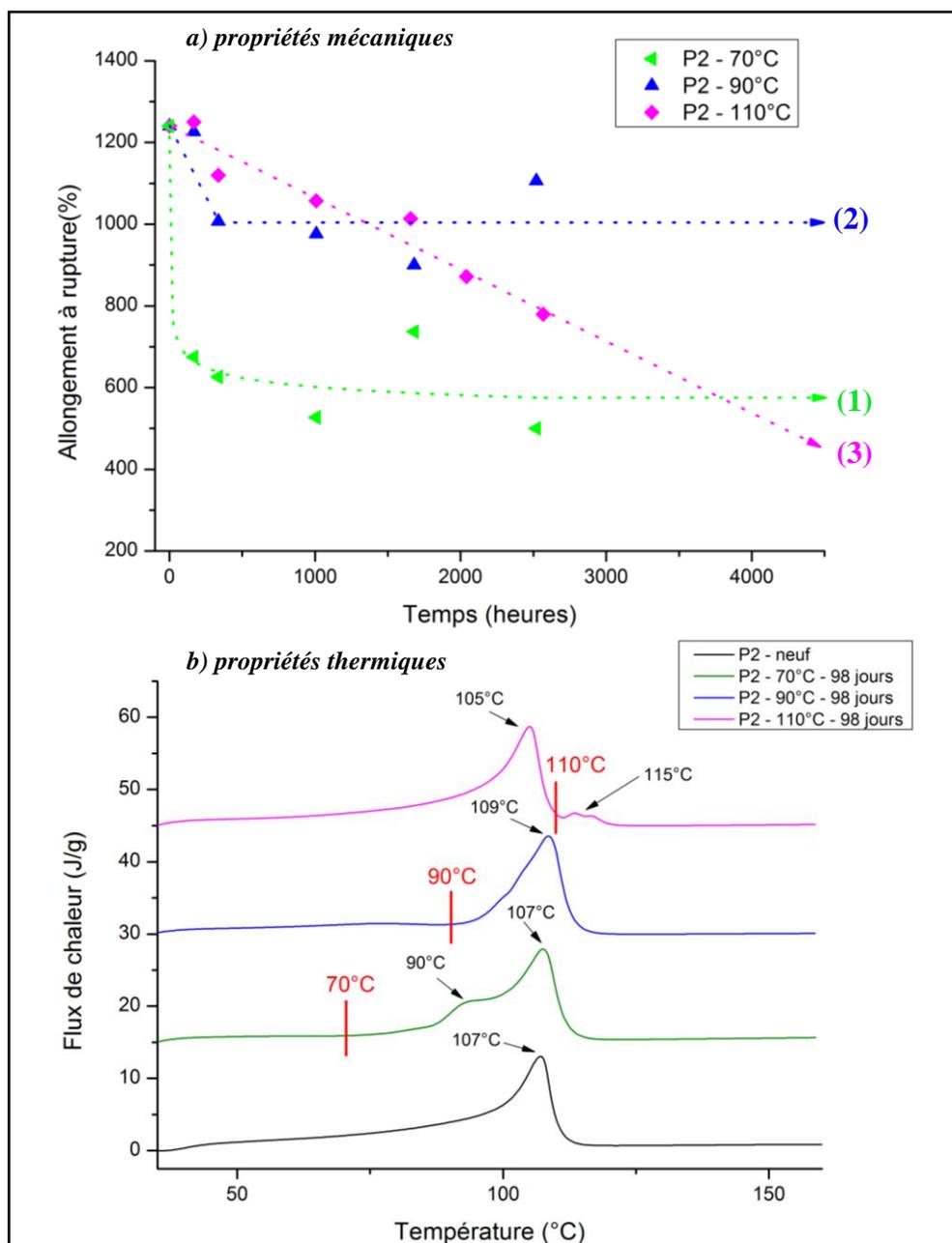


Figure 114: a) Evolution de l'élongation en fonction du temps et b) thermogrammes des échantillons P2 vieillis à 70°C, 90°C et 110°C

### ii. Corrélation entre allongement à rupture et propriétés à l'échelle microscopique

**Concernant les vieillissements à 110°C**, on observe une diminution progressive de la l'allongement à rupture (et de la contrainte à rupture) au cours du temps. Contrairement aux deux autres vieillissements, les analyses IR ont montré une oxydation progressive des échantillons P2 au cours des vieillissements à 110°C (*voir figure 95*). La température de vieillissement étant supérieure à la température de fusion (107°C), les mesures DSC n'ont pas montré de recuit de l'échantillon ; il semblerait donc que la diminution de l'allongement à rupture soit une conséquence de la dégradation du PRC au cours du vieillissement.

**Concernant les vieillissements à 90°C**, on constate que les propriétés mécaniques diminuent également au début du vieillissement (*voir courbe 2 en figure 114a*) puis restent stables pendant des durées d'expositions importantes (> 2 500 h). Les analyses DSC avaient montré un léger phénomène de recuit de l'échantillon et pas/peu d'oxydation (*voir figures 114b et 93*). L'impact d'une exposition à 90°C sur la distribution de taille des cristallites peut donc être à l'origine de la légère chute initiale des propriétés mécaniques. La durée du vieillissement n'ayant ensuite pas d'impact significatif sur l'allure de la courbe de DSC, les propriétés mécaniques de l'échantillon P2 restent ensuite stables.

**Concernant les vieillissements à 70°C**, on constate que l'allongement à rupture diminue d'environ 50% (de 1240% à environ 600%) dès le début de la mise sous contrainte thermique. Ensuite, cette propriété reste stable pendant le reste de l'exposition à cette température. Ce résultat est particulièrement surprenant puisque les vieillissements à 70°C, qui constituent en la contrainte la moins élevée, montrent une dégradation importante des propriétés d'allongement à rupture dès les premiers jours. Concernant ces échantillons, les analyses DSC (*voir figure 114b*) et IR (*voir figure 93*) montrent un important phénomène de recuit mais pas d'oxydation. Il semblerait donc que la diminution initiale de l'allongement à rupture soit une conséquence du recuit et du changement important de la distribution de taille des cristallites. En effet, sur les thermogrammes DSC (*courbe verte*), deux populations bien distinctes de cristallites sont clairement identifiées, ce qui n'est pas le cas pour les recuits à 90°C et 110°C (*courbes rose et bleue*).

### **A.3.3. Identification des marqueurs mécaniques**

Les résultats obtenus sur l'évolution des propriétés mécaniques permettent d'identifier un certain nombre de **marqueurs mécaniques** :

- **Marqueur mécanique 1** : la disparition du plateau plastique, associée à une forte diminution de l'allongement à rupture et une augmentation de la contrainte à rupture, indique une fragilisation très importante de l'isolant. Celui-ci ne peut plus du tout assurer sa fonction puisqu'il est devenu beaucoup trop cassant.
- **Marqueur mécanique 2** : une diminution régulière et continue de l'allongement à rupture indique que l'isolant a subi une exposition à une température trop élevée entraînant sa dégradation.
- **Marqueur mécanique 3** : une valeur d'allongement à la rupture diminuée par rapport à l'état initial mais restant à des valeurs raisonnables et stables n'est pas forcément synonyme de dégradation du matériau, mais peut être lié à un changement de la distribution de taille des cristallites suite à une exposition à une température inférieure à la température de fusion du PRC.

## Chapitre IV

---

### Conclusion de la partie A

L'objectif de ce sous-chapitre était d'identifier et de comprendre les mécanismes de dégradation d'un isolant sans additifs et d'un isolant formulé. Les différents vieillissements et les caractérisations qui ont suivies ont permis de montrer l'importance significative des antioxydants pour freiner la dégradation thermique de l'isolant. Avec ces additifs, la thermo-oxydation du polymère est quasi inexistante (sur la durée d'exposition explorée) pour des contraintes thermiques classiquement atteintes par un câble en service. En revanche, une contrainte thermique supérieure à 110°C entraîne bien la formation de fonctions carbonyles. Ceci montre que les antioxydants sont bien adaptés aux températures de service (70°C et 90°C) et nettement moins efficaces pour des températures plus importantes (en particulier au-dessus de la température de fusion de l'isolant). Cependant, on remarque que même après plus de 2 500 h de vieillissement à 110°C, les propriétés thermiques et mécaniques ne sont que légèrement impactées. En effet, ces dernières diminuent mais restent du même ordre de grandeur que celles obtenues pour un PE non réticulé à l'état initial.

Ensuite, les études précédentes ont permis d'identifier un certain nombre de marqueurs de vieillissement que nous avons appelés **visuel**, **chimique**, **thermique** et **mécanique**. Ces marqueurs peuvent être utilisés comme outils pour évaluer soit l'état de dégradation, soit l'historique thermique d'un isolant constitutif d'un câble électrique.

En revanche, ces études et vieillissements ont été menés sur des échantillons d'isolants seuls : soit sur des morceaux d'isolants découpés directement dans des câbles industriels, soit sur des échantillons modèles mis en œuvre sous forme de plaques. Dans la réalité, ce n'est pas uniquement l'isolant qui vieillit au cours du fonctionnement du câble mais bien l'ensemble de la structure. Pour s'approcher au maximum des conditions réelles de vieillissement, des isolants ont donc été mis en vieillissement avec leur environnement au sein d'un câble électrique, i.e. avec les couches semi-conductrices qui enveloppent l'isolant d'un câble réel. Ceci fait l'objet de la prochaine partie.

### **B. Vieillissement thermique des échantillons d'isolants PRC en présence des semi-conducteurs**

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre « Matériaux et Méthodes », des échantillons ont été vieillis thermiquement en présence des couches semi-conductrices environnantes. Un échantillonnage régulier couplé avec différentes techniques de caractérisation a permis alors de mettre en évidence un phénomène physique très important pouvant avoir un impact non négligeable sur la durée de vie des isolants : la diffusion d'espèces chimiques provenant des semi-conducteurs vers l'intérieur de l'isolant.

La partie suivante propose d'étudier ce phénomène en trois sous parties différentes : une première partie sera consacrée à l'identification des espèces chimiques migrantes ainsi que des différents paramètres qui pilotent cette migration. Ensuite, une deuxième partie portera sur la compréhension du mécanisme de diffusion. Enfin, une troisième partie s'intéressera aux conséquences de ce phénomène sur les propriétés chimiques et thermiques de l'isolant.

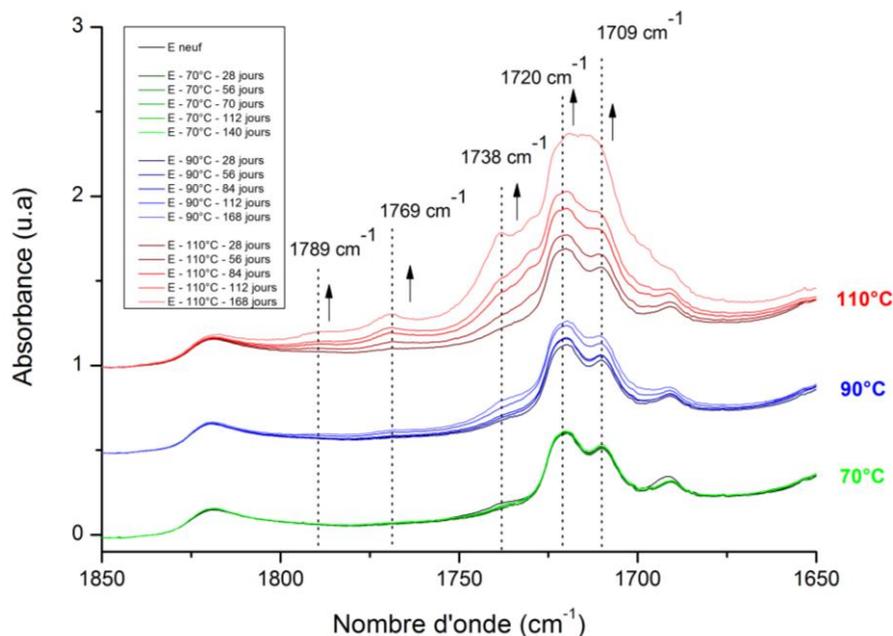
#### **B.1. Mise en évidence d'un vieillissement physique par migration**

##### **B.1.1. Influence de la nature des semi-conducteurs**

Comme décrit dans le chapitre III, les isolants étudiés sont tous en PRC. En revanche, il existe des différences importantes sur la nature et la formulation des différentes couches semi-conductrices entre différents câbliers. Ainsi, pour mieux comprendre les différents cas de figure qu'il est possible de rencontrer, tous les échantillons à notre disposition ont été étudiés. Au final il sera possible de comprendre l'influence de la nature des semi-conducteurs sur la tenue thermique des isolants.

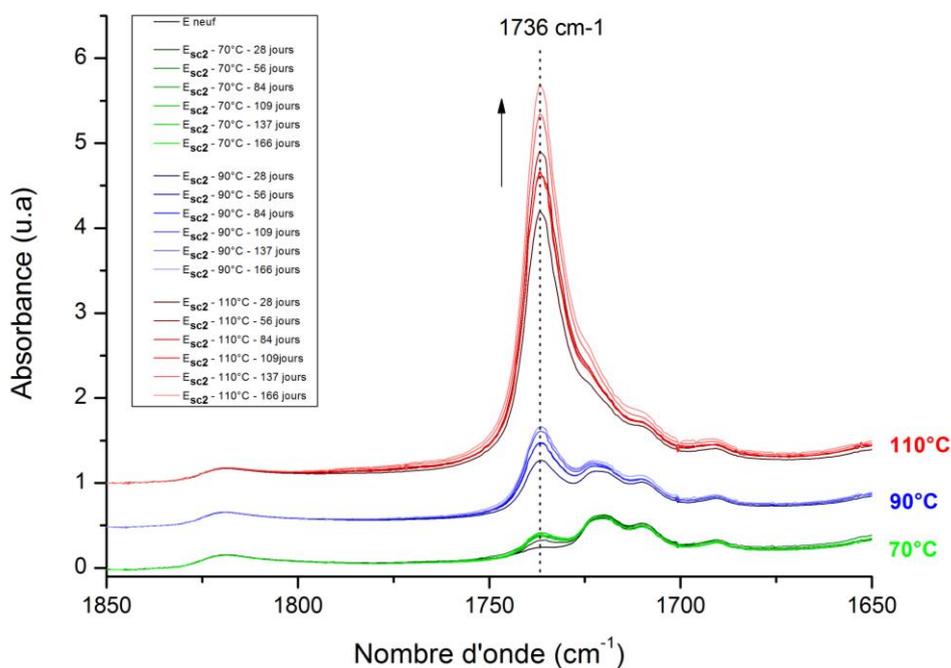
###### *i. Comparaison isolant seul (X) et un isolant avec semi-conducteurs ( $X_{sc2}$ )*

Comme pour l'étude précédente, le suivi de la dégradation thermique des différents échantillons a été réalisée par analyse infrarouge de la partie PRC des échantillons. Très rapidement, les spectres IR réalisés en transmission sur les isolants seuls et les isolants en présence des semi-conducteurs ont montré des différences très importantes. *La figure 115* suivante présente le spectre IR de l'isolant E, après une centaine de jours de vieillissement entre 70°C et 110°C :



**Figure 115:** Spectres IR en transmission entre 1850 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons E vieillis à 70°C, 90°C et 110°C

Ensuite, *la figure 116* suivante présente le spectre IR de l'isolant  $E_{sc2}$ , après avoir subi les mêmes contraintes thermiques pendant des temps de vieillissement similaires :



**Figure 116:** Spectres IR en transmission entre 1850 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons  $E_{sc2}$  vieillis à 70°C, 90°C et 110°C

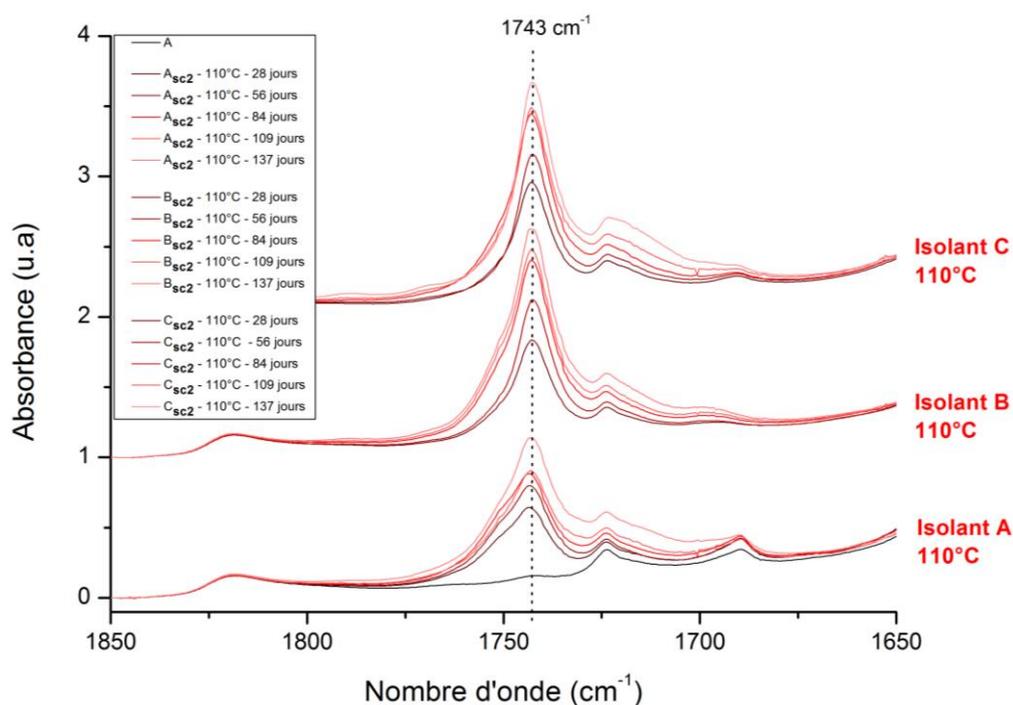
Lorsque l'on compare les deux figures, les différences observées dans la zone des fonctions carbonyles sont importantes :

→ Tout d'abord, *la figure 115* montre la thermo-oxydation classique de l'isolant, comme

## Chapitre IV

décrit au paragraphe précédent : très peu d'apparition de fonctions carbonyles pour des températures de vieillissement inférieures à la température de fusion (70°C et 90°C) ; apparition de toutes les fonctions carbonyles précédemment identifiées (cétones, esters, acides carboxyliques, lactones, anhydrides...) lorsque la température de vieillissement est supérieure à la température de fusion (105°C). Ce cas de figure est observé pour l'ensemble des isolants en PRC (A, B, C et E).

- Ensuite, **la figure 116** montre l'émergence d'un pic supplémentaire centré sur 1736 cm<sup>-1</sup> concernant l'échantillon E<sub>sc2</sub>. L'intensité de ce pic augmente avec le temps de vieillissement et dépend fortement de la température (particulièrement intense à 110°C). De plus, ce pic apparaît très rapidement, dès les premiers jours de vieillissement. Il est donc impossible qu'il soit assimilé à un phénomène d'oxydation.
- Enfin, comme le montre **la figure 117** suivante, la nature des semi-conducteurs semble également jouer un rôle important. Les analyses IR réalisées sur les échantillons A<sub>sc2</sub>, B<sub>sc2</sub> et C<sub>sc2</sub> montrent également l'émergence d'un pic supplémentaire, mais qui est cette fois ci centré sur 1743 cm<sup>-1</sup>.



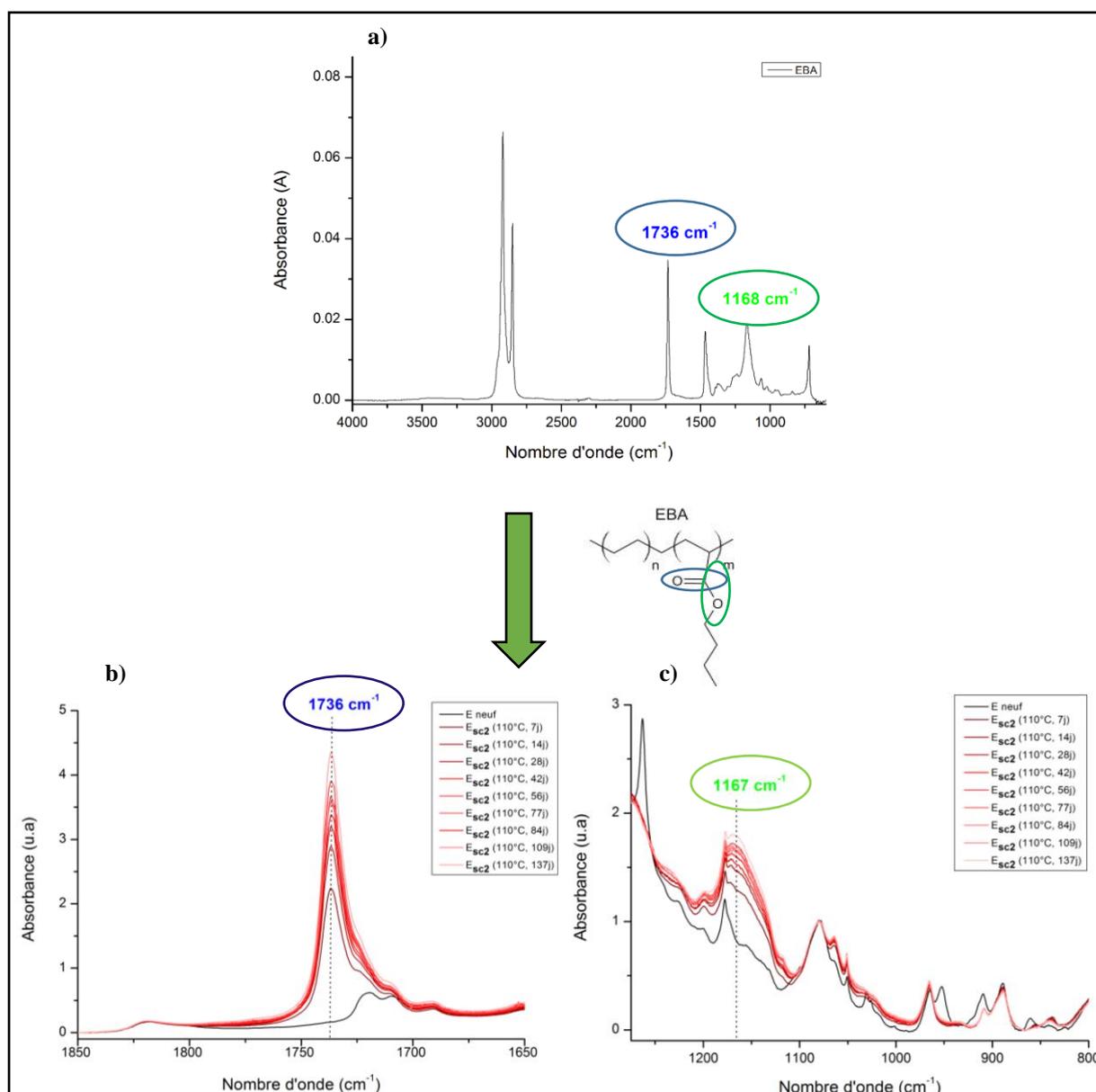
**Figure 117: Spectres IR en transmission entre 1850 et 1650 cm<sup>-1</sup> des échantillons Asc2, Bsc2 et Csc2 vieillis à 110°C**

Les caractérisations initiales ont montré que les semi-conducteurs des câbles A, B et C sont en EVA alors que les semi-conducteurs du câble E sont en EBA. La nature des semi-conducteurs semble donc jouer un rôle important sur la localisation du pic supplémentaire dans la région des carbonyles sur les spectres IR en transmission.

## Chapitre IV

### ii. Cas des câbles avec des semi-conducteurs en EBA

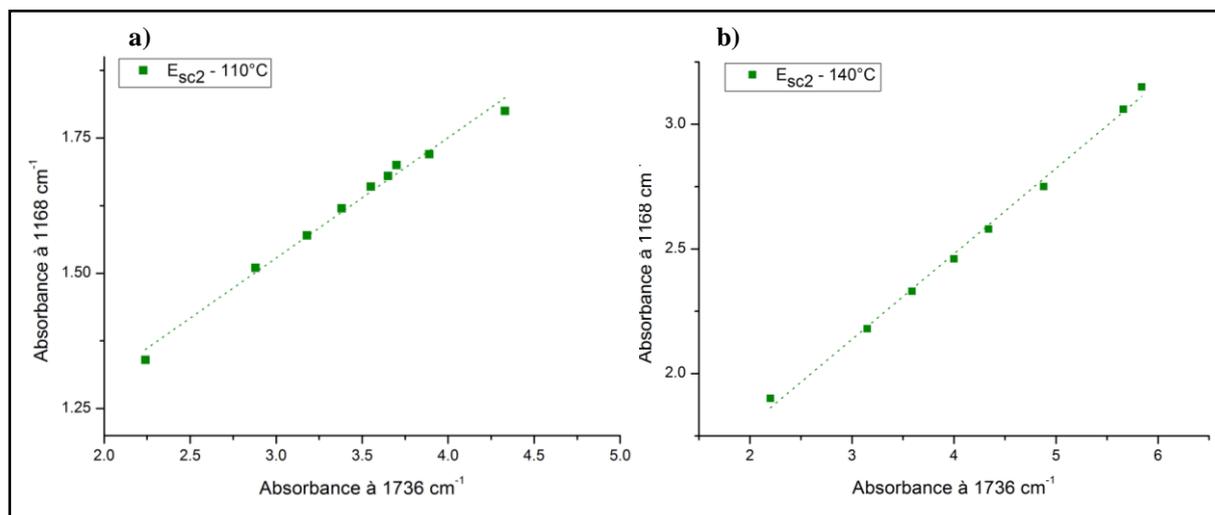
Dans le chapitre I, nous avons vu que les semi-conducteurs sont également réticulés au DCP directement pendant l'étape de triple extrusion, pendant la fabrication des câbles. Cependant, comme c'est également le cas des isolants en PRC, les semi-conducteurs conservent 15 à 25% de matières extractibles, c'est-à-dire non réticulées. Ainsi, les semi-conducteurs contiennent des chaînes de bas poids moléculaires d'EBA. Nous avons fait une première hypothèse qui consiste à dire que ces courtes chaînes sont susceptibles de diffuser à travers le PRC lors du vieillissement thermique. Pour confirmer cette hypothèse, **la figure 118** suivante montre une comparaison des spectres IR réalisés sur les semi-conducteurs en EBA du câble et les spectres IR réalisés sur les échantillons  $E_{sc2}$  vieillis à 110°C pendant des temps différents :



**Figure 118:** Comparaison des spectres IR de a) l'EBA et de l'échantillon  $E_{sc2}$  vieilli à 110°C  
b) zoom de la zone de 1650 à 1850  $cm^{-1}$  c) zoom de la zone de 800 à 1300  $cm^{-1}$

## Chapitre IV

Lorsque l'on compare les spectres IR obtenus sur les semi-conducteurs E et ceux obtenus sur les échantillons  $E_{sc2}$  vieillies à 110°C, on constate que les deux pics IR caractéristiques de l'EBA, c'est à dire centrés à 1736 (C=O) et à 1168  $cm^{-1}$  (C-O), se retrouvent sur les spectres IR des isolants vieillies  $E_{sc2}$ . De plus, **la figure 119** suivante présente l'évolution de l'absorbance du pic à 1168  $cm^{-1}$  en fonction de celle du pic à 1736  $cm^{-1}$  pour des échantillons  $E_{sc2}$  vieillies à 110°C et 140°C :

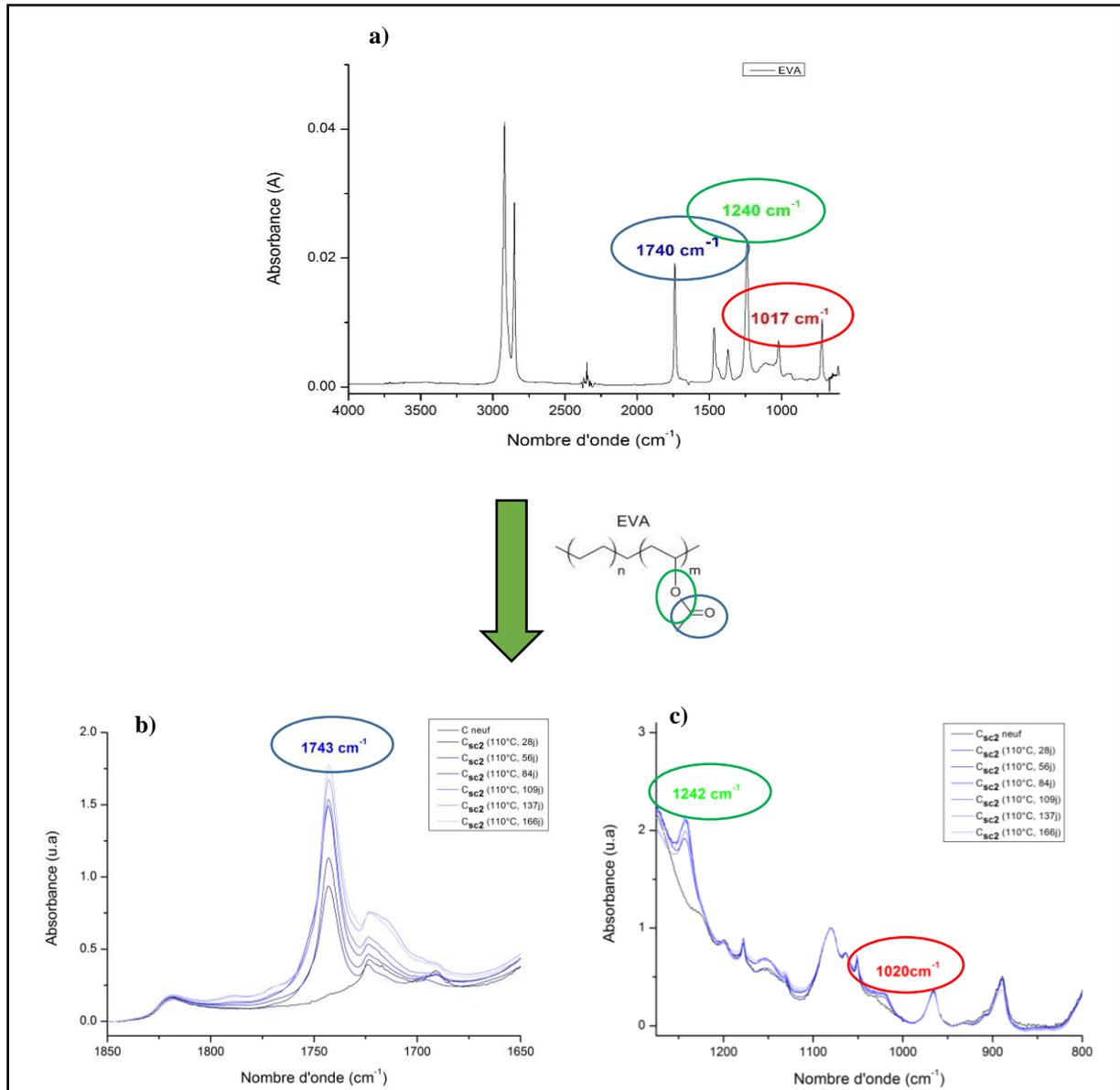


**Figure 119:** Corrélation entre les absorbances à 1736  $cm^{-1}$  et à 1168  $cm^{-1}$  pour des échantillons  $E_{sc2}$  vieillies à a) 110°C et b) 140°C

Ainsi, l'intensité du pic centré sur 1736  $cm^{-1}$  augmente linéairement avec l'intensité du pic centré sur 1168  $cm^{-1}$ , ce qui permet de confirmer que ces deux pics appartiennent à une même espèce chimique. Ces deux résultats permettent de confirmer l'hypothèse selon laquelle l'espèce chimique qui diffuse des semi-conducteurs vers l'isolant en PRC correspond à de l'EBA. La diffusion d'un polymère vers un autre polymère étant par nature difficile, il ne peut s'agir que des courtes chaînes non réticulées.

### iii. Cas des câbles avec des semi-conducteurs en EVA

Nous avons également vu précédemment qu'une majorité des câbliers utilisent de l'EVA pour la fabrication des semi-conducteurs constitutifs des câbles HTA. Ainsi, les études de vieillissement ont également été conduites sur ces échantillons de câbles ( $A_{sc2}$ ,  $B_{sc2}$  et  $C_{sc2}$ ). Nous avons également fait l'hypothèse que des courtes chaînes non réticulées d'EVA étaient susceptibles de migrer des semi-conducteurs vers l'isolant en PRC au cours du vieillissement thermique. Pour le prouver, **la figure 120** suivante propose une comparaison des spectres IR réalisés sur les semi-conducteurs en EVA et les échantillons  $C_{sc2}$  vieillies à 110°C pendant différentes durées :

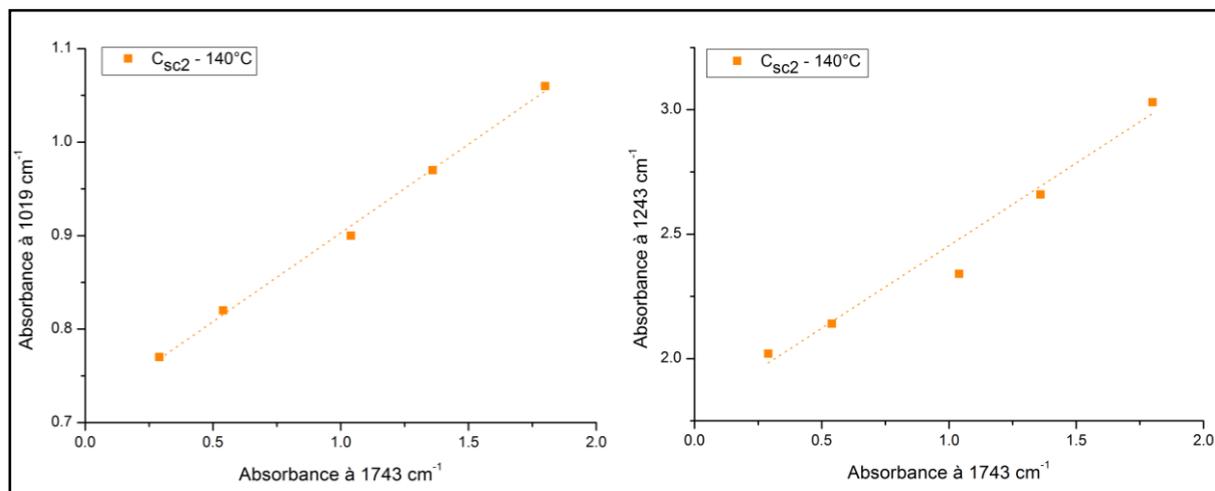


**Figure 120:** Comparaison des spectres IR de a) l'EVA et de l'échantillon C<sub>sc2</sub> vieilli à 110°C  
 b) zoom de la zone de 1650 à 1850 cm<sup>-1</sup> c) zoom de la zone de 800 à 1300 cm<sup>-1</sup>

Ainsi, on retrouve bien les pics correspondant à l'EVA (à 1740, 1242 et 1020 cm<sup>-1</sup>) sur les spectres IR des isolants vieillis en présence des semi-conducteurs. Ce résultat est notamment visible sur tous les fournisseurs qui utilisent de l'EVA comme matériau constitutif des couches semi-conductrices.

## Chapitre IV

La figure 121 suivante représente l'évolution des intensités des pics à 1020  $\text{cm}^{-1}$  et 1242  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de l'intensité du pic à 1743  $\text{cm}^{-1}$  :



**Figure 121:** Corrélation entre les absorbances à 1743  $\text{cm}^{-1}$ , 1019  $\text{cm}^{-1}$  et à 1243  $\text{cm}^{-1}$  pour des échantillons  $C_{sc2}$  vieillis à 140°C

Ici aussi, les intensités de pics centrés à 1242  $\text{cm}^{-1}$  et 1019  $\text{cm}^{-1}$  augmentent linéairement avec celle du pic centré à 1743  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui montre que tous ces pics correspondent à une même espèce chimique : l'EVA.

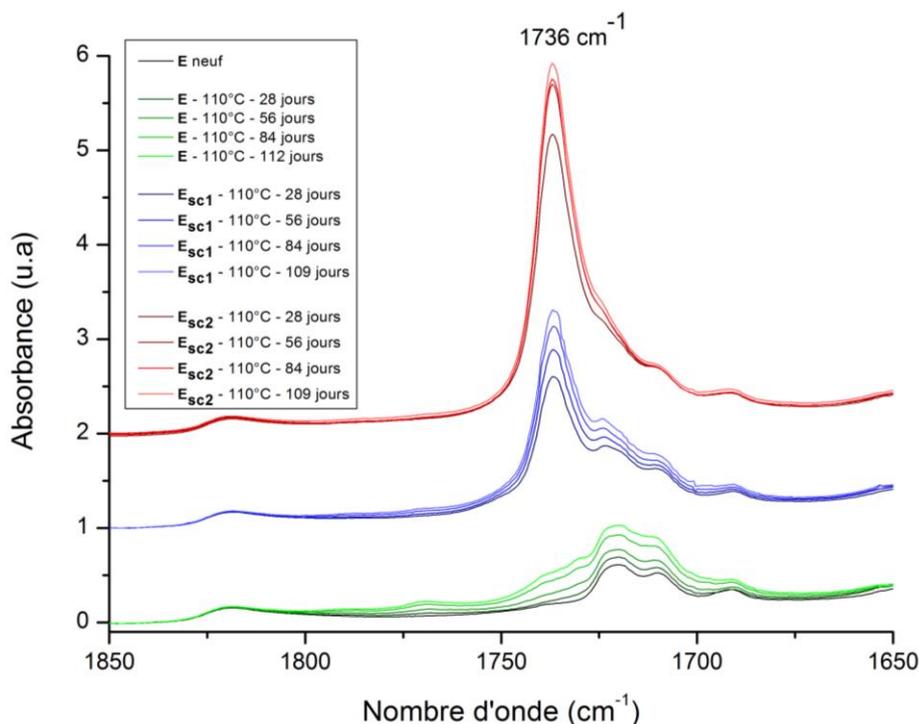
Ces deux observations permettent de confirmer l'hypothèse selon laquelle de courtes chaînes non réticulées d'EVA diffusent des semi-conducteurs vers l'isolant en PRC au cours des différents vieillissements thermiques.

Cette première étude a permis déterminer l'influence de la nature des semi-conducteurs sur la nature des espèces chimiques qui diffusent. D'autres études ont été menées afin de déterminer les paramètres essentiels qui pilotent cette diffusion. Parmi ces paramètres, on notera l'influence du nombre de semi-conducteurs et de la température de vieillissement. C'est l'objet des deux prochains paragraphes.

### B.1.2. Influence du nombre de semi-conducteurs

#### *i. Influence sur la quantité d'espèces migrantes*

Des vieillissements thermiques ont également été menés sur des échantillons  $E_{sc1}$  où le semi-conducteur externe a été enlevé avant vieillissement thermique. **La figure 122** suivante présente une comparaison des spectres IR réalisés en transmission sur les échantillons E,  $E_{sc1}$  et  $E_{sc2}$  vieillis thermiquement à 110°C pendant différents temps d'exposition :

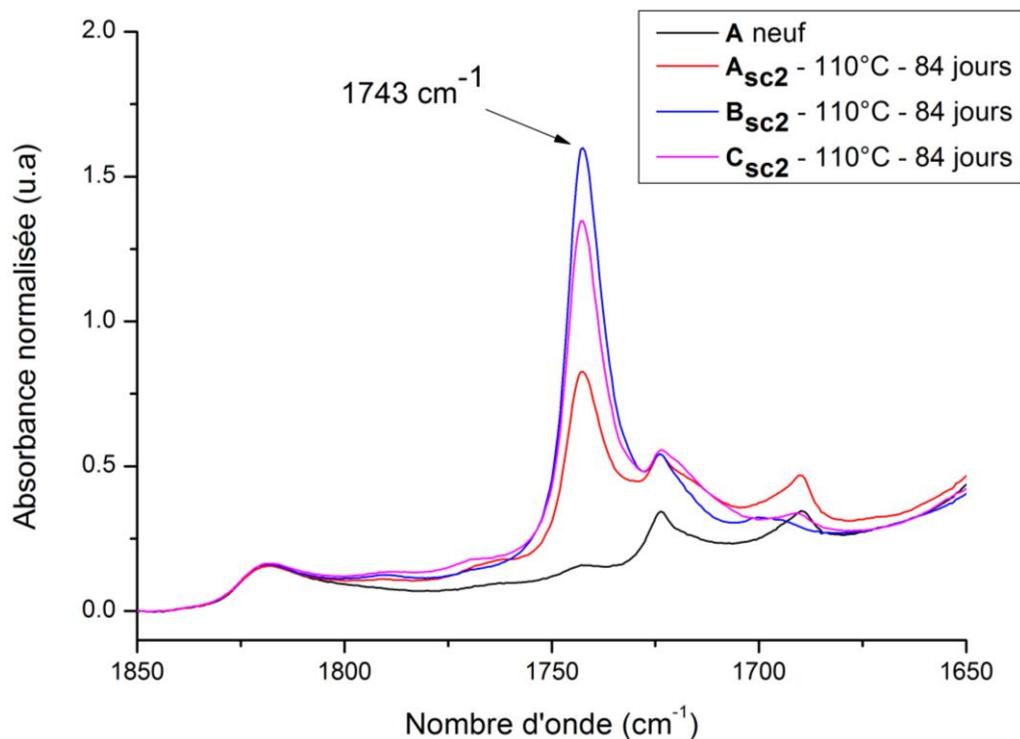


**Figure 122:** Spectres IR en transmission des échantillons E,  $E_{sc1}$  et  $E_{sc2}$  vieillis à 110°C

L'analyse de ces spectres IR permet de dire que l'intensité du pic centré à 1736  $\text{cm}^{-1}$  est presque deux fois plus importante pour l'échantillon  $E_{sc2}$  que pour l'échantillon  $E_{sc1}$ . La diffusion de chaînes d'EBA de bas poids moléculaire a donc lieu dans les deux sens, c'est-à-dire du semi-interne vers l'isolant et du semi-externe vers l'isolant. Ainsi, si l'un des semi-conducteurs est enlevé, la quantité d'EBA qui migre vers l'isolant en PRC est logiquement beaucoup moins importante.

## Chapitre IV

Par ailleurs, ce résultat est également directement observable sur l'isolant  $A_{sc2}$ . Les caractérisations initiales réalisées sur ce câble ont montré qu'il a la particularité d'avoir le semi-conducteur externe en EVA et le semi-conducteur interne en PRC. Ainsi, lorsque l'on compare la migration d'EVA de ce câble avec les autres fournisseurs (les échantillons C et B ayant les deux semi-conducteurs en EVA), on constate que celle-ci est moins importante. C'est ce que l'on observe sur *la figure 123* suivante qui compare les analyses IR réalisées sur les isolants  $A_{sc2}$ ,  $B_{sc2}$  et  $C_{sc2}$  après vieillissement thermique à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant 84 jours.

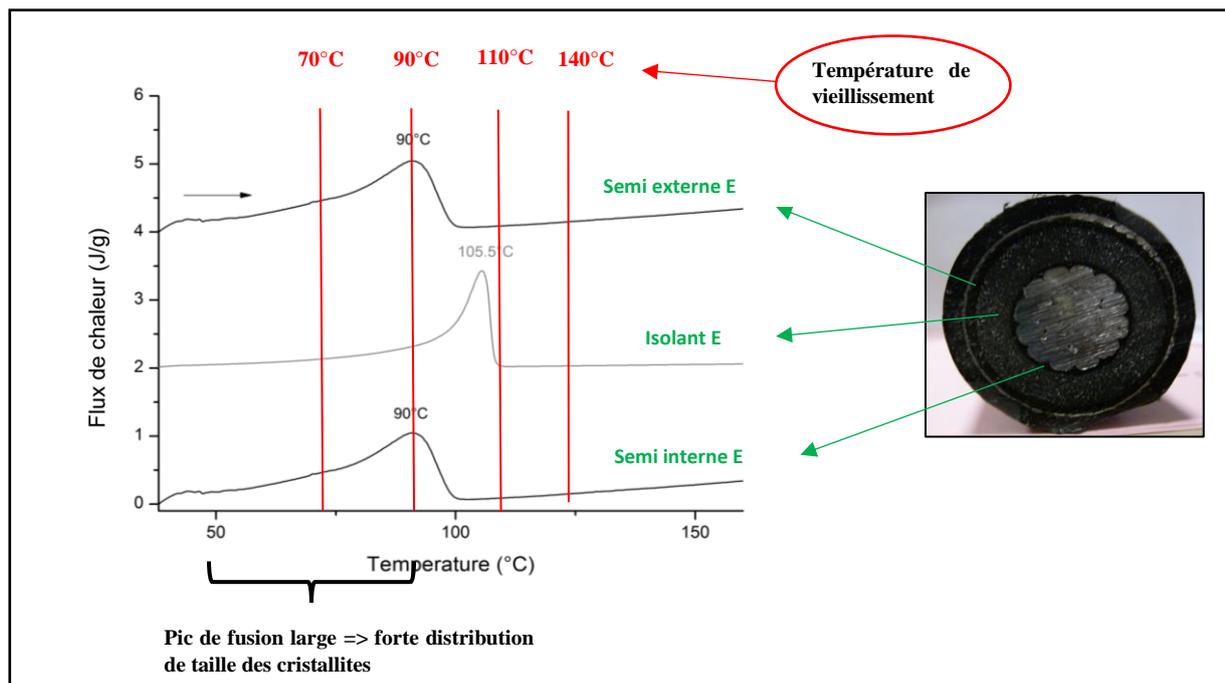


**Figure 123:** Spectres IR en transmission des isolants  $A_{sc2}$  et  $C_{sc2}$  vieillis à  $110^{\circ}\text{C}$ , zoom de la zone de  $1650$  à  $1850\text{ cm}^{-1}$

Ainsi, nous avons vu que la nature et le nombre de semi-conducteurs jouent logiquement un rôle important sur le mécanisme de diffusion identifié précédemment. Un autre paramètre semble également très important à étudier : la température de vieillissement. Elle fait l'objet du prochain paragraphe.

### B.1.3. Influence de la température

Les vieillissements ont tous été réalisés à des températures comprises entre 70°C et 140°C. Dans les chapitres précédents, nous avons vu que la température pilote la vitesse d'oxydation des différents isolants. Il reste maintenant à déterminer l'influence de la température sur la diffusion d'espèces chimiques des semi-conducteurs vers l'isolant. *La figure 124* suivante présente les thermogrammes DSC réalisés sur l'isolant E et ses deux semi-conducteurs, avec une représentation des températures de vieillissement (barre verticales rouges):



**Figure 124:** Exemple de thermogrammes DSC des différentes couches d'un câble HTA. Les températures de vieillissement appliquées sont indiquées par des barres verticales rouges.

Comme nous l'avons décrit dans les chapitres I et III, les polyoléfines comme le PE, l'EBA et l'EVA possèdent des pics de fusion « larges », typiquement compris entre 50°C et 107°C pour le PE et compris entre 30°C et 95°C pour l'EVA et l'EBA. Ces pics larges indiquent une distribution des tailles des cristallites importante chez tous ces matériaux. Ainsi, même à des températures de vieillissement relativement faibles comme 70°C et 90°C, une fusion partielle des différentes couches (isolantes et semi-conductrices) est possible. Cette fusion partielle est suffisante pour amorcer et/ou favoriser le phénomène de migration. C'est pourquoi il est possible d'observer la migration de chaînes EVA et EBA après vieillissement à faibles températures.

Ensuite, plus la température de vieillissement est élevée, plus le nombre de cristallites fondues est important. Au-delà de la température de fusion, soit 105°C pour l'isolant E et 90°C

## Chapitre IV

---

pour les semi-conducteurs E, la totalité des cristallites de ces matériaux sont fondues, ce qui provoque logiquement une augmentation très importante de la migration.

Pour conclure sur ces premiers paragraphes, on peut dire que la diffusion d'espèces chimiques des semi-conducteurs vers l'isolant PRC est un phénomène qui touche tous les échantillons et donc, tous les fournisseurs. Cette diffusion dépend de trois paramètres principaux :

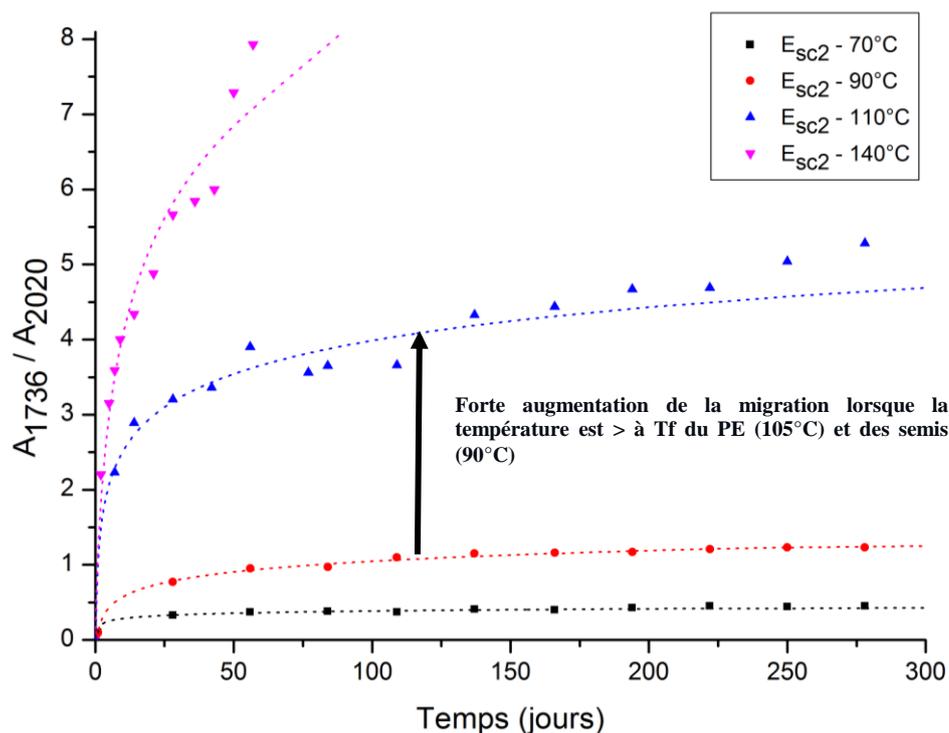
- **De la nature des semi-conducteurs** : les semi-conducteurs en EVA apportent des groupements éthanoate et les semi-conducteurs en EBA apportent des groupements méthanoate de butyle. Le nombre de semi-conducteurs de type polyester joue également un rôle important puisque le seul fournisseur qui utilise le PRC comme semi-conducteur interne semble être un peu moins touché par ce phénomène de diffusion.
- **La température de vieillissement** : la migration a lieu aux températures de fonctionnement d'un câble électrique, typiquement entre 70°C et 90°C. Lorsque la température de vieillissement dépasse le point de fusion de l'isolant et des semi-conducteurs, la migration augmente drastiquement. Si la température est encore augmentée, la quantité d'espèces migrantes augmente encore et plus rapidement.
- **De la durée d'exposition à la température** : la diffusion est rapide au début (dès les premières heures) et finit avec le temps à atteindre un plateau. Ce résultat indique que, à terme, il n'y a plus d'espèces chimiques susceptibles de migrer à cette température. Il a été noté qu'une augmentation de la température fait fondre de plus grosses cristallites, ce qui réamorçait la diffusion.

Les paragraphes suivants proposent des études supplémentaires pour mieux comprendre les mécanismes de diffusion de ces espèces migrantes.

### B.2. Mécanisme de diffusion

#### B.2.1. Influence de la température de fusion des différentes couches du câble

Comme nous l'avons vu précédemment, la température joue un rôle prédominant dans le mécanisme de diffusion. Les quantités de poly(éthylène-acétate de vinyle) ou de poly(éthylène-acrylate de butyle) qui migrent, semblent être directement liées à leurs solubilité/miscibilité avec le PRC. Par exemple, *la figure 125* suivante montre l'évolution de la migration d'EBA (représentée par le pic centré à  $1736\text{ cm}^{-1}$ ) en fonction du temps et de la température de vieillissement :



**Figure 125:** Absorbance à  $1736\text{ cm}^{-1}$  (du C=O de l'EVA) en fonction de la température et du temps de vieillissement

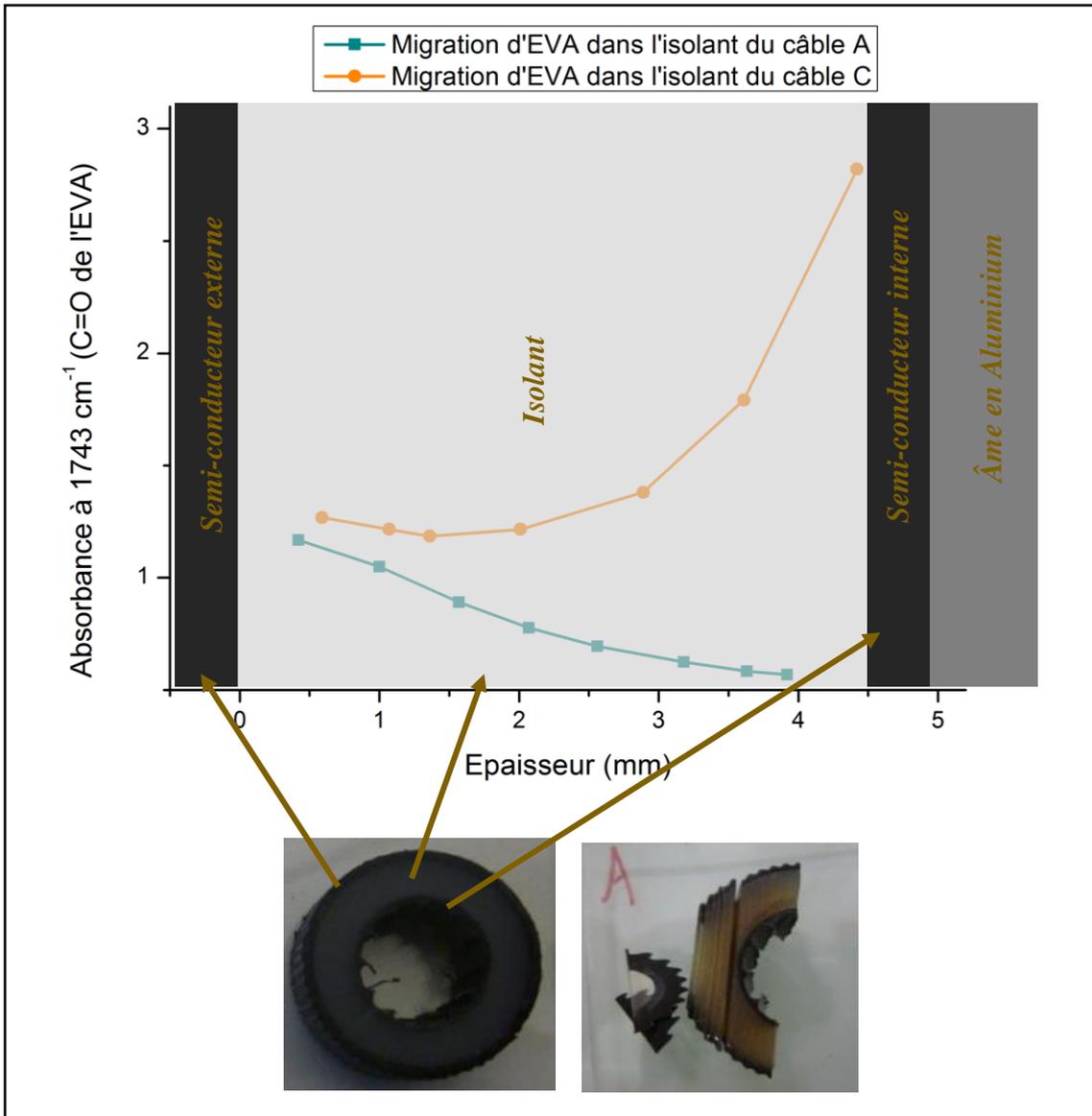
A  $70^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$ , la migration est rapide au début du vieillissement puis varie plus lentement avec le temps (pseudo-plateau). Dès que la température de vieillissement dépasse la température de fusion, la quantité d'EBA qui migre est brutalement augmentée. Ensuite, si la température est encore augmentée (par exemple jusqu'à  $140^{\circ}\text{C}$ ), la diffusion est tellement importante que la limite de saturation de l'appareil IR est atteinte après 50 jours d'exposition à cette température. Les mêmes résultats sont également observés sur les câbles qui possèdent des semi-conducteurs en EVA, les mécanismes de diffusion étant probablement identiques. Ces valeurs montrent que

les motifs esters considérés sont fortement compatibles avec le polyéthylène. C'est d'ailleurs pour cette raison que ce type de copolymères sont fabriqués.

Le prochain paragraphe propose une étude sur la migration des chaînes EVA et EBA en fonction de l'épaisseur de l'isolant.

### **B.2.2. Une diffusion dans l'épaisseur de l'isolant : un gradient de concentration**

Dans ce paragraphe, une expérience supplémentaire a été réalisée afin de visualiser un éventuel gradient de migration dans l'épaisseur de l'isolant. Pour cela, des morceaux de câble entier (A et C) ont été vieillissés thermiquement à 140°C pendant quelques jours. Ensuite, des tranches fines et régulières ont été découpées dans l'épaisseur des câbles à l'aide d'un dispositif constitué d'une lame de rasoir montée sur une machine de traction. Grâce à ce dispositif, il a été possible de découper verticalement 6 tranches de 300 à 600 microns d'épaisseur. Chacune de ces tranches a ensuite été analysée par spectroscopie IR par transmission. *La figure 126* suivante représente l'intensité du pic des C=O de l'EVA (à 1743  $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la position de l'échantillon prélevé dans l'épaisseur des câbles (les absorbances ont été normalisées par rapport à l'épaisseur) :



**Figure 126:** Profil de diffusion de l'EVA à travers l'épaisseur de l'isolant des câbles A et C

Deux types de gradient de concentration de la fonction ester de l'EVA sont observés dans l'épaisseur des câbles industriels:

- **Profil A:** la concentration d'EVA dans l'isolant diminue lorsque l'on s'éloigne du semi-conducteur externe. Concernant ce câble en particulier, seul le semi-conducteur externe est en EVA, le semi interne est en PRC. La diffusion d'EVA décroît donc logiquement au fur et à mesure que l'on pénètre dans l'épaisseur de l'isolant.
- **Profil C:** plus la mesure est proche des semi-conducteurs, plus l'intensité du pic ester est importante. Concernant ce fournisseur, les deux semi-conducteurs (interne et externe) sont en EVA, et d'après les données du Tableau 14 les proportions en fonctions esters de ces différents semis reste proche. La diffusion provient donc des deux côtés de l'échantillon.

La concentration en EVA dans l'isolant après le vieillissement thermique est ainsi beaucoup plus importante que dans l'isolant du fournisseur A. De plus, la diffusion est impactée par la forme cylindrique du mini-câble : la concentration en espèces EVA est en effet beaucoup plus importante du côté du semi-conducteur interne (rayon du semi-conducteur plus faible).

Les parties précédentes ont permis d'identifier et de confirmer l'existence du phénomène de migration ainsi que les paramètres qui pilotent ce phénomène. Les paragraphes suivants proposent de déterminer les conséquences de cette diffusion sur les propriétés chimiques et thermiques.

### **B.3. Conséquences sur les propriétés de l'isolant**

#### **B.3.1. Conséquence d'un point de vue structural**

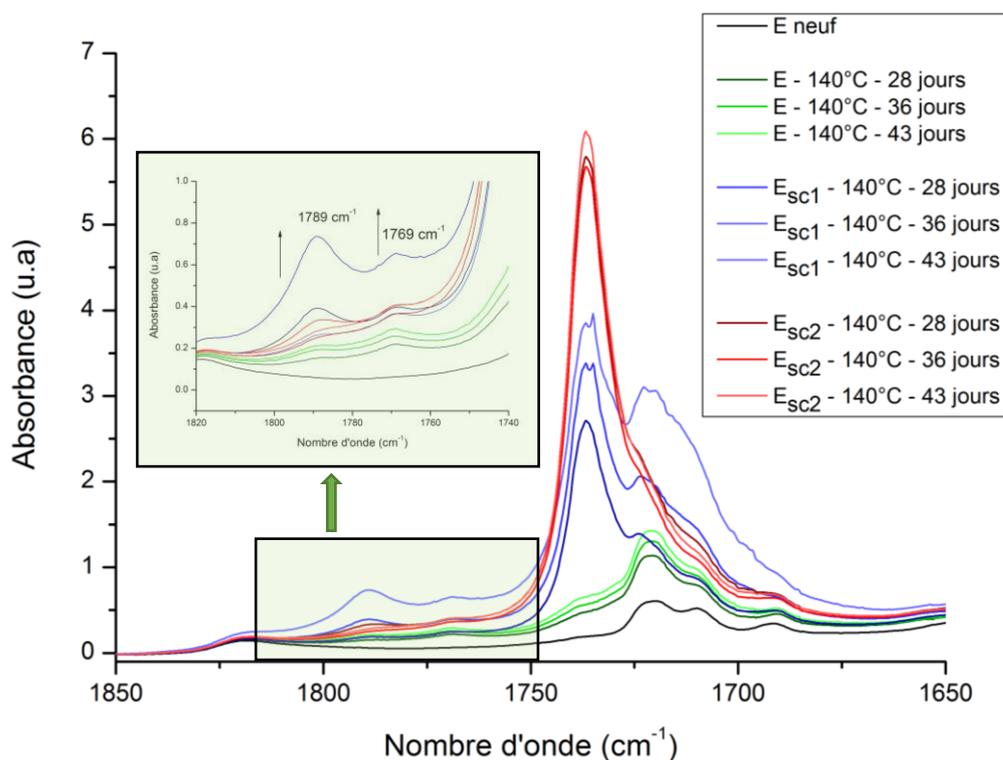
##### *i. Influence sur la quantité totale d'espèces polaires*

La première conséquence logique de cette migration, d'un point de vue moléculaire, est l'apport important d'espèces carbonyles, et donc polaires, au sein des différents isolants au cours du vieillissement thermique. Comme décrit dans les parties précédentes, l'oxydation du PRC implique l'apparition graduelle de divers produits d'oxydation, eux aussi polaires. La quantité de ces espèces chimiques augmente au cours du temps et avec la température de vieillissement. Concernant la migration, contrairement à l'oxydation, elle a lieu à des températures plus basses et l'apport en espèces polaires est beaucoup plus important.

##### *ii. Influence sur la quantité de lactones et peracides*

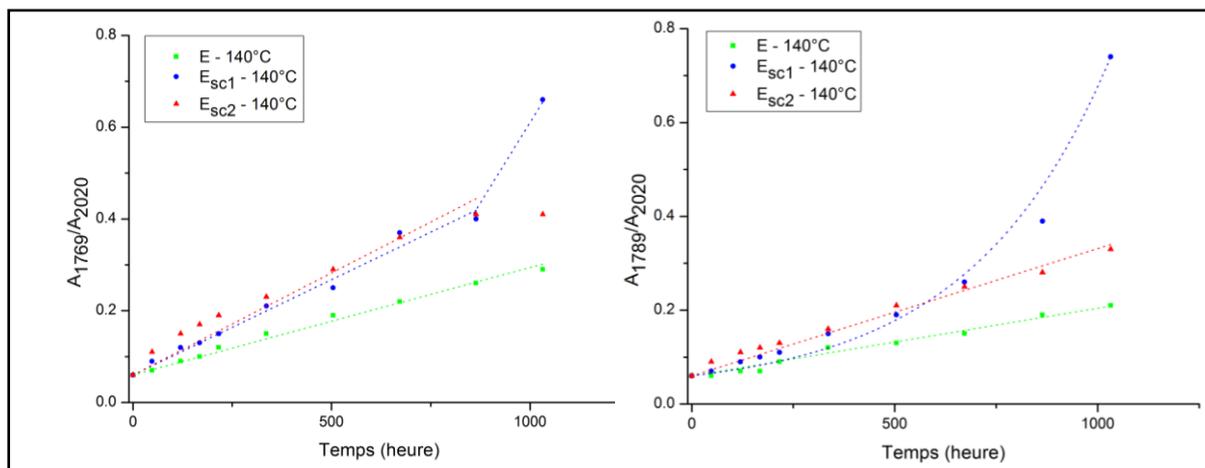
Parmi les nombreux produits d'oxydation, on retrouve des lactones, signal IR centré à  $1769\text{ cm}^{-1}$ , et une autre espèce chimique dont le signal IR est centré à  $1789\text{ cm}^{-1}$ . La nature exacte de cette dernière espèce chimique n'est pas connue mais il semblerait qu'il s'agisse d'anhydrides ou de peracides [227, 2]. L'apparition de ces deux pics indique généralement que le matériau étudié est particulièrement dégradé.

Ces pics sont bien visibles sur les échantillons PRC seuls vieillis aux différentes températures (voir *figure 95* précédente). Dans notre cas, nous avons observé une augmentation encore plus significative de la quantité de lactones et de peracides dans les isolants lorsque ceux-ci sont vieillis en présence des semi-conducteurs (voir *figure 127*) et, en particulier, lorsqu'ils sont vieillis en présence d'un seul semi-conducteur (semi-conducteur interne).



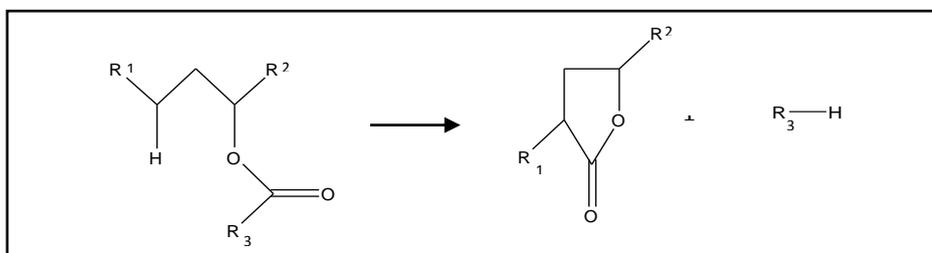
**Figure 127:** Comparaison des spectres IR des échantillons E, Esc1 et Esc2 vieillis après vieillissement à 140°C - Zoom sur les fonctions lactones

Ce phénomène est notamment visible sur *la figure 128* suivante où sont représentées les évolutions de ces deux pics en fonction du temps de vieillissement sous une contrainte thermique de 140°C pour les échantillons E, Esc1 et Esc2. Lorsque l'on regarde attentivement la zone IR correspondant aux lactones et aux peracides/anhydrides, on remarque que la quantité de ces espèces en fonction du temps augmente plus rapidement sur les échantillons Esc1 et Esc2, qui possèdent respectivement un et deux semi-conducteurs en EBA. Le phénomène semble même atteindre un comportement exponentiel pour l'échantillon Esc1.



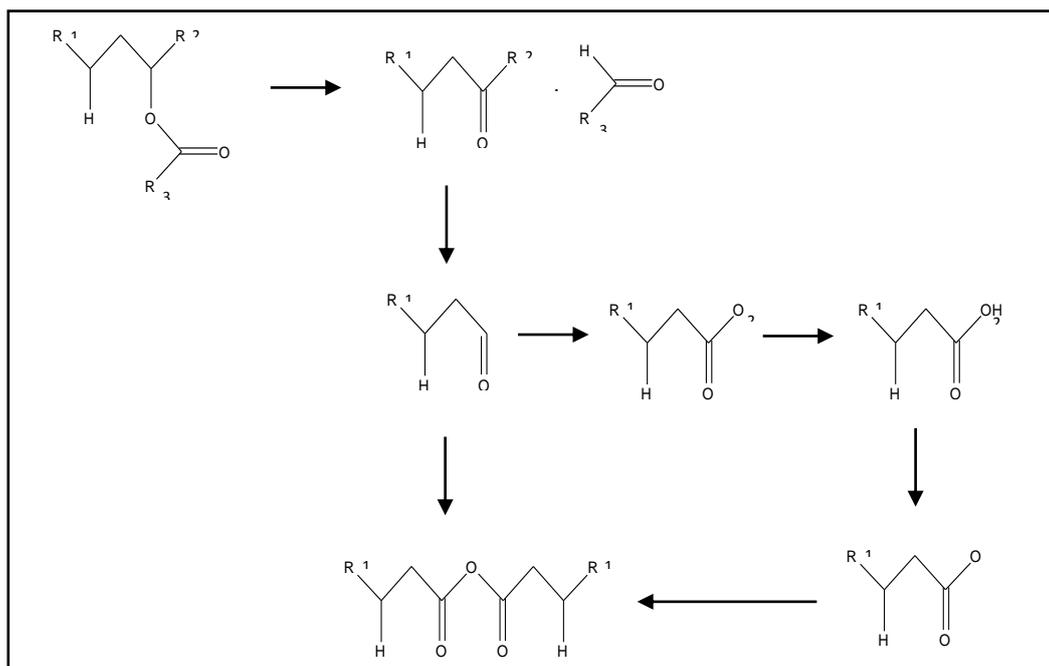
**Figure 128:** Evolution des fonctions lactones et anhydrides en fonction du type d'échantillon et du temps de vieillissement à 140°C

Notre hypothèse est la suivante : l'apparition de lactones et anhydrides/peracides est directement liée à la dégradation des copolymères PE-esters qui ont préalablement diffusés dans l'isolant. En effet, quelques publications scientifiques proposent des études sur la dégradation de l'EVA et de l'EBA [230-232] en accord avec nos observations. Un des résultats de ces travaux concerne le fait que ce type de polymère favorise la formation de lactones via un mécanisme de dégradation intramoléculaire. Ce mécanisme est explicité dans *la figure 129* ci-dessous [233]:



**Figure 129:** Formation de lactones par réarrangement intramoléculaire de l'EVA

En revanche, les mécanismes de formation de fonctions anhydrides ou peracides semblent un peu moins évidents. Nous retiendrons le mécanisme suivant (*figure 130*), proposé par N. Allen et al [233]:



**Figure 130: Formation d'anhydrides à partir de l'EVA**

Ainsi, ces résultats semblent concorder avec l'hypothèse faite préalablement. De plus, d'après certains travaux scientifiques, un polymère de type EVA ou EBA a tendance à adopter une couleur brune à l'issue d'un vieillissement important [234]. Nous avons également remarqué ce phénomène sur les isolants qui ont été vieillis en présence des semi-conducteurs : ceux-ci sont devenus beaucoup plus bruns que leurs homologues vieillis seuls.

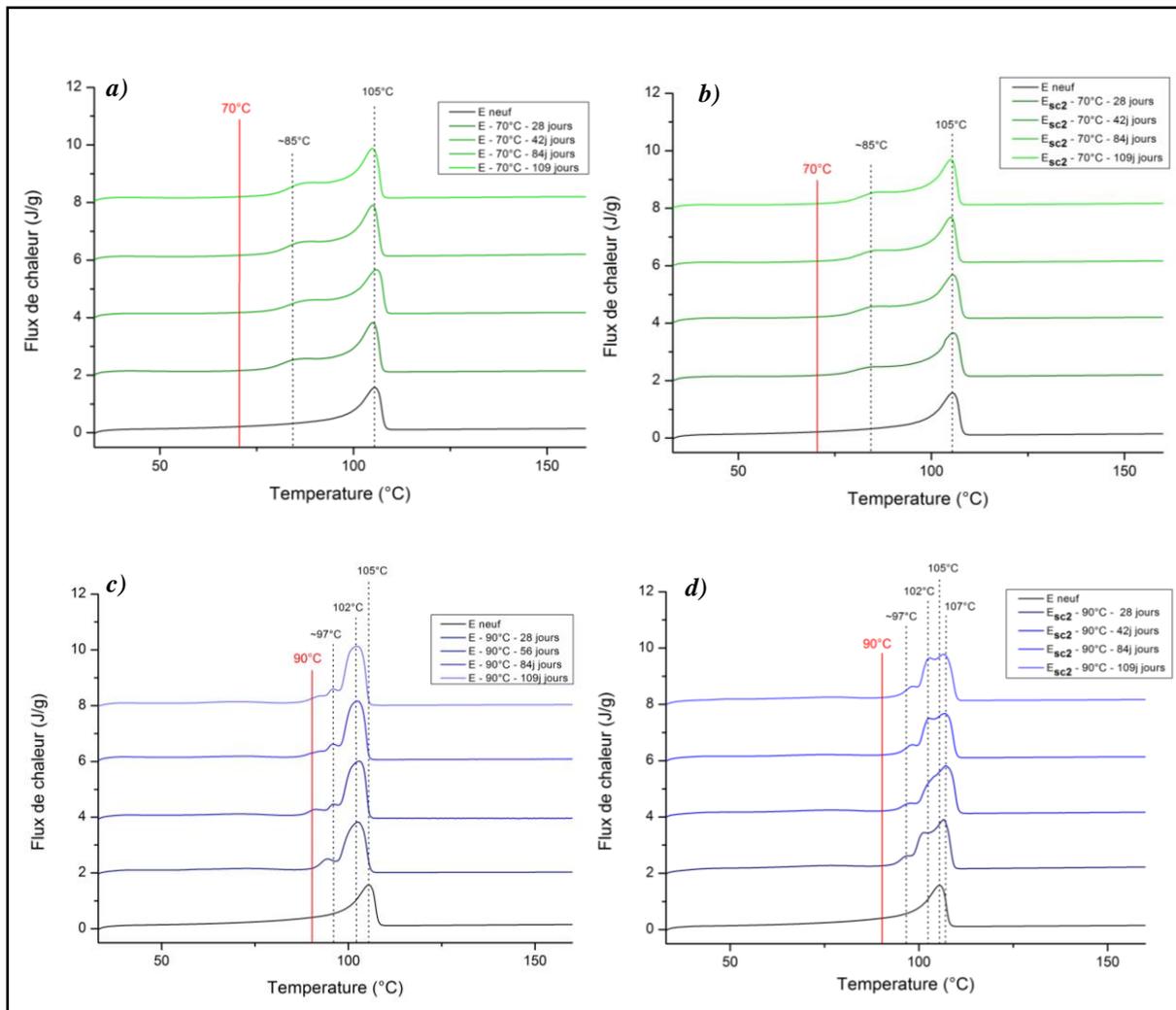
L'augmentation plus importante de la concentration de ces fonctions spécifiques dans les échantillons  $E_{sc1}$  que dans les échantillons  $E_{sc2}$  s'explique par le fait que les échantillons de type  $E_{sc1}$  sont beaucoup plus exposés à l'air et donc, que l'oxydation des espèces migrantes EVA ou EBA est favorisée aux temps longs (voir **figure 128** : inversion de la tendance entre les échantillons  $E_{sc1}$  et  $E_{sc2}$  autour de 500h pour un vieillissement à 140°C).

## B.3.2. Conséquence d'un point de vue microscopique

### *i. Conséquence sur la morphologie*

Des analyses DSC ont également été réalisées sur les échantillons qui ont été vieillis en présence des semi-conducteurs. Les thermogrammes DSC ont été comparés à ceux obtenus pour les échantillons d'isolants seuls.

La **figure 131** suivante présente les thermogrammes DSC des échantillons E et E<sub>sc2</sub> ayant subi des contraintes thermiques de 70°C et 90°C, c'est-à-dire en dessous de la température de fusion de l'isolant E ( $T_f = 105^\circ\text{C}$ ) :



**Figure 131:** Thermogrammes DSC des échantillons vieillis à des températures inférieures à  $T_f$  : a) Echantillon E, 70°C et b) Echantillon E<sub>sc2</sub>, 70°C, c) Echantillon E, 90°C et d) Echantillon E<sub>sc2</sub>, 90°C

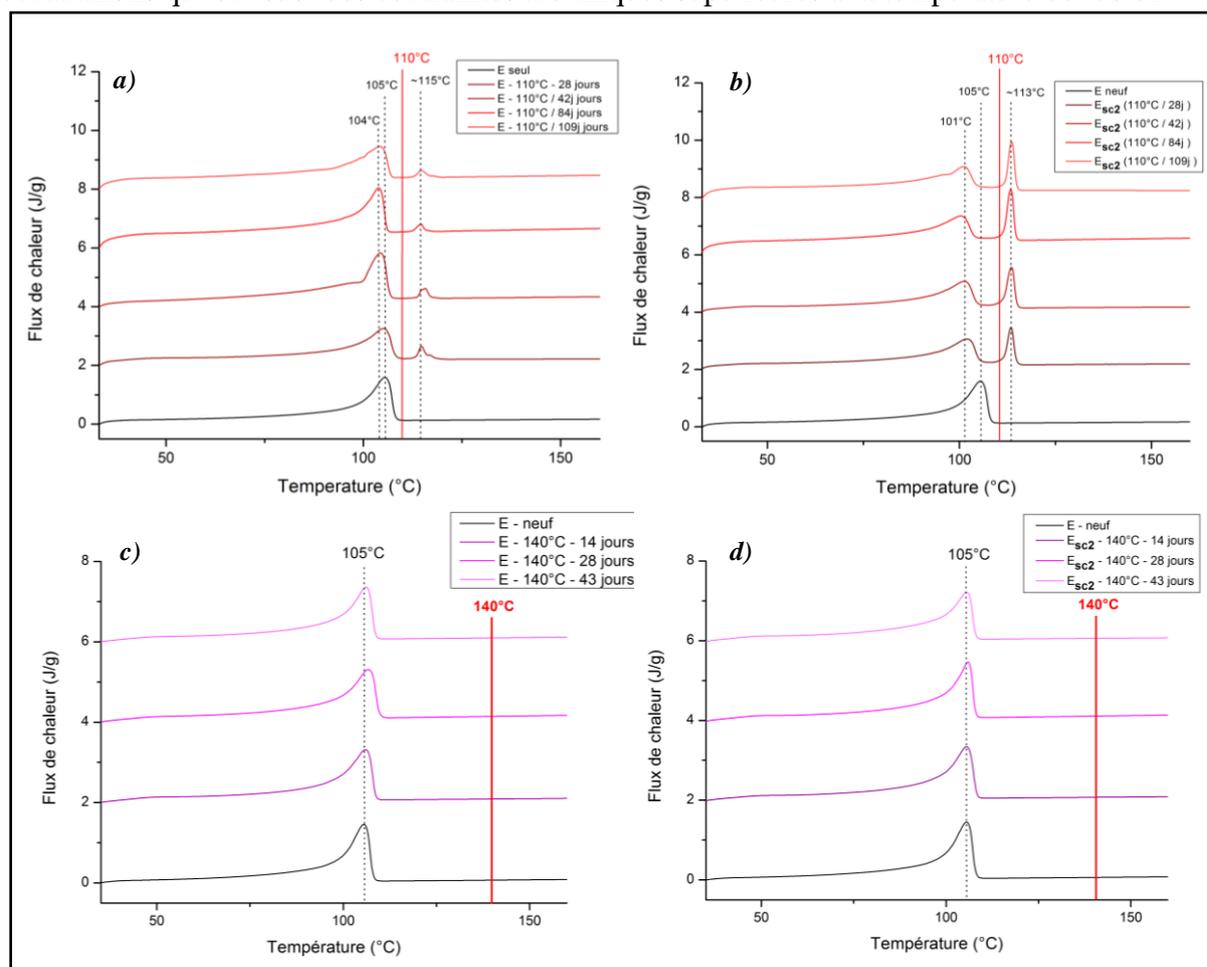
Premièrement, les **vieillissements à 70°C** provoquent la fonte des cristallites les plus petites. Ces dernières recristallisent à une température plus élevée vers 85°C. Ce résultat était

## Chapitre IV

déjà observé pour les échantillons P1 et P2 montrant que les additifs n'avaient pas d'influence sur les propriétés thermiques. Ici, la présence des semi-conducteurs ne change pas ce comportement. Les analyses IRTF montrent qu'il y a bien une diffusion d'EBA, mais elle reste relativement faible et sans conséquence. Comme nous l'avons décrit dans la partie précédente, les allures des thermogrammes sont typiques d'un recuit des échantillons à 70°C.

Concernant les **vieillissements à 90°C**, la différence est flagrante entre les échantillons E et E<sub>sc2</sub>. L'échantillon E montre une diminution de la température de fusion qui passe de 105°C à 102°C. Concernant l'échantillon E<sub>sc2</sub>, on observe un dédoublement du pic de fusion avec un maximum centré à 102°C et un autre à 107°C. Il semblerait que les échantillons subissent également des recuits à 90°C mais la présence des semi-conducteurs semble affecter la nouvelle distribution de taille de cristallite.

La **figure 132** suivante représente les thermogrammes obtenus sur ces mêmes échantillons qui ont subi des contraintes thermiques supérieures à la température de fusion :



**Figure 132:** Thermogrammes DSC des échantillons vieillis à des températures supérieures à  $T_f$ : a) Echantillon E, 110°C et b) Echantillon E<sub>sc2</sub>, 110°C, c) Echantillon E, 140°C et d) Echantillon E<sub>sc2</sub>, 140°C

## Chapitre IV

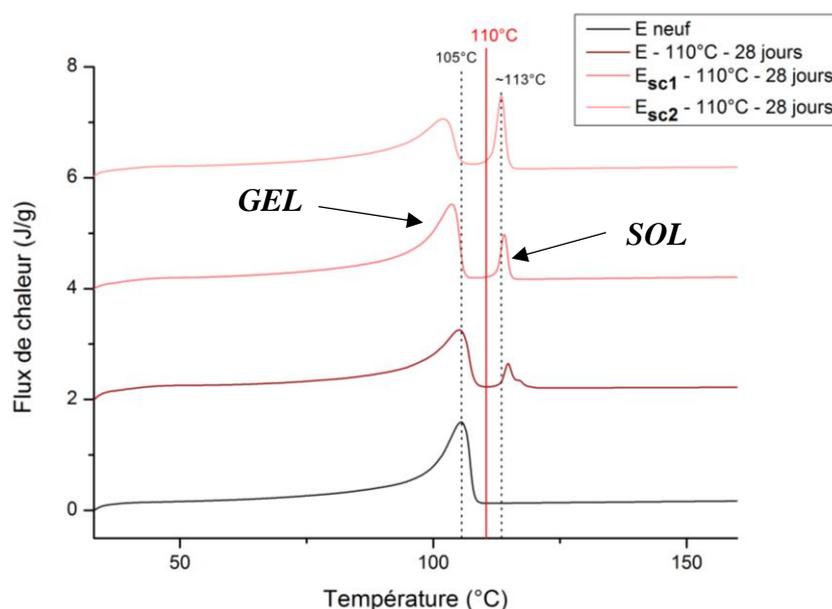
Ce sont **les vieillissements à 110°C**, soit 5°C au-dessus de la température de fusion de l'isolant E, qui montrent les évolutions les plus différentes entre les échantillons E et Esc2. Dans les deux cas, le pic de fusion initial semble se séparer en deux pics : un avec une température de fusion plus faible (104°C et 101°C) et un autre, plus fin, avec une température de fusion plus importante (115°C et 113°C). La séparation semble plus marquée pour l'échantillon E<sub>sc2</sub>.

Enfin, à 140°C, il n'y a pas de différences observables entre les deux types d'échantillon. En effet, cette température est suffisamment élevée pour effacer totalement l'histoire thermique des échantillons.

Dans tous les cas de figure, la cristallinité évolue de +/- 5% et de façon aléatoire. Il n'est donc pas possible de faire un lien entre migration et évolution de la cristallinité. En revanche, la migration joue un rôle important sur la distribution des tailles des cristallites et donc, sur la morphologie en général. Ces quelques résultats montrent qu'il pourrait être intéressant de pousser l'étude plus loin afin de mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu.

### *ii. Cas particulier du vieillissement proche de T<sub>f</sub>*

Les résultats obtenus en DSC concernant les vieillissements à 70°C et 90°C peuvent être expliqués par le phénomène de recuit décrit précédemment. En revanche, les vieillissements à 110°C, soit 5°C au-dessus de T<sub>f</sub>, sont plus complexes à interpréter. Les analyses IRTF de ces échantillons montrent une oxydation et une diffusion assez importantes (voir *figure 122*).



**Figure 133:** Comparaison des thermogrammes obtenus sur E, E<sub>sc1</sub> et E<sub>sc2</sub> vieillis à 110°C pendant 28 jours

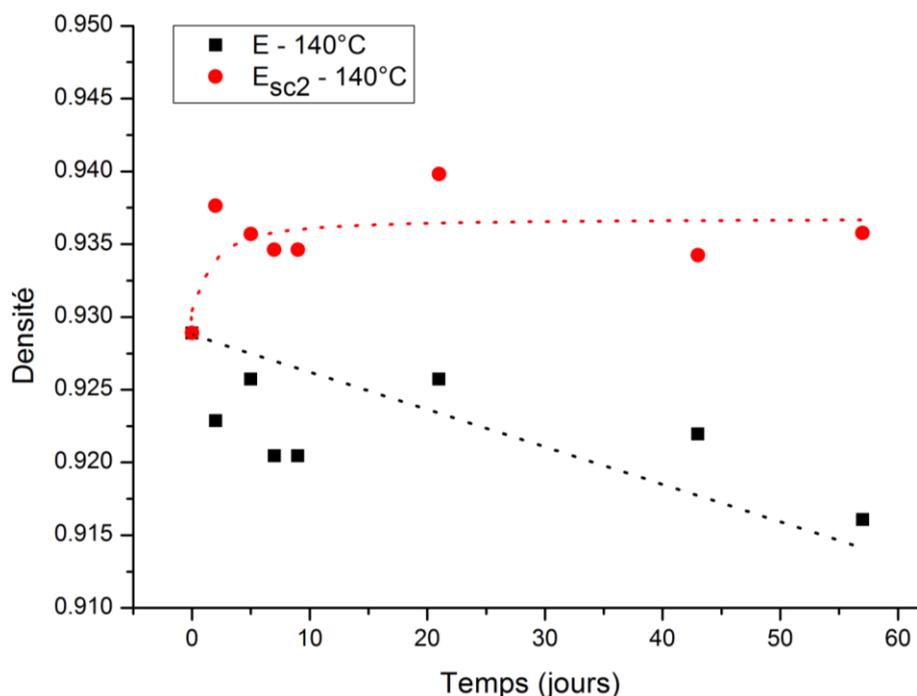
## Chapitre IV

Les DSC de ces échantillons montrent un dédoublement du pic de fusion principal en un pic large, moins intense, entre 101 et 104°C et un pic fin entre 113 et 115°C. L'intensité du second pic fin semble dépendre du type d'échantillon, comme le montre *la figure 133*.

D'après les travaux de P. J. Phillips et al. qui ont été menées sur la structure morphologique du PRC [45, 46, 235] vieilli à différente température, ce dédoublement de pic semble correspondre à une séparation du SOL (fraction soluble, déterminée par la méthode « fraction de gel ») et GEL (fraction non soluble, c'est-à-dire réticulée). Le SOL, favorisé par une mobilité moléculaire plus importante, cristallise à des températures plus élevées. De plus, on constate que l'intensité du pic qui possède la température de fusion la plus élevée (vers 113°C) est plus importante lorsque l'isolant est vieilli en présence des deux semi-conducteurs ( $E_{sc2}$ ). Ainsi, la migration d'EVA, et donc de SOL provenant des semi-conducteurs, fait augmenter logiquement la fraction soluble dans l'isolant.

### *iii. Conséquence sur la densité*

Des mesures de densité ont été réalisées sur des échantillons d'isolant vieillis dans des conditions sévères. *La figure 134* suivante présente l'évolution de la densité d'un échantillon E et d'un échantillon  $E_{sc2}$  vieillis à 140°C. Les échantillons E ont donc subi une oxydation non négligeable, et les échantillons  $E_{sc2}$  une migration importante (*voir figure 127*).



*Figure 134: Evolution de la densité des échantillons E et  $E_{sc2}$  vieillis à 140°C*

## Chapitre IV

Deux profils distincts sont visibles sur ce graphe. La migration semble donc également avoir des conséquences sur la densité de l'isolant PRC :

- La densité de l'échantillon E diminue globalement au cours du vieillissement. Cette baisse de densité est accompagnée par une oxydation importante de l'échantillon.
- Concernant l'échantillon E<sub>sc2</sub>, la densité semble augmenter pendant le vieillissement. La densité de l'EBA est équivalente à celle du polyéthylène (0,93 g/ml). Cependant, la migration de l'EBA semble provoquer une légère densification de l'isolant les premiers jours de vieillissement avant de se stabiliser vers 0,936.

### **B.3.3. Identification des marqueurs de diffusion**

Toutes les études précédentes nous ont permis d'identifier des nouveaux marqueurs de vieillissement, que l'on peut appeler **marqueurs de diffusion**. L'observation de ces marqueurs permet d'obtenir les informations suivantes sur la dégradation d'un isolant PRC :

- **Marqueur de diffusion 1** : la présence des pics caractéristiques de l'EVA ou de l'EBA indique que la réticulation des semi-conducteurs n'est pas totale et qu'il subsiste la possibilité d'une diffusion de la partie non-réticulée.
- **Marqueur de diffusion 2** : l'intensité IR des pics correspondant à la migration permet de donner des informations sur la quantité d'espèces chimiques qui a migré des semi-conducteurs dans l'isolant. Cette quantification permet d'obtenir des informations sur la qualité de la réticulation et sur la température qu'a subi l'isolant au cours de son fonctionnement.
- **Marqueur de diffusion 3** : des changements importants de la distribution des tailles des cristallites peuvent également indiquer des changements de la morphologie liés à cette diffusion. Ce résultat nécessiterait des études complémentaires.
- **Marqueur de diffusion 4** : une légère densification de l'isolant dans les premiers jours qui suivent le vieillissement thermique semble être provoquée par la migration d'EBA dans l'isolant.

Tous ces marqueurs peuvent être utilisés comme outils pour donner des indications ou des précisions sur les mécanismes de vieillissement pouvant avoir lieu au sein de l'isolant au cours du fonctionnement du câble électrique sur le réseau.

### Conclusion de la partie B

Cette étude a permis de prouver l'importance d'étudier le vieillissement des isolants PRC en présence des couches environnantes, ce qui permet d'avoir des conditions de vieillissement plus proches de la réalité. Les semi-conducteurs sont, pour la plupart des fournisseurs actuels, en EVA ou EBA. Si ces matériaux permettent une meilleure flexibilité, ainsi qu'une meilleure tenue au choc que le PE, ceux-ci sont réputés pour être plus vulnérables au vieillissement thermique, ce qui implique qu'ils vieillissent plus vite que l'isolant. La dégradation des semi-conducteurs entraîne celle de l'isolant PRC.

A priori, le phénomène de migration identifié peut être considéré comme néfaste pour la tenue thermique de l'isolant. L'accumulation d'espèces carbonyle migrant des couches semi-conductrices dans l'isolant PRC est beaucoup plus importante que celle provenant de la thermo-oxydation seule. Cela pourrait conduire à une diminution indéniable des propriétés diélectriques de l'isolant en PRC s'il est exposé à des températures de service élevées pendant de longues périodes. De plus, la migration peut se produire à des températures relativement basses, contrairement à la thermo-oxydation, et n'est pas impossible qu'il puisse se produire des zones de défaut à concentration localement plus élevée. Cependant, pour un taux d'incorporation raisonnable (moins de 20% en masse), l'EBA a prouvé son efficacité pour empêcher efficacement l'apparition l'arborescence de l'eau, en raison de sa polarité [236].

Un certain nombre de solutions peuvent néanmoins être proposées pour atténuer voire supprimer ce phénomène :

- Optimiser encore les taux de réticulation des semi-conducteurs et des isolants permettrait de diminuer les quantités d'espèces chimiques non réticulées susceptibles de migrer.
- Le semi-conducteur interne est le plus proche de l'âme centrale du câble. La température qu'il subit au cours du fonctionnement du câble est donc plus importante. L'utilisation d'un autre matériau pour remplacer l'EBA ou l'EVA semble être pertinente. Par exemple, l'utilisation de PRC chargé en noir de carbone semble être une bonne alternative et ainsi, éviterait la migration d'espèces polaires.

### C. Vieillessement thermique sous humidité relative ou sous tension alternative des échantillons d'isolants PRC

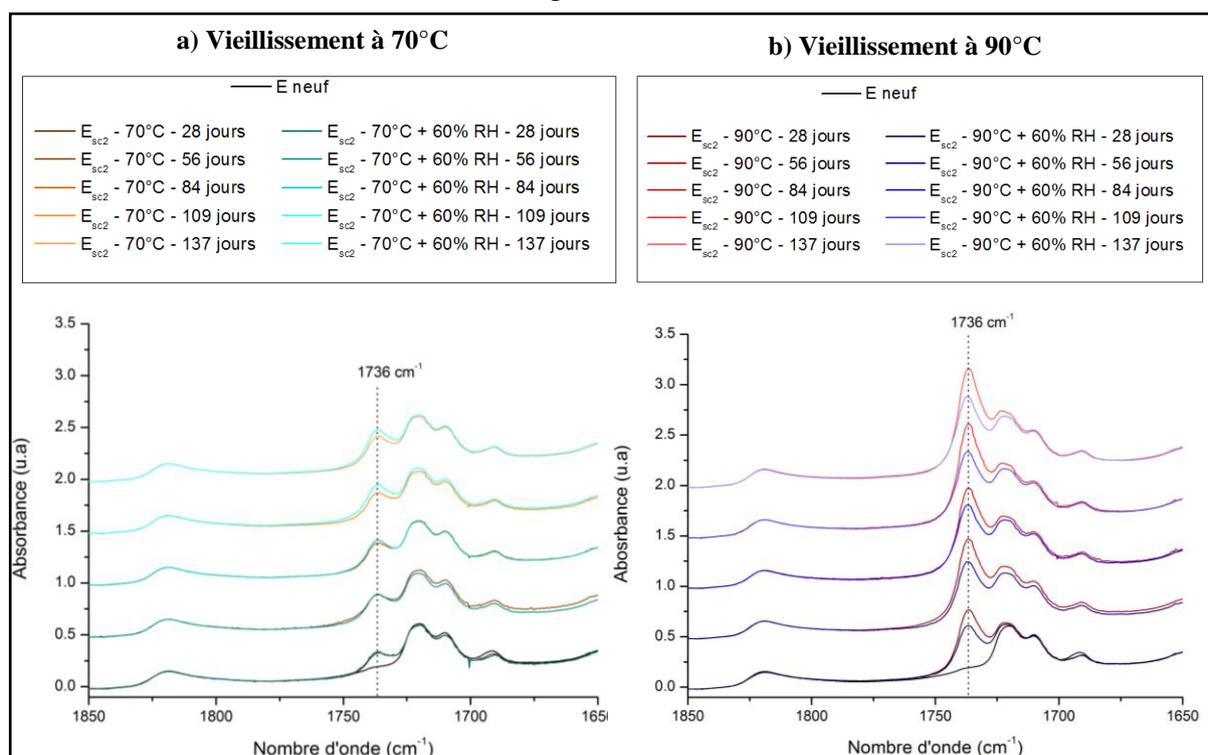
Dans le chapitre I, nous avons vu que l'isolant peut être soumis à d'autres contraintes. Parmi ces différentes contraintes, on peut notamment citer : l'influence de l'humidité des sols, puisque l'on travaille sur des câbles électriques souterrains ; ainsi que l'influence de la présence d'un champ électrique plus ou moins important lorsque le câble est en fonctionnement.

C'est pourquoi la prochaine partie présente deux études supplémentaires menées afin de déterminer l'influence de ces deux facteurs sur les propriétés physico-chimiques de l'isolant.

#### C.1. Effet de l'humidité sur la migration

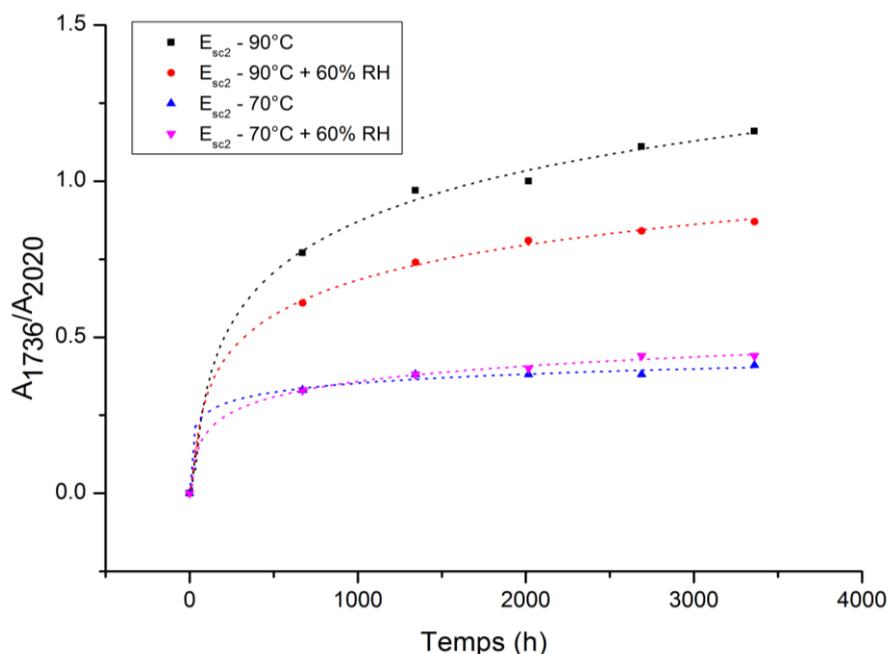
Pour cette étude, des échantillons de polyéthylène pur et des échantillons d'isolants PRC industriels ont été placés dans des étuves à ventilation d'air à 70°C et 90°C avec un taux d'humidité relative d'environ 60% +/- 5%. De plus, des échantillons de tous les fournisseurs ont également été placés en enceintes climatiques régulées en température et HR en présence de leur enveloppe en semi-conducteurs.

*La figure 135* suivante représente une comparaison des spectres IR réalisés sur des échantillons  $E_{sc2}$  vieillis à 70°C et 90°C en présence ou non d'une forte humidité relative :



**Figure 135:** Spectre IR en transmission des échantillons  $E_{sc2}$  vieillis avec ou sans forte humidité relative, a) vieillissement à 70°C b) vieillissement à 90°C

Les résultats obtenus concernant le vieillissement à 70°C ne montrent pas de grandes différences : la migration (représentée par le pic centré sur 1736 cm<sup>-1</sup>), déjà relativement faible à cette température de vieillissement, n'est pas ou peu influencée par la présence d'une forte humidité. En revanche, à 90°C, des différences sont bien visibles. On constate que la migration est plus faible en présence d'une forte humidité. *La figure 136* suivante représente l'intensité du pic des C=O de l'EBA en fonction de la contrainte environnementale appliquée :



**Figure 136:** Evolution de la diffusion d'EBA (pic C=O centré 1736 cm<sup>-1</sup>) en fonction de la contrainte environnementale appliquée et du temps de vieillissement

Le mécanisme de diffusion est le même mais la quantité d'espèces migrantes ayant des groupements méthacrylate de butyle, i.e. EBA, est plus faible sous forte humidité. Plus la température de vieillissement est élevée, plus cette différence est marquée. Différentes hypothèses pourraient être avancées (incorporation d'eau dans le PRC freinant la migration, condensation à la paroi du semi-conducteur favorisant une migration vers l'extérieur ou le bord de l'enveloppe extérieure, ...). Afin de conclure, il faudrait réaliser des essais supplémentaires en faisant varier des paramètres comme le taux d'humidité relative et la température.

### **C.2. Effet de la tension alternative sur la structure et la microstructure des échantillons de mini-câble.**

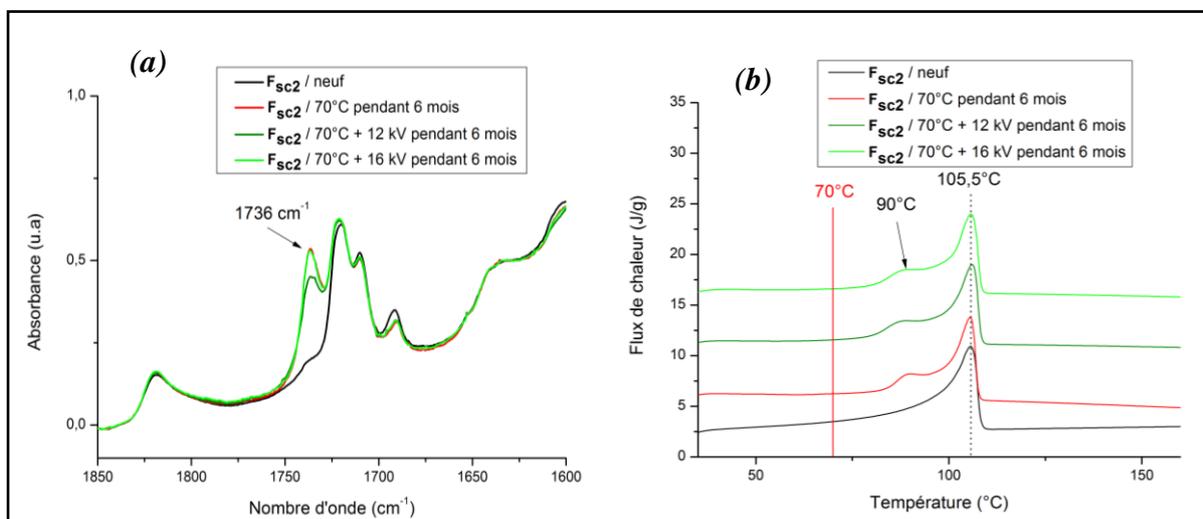
Des échantillons de mini-câbles ont été spécialement conçus pour subir des vieillissements thermoélectriques. Ces échantillons particuliers sont décrits dans le chapitre II « matériaux et méthodes ». Ainsi, *le tableau 25* suivant résume les différentes contraintes subies par les mini-câbles :

## Chapitre IV

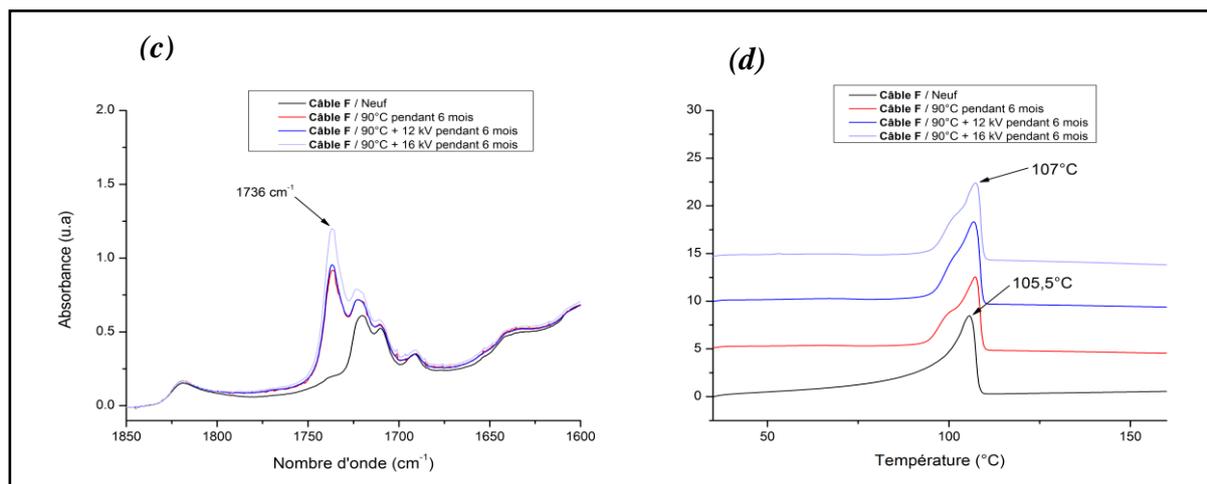
*Tableau 25 : Conditions de vieillissement thermoélectrique*

	Câble 1	Câble 2	Câble 3	Câbles 4 et 5
Température de vieillissement (°C)	70	70	90	90
Tension appliquée (kV)	16	12	16	12
Champ électrique maximum dans l'isolant (kV/mm efficaces)	15,7	11,8	15,7	11,8

Régulièrement, des analyses physico-chimiques ont été réalisées sur l'isolant en PRC du mini-câble afin de déterminer une possible influence de la tension sur la structure et la microstructure de l'isolant. Dans les parties précédentes, nous avons montré que les vieillissements à des températures faibles (70°C et 90°C) oxydent très peu l'isolant. La migration d'espèces chimiques des semi-conducteurs vers l'isolant était donc majoritaire, bien que relativement faible à ces deux températures d'études. Des analyses IRTF et DSC ont été réalisées sur ces isolants vieillis avec contrainte thermoélectrique et elles sont représentées sur les figures 137 et 138 suivantes :



**Figure 137:** Analyses physico-chimiques de  $F_{sc2}$  après vieillissement thermique et thermoélectrique à 70°C (a) spectres IR (b) thermogrammes



**Figure 138:** Analyses physico-chimiques de F<sub>sc2</sub> après vieillissement thermique et thermoélectrique à 90°C (c) spectres IR (d) thermogrammes

A 70°C, les analyses IR et DSC ne montrent aucune différence entre un échantillon qui a été vieilli uniquement en température et un échantillon qui a subi une tension supplémentaire (quel que soit le niveau de tension). Ceci est également le cas pour les échantillons vieillis à 90°C : des phénomènes de migration et de recuits sont observables dans les deux cas (vieilli thermiquement et thermoélectriquement) et dans des proportions relativement proches.

Ceci permet de montrer que la tension ne semble pas affecter significativement ni l'oxydation de l'isolant, ni la migration d'espèces chimiques ester, ni la microstructure au vu des mesures réalisées.

### Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, l'influence de la température, de l'humidité et de la présence des semi-conducteurs environnants sur la tenue physico-chimique des isolants électriques a été étudiée. L'objectif premier de cette étude était de déterminer des marqueurs de vieillissement qui pourront être utilisés comme outils afin de pouvoir se forger une idée sur l'historique des contraintes effectivement ressenties par l'isolant d'un câble électrique au cours de son fonctionnement. Ces contraintes pouvant être très variées selon l'emplacement de la section de câble sur le réseau, elles auront un impact différent sur le mécanisme de vieillissement général du câble et sur sa durée de vie en service.

Il est possible de classifier ces marqueurs par catégories. Ainsi, les marqueurs de vieillissement suivants ont été identifiés :

→ Les **marqueurs visuels** : ces marqueurs ne sont pas suffisamment fiables et peuvent donc

entraîner des confusions. Par exemple, nous avons vu que l'aspect brun d'un isolant électrique peut avoir plusieurs origines : réaction des antioxydants avec le DCP résiduel, ou dégradation thermique de l'EVA/EBA qui a préalablement migré des semi-conducteurs dans l'isolant. Il n'est pas possible de juger de l'état de dégradation d'un isolant uniquement par son aspect visuel.

- Les **marqueurs thermiques** donnent des informations importantes sur l'évolution de la morphologie de l'isolant PRC, en suivant par exemple l'évolution de la distribution des tailles des cristallites, la température de fusion ou encore la cristallinité.
- Les **marqueurs mécaniques** donnent une idée de l'état de l'isolant d'un point de vue macroscopique (dégradation ou morphologie). Les propriétés mécaniques, dégradées ou non, peuvent directement être reliées soit à la thermo-oxydation, soit aux propriétés thermiques de l'isolant. L'isolant peut être soumis à des contraintes mécaniques importantes lors du fonctionnement du câble électrique, il est donc important d'étudier cet aspect.
- Les **marqueurs chimiques** : ces marqueurs, identifiés en grande majorité par des analyses IR, permettent d'évaluer l'état d'oxydation de l'isolant. L'évaluation de cet état d'oxydation passe par l'identification et la quantification de nombreuses fonctions carbonyles et hydroxyles, notamment grâce à l'utilisation des indices carbonyle et hydroxyle.
- Les **marqueurs de diffusion**, par leurs présences, indiquent que la réticulation des différents composants des câbles n'est pas totale. Ainsi, plus la quantité d'EVA ou d'EBA retrouvée au sein de l'isolant est importante, plus la quantité de matière extractible est importante. Ces marqueurs permettent également de donner des indications sur la température plus ou moins élevée que l'isolant a pu subir pendant le fonctionnement du câble.

Ainsi, tous ces marqueurs permettent de mieux caractériser l'état de santé d'un isolant, et donc du câble électrique dans son intégralité. En revanche, seules les propriétés chimiques, physico-chimiques et mécaniques ont été étudiées dans ce chapitre. Ainsi, le chapitre suivant s'intéressera aux conséquences sur les propriétés diélectriques.



## **CHAPITRE V : VIEILLISSEMENT MULTI-CONSTRAINTES D'UN MINI-CABLE ET ETUDE DE L'IMPACT SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'ISOLANT PRC**

Un des objectifs de ces travaux de thèse a été de rechercher des liens entre l'évolution physico-chimique de l'isolant et l'évolution de ses propriétés diélectriques afin d'identifier des marqueurs électriques. Dans les travaux précédents (chapitre IV), nous avons identifié un certain nombre de marqueurs de vieillissement (**visuels**, **chimiques**, **thermiques**, **mécaniques** et **diffusions**). Ces marqueurs peuvent être utilisés comme outils pour obtenir des informations sur l'état de dégradation des isolants électriques en PRC d'un point de vue moléculaire, microscopique et macroscopique (propriétés mécaniques). Dans ce chapitre, nous nous intéresserons donc maintenant aux spectres diélectriques (SD) de câbles miniatures et à leurs variations durant le vieillissement. Spécialement réalisés pour l'étude, ces mini-câbles sont constitués d'une couche isolante en PRC, de deux couches semi-conductrices en copolymère polyéthylène-polyester et d'une âme conductrice en cuivre. Leur dimension miniaturisée ont permis de réaliser des vieillissements électriques accéléré sur des longueurs de câbles raisonnables, tout en conservant une architecture identique à celle d'un câble HTA. Le but a été d'étudier les effets d'une contrainte électrique supplémentaire dans les différents mécanismes de dégradations thermiques identifiés au chapitre précédent.

## SOMMAIRE CHAPITRE V

<b>CHAPITRE V : VIEILLISSEMENT MULTI-CONSTRAINTES D'UN MINI-CABLE ET ETUDE DE L'IMPACT SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'ISOLANT PRC .....</b>	<b>243</b>
<b>A. RAPPEL DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT DU MINI-CABLE MODELE .....</b>	<b>245</b>
<b>B. ETUDE DES ECHANTILLONS A L'ETAT NEUF .....</b>	<b>246</b>
<i>B.1. Modèle électrique du mini-câble .....</i>	<i>246</i>
B.1.1. Circuit électrique équivalent du mini-câble .....	246
B.1.2. Circuit équivalent simplifié .....	247
<i>B.2 Résultats expérimentaux .....</i>	<i>250</i>
B.2.1 Mesures à température ambiante .....	250
B.3.2. Mesure de $\tan \delta$ à des températures plus élevées .....	252
<b>C. VIEILLISSEMENT IMPERCEPTIBLE A LEGER .....</b>	<b>258</b>
<i>C.1. Les différentes allures des spectres diélectriques .....</i>	<i>258</i>
<i>C.2. Vieillissement imperceptible .....</i>	<i>259</i>
C.2.1. Vieillissement thermique à 70°C et 90°C .....	259
C.2.2. Vieillissement thermoélectrique à 70°C et 12/16 kV .....	261
<i>C.3. Vieillissement léger avec conséquences sur les propriétés fonctionnelles .....</i>	<i>264</i>
C.3.1. Vieillissement thermoélectrique à 90°C et 12 kV/16 kV .....	264
C.3.2. Caractérisations physico-chimiques des câbles présentant une évolution des propriétés diélectriques .....	266
<b>D. VIEILLISSEMENT EXTREME .....</b>	<b>268</b>
<i>D.1. Evolution des propriétés diélectriques après vieillissement thermique à 140°C .....</i>	<i>268</i>
<i>D.2. Lien avec les mesures physico-chimiques .....</i>	<i>270</i>
<b>E. MODELISATION DES REPONSES DIELECTRIQUES OBSERVEES .....</b>	<b>271</b>
<i>E.1. Obtention d'un signal particulier .....</i>	<i>271</i>
<i>E.2. Modélisation des signaux pré et post-claquage .....</i>	<i>272</i>

## Chapitre V

### A. Rappel des Conditions de vieillissement du mini-câble modèle

Dans ce chapitre seront analysés des échantillons qui ont subi uniquement une contrainte thermique et des échantillons ayant subi une contrainte électrique élevée en supplément de la contrainte thermique. Les deux tableaux suivants résument leurs conditions de vieillissement.

*Tableau 26 : Conditions de vieillissement thermique seul*

	<i>Câble a</i>	<i>Câble b</i>	<i>Câble c</i>
<i>Température de vieillissement (°C)</i>	70	90	140
<i>Durée de vieillissement (mois)</i>	9	9	1

*Tableau 27 : Conditions de vieillissement thermoélectrique*

	<i>Câble 1</i>	<i>Câble 2</i>	<i>Câble 3</i>	<i>Câble 4</i>	<i>Câble 5</i>
<i>Température de vieillissement (°C)</i>	70	70	90	90	90
<i>Tension appliquée (kV)</i>	16	12	16	12	12
<i>Champ électrique maximum dans l'isolant (kV/mm efficaces)</i>	15,7	11,8	15,7	11,8	11,8
<i>Durée de vieillissement (mois)</i>	6	6	6	6	6
<i>Nombre de claquages</i>	0	0	> 5	2	2

Des échantillonnages réguliers ont été réalisés afin de mener des analyses physico-chimiques sur les isolants. Des caractérisations en spectroscopie diélectrique ont été directement réalisées périodiquement sur les différentes longueurs de mini-câble après avoir coupé l'alimentation électrique. Les dimensions du mini-câble et toutes les conditions de mise en œuvre expérimentales ont été détaillées dans le « **chapitre II : matériaux et méthodes** ».

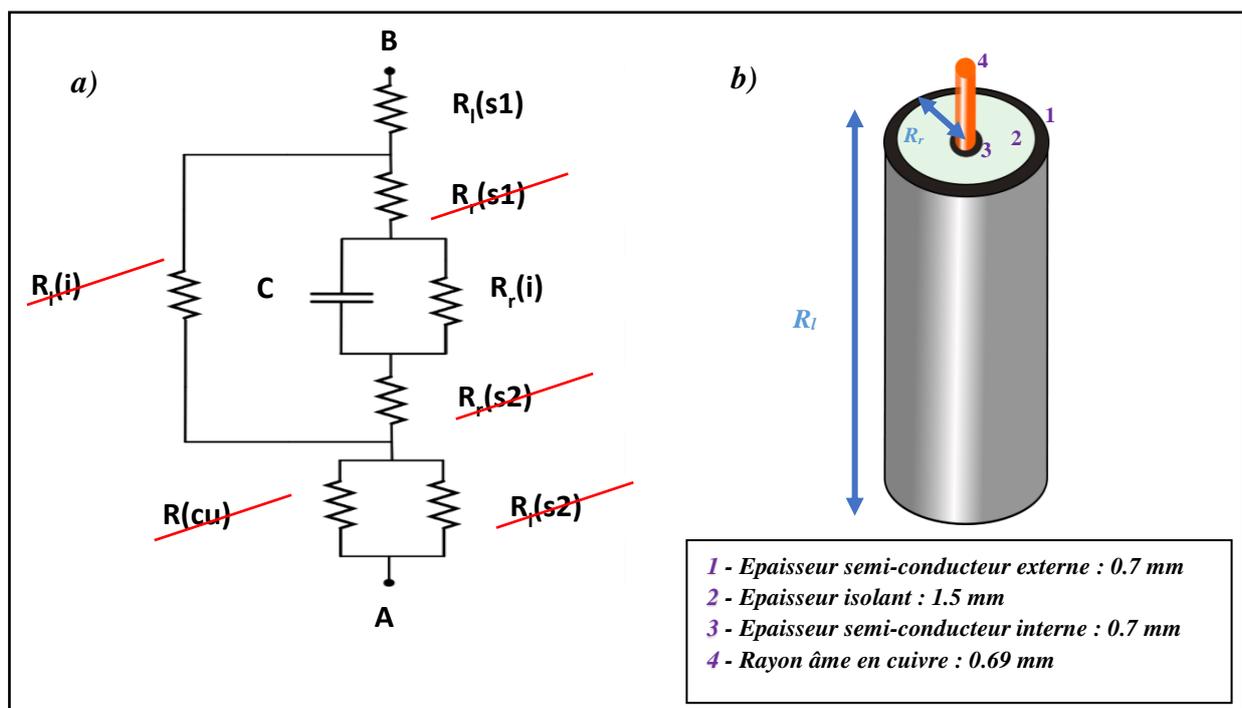
## B. Etude des échantillons à l'état neuf

### B.1. Modèle électrique du mini-câble

Comme nous l'avons décrit précédemment, des mesures préliminaires ont été réalisées sur des tronçons de mini-câble pour déterminer ses caractéristiques électriques à l'état initial. La capacité linéique, les résistivités et les résistances des couches isolantes et semi-conductrices ont ainsi été déterminées et sont recensées à la *section C.2 et dans le Tableau 13 du Chapitre III*.

#### B.1.1. Circuit électrique équivalent du mini-câble

En prenant en compte l'ensemble des couches qui constituent le câble, le schéma électrique du câble est le suivant (*figure 139*) :



**Figure 139:** a) Schéma électrique complet du câble F (les éléments ayant une contribution négligeable sont identifiés et barrés en rouge) b) Rappel des dimensions du mini-câble

avec  $R_l(s1)$  la résistance longitudinale du semi-conducteur externe

$R_r(s1)$  la résistance radiale du semi-conducteur externe

$R_l(s2)$  la résistance longitudinale du semi-conducteur interne

$R_r(s2)$  la résistance radiale du semi-conducteur interne

$R_l(i)$  la résistance longitudinale de l'isolant

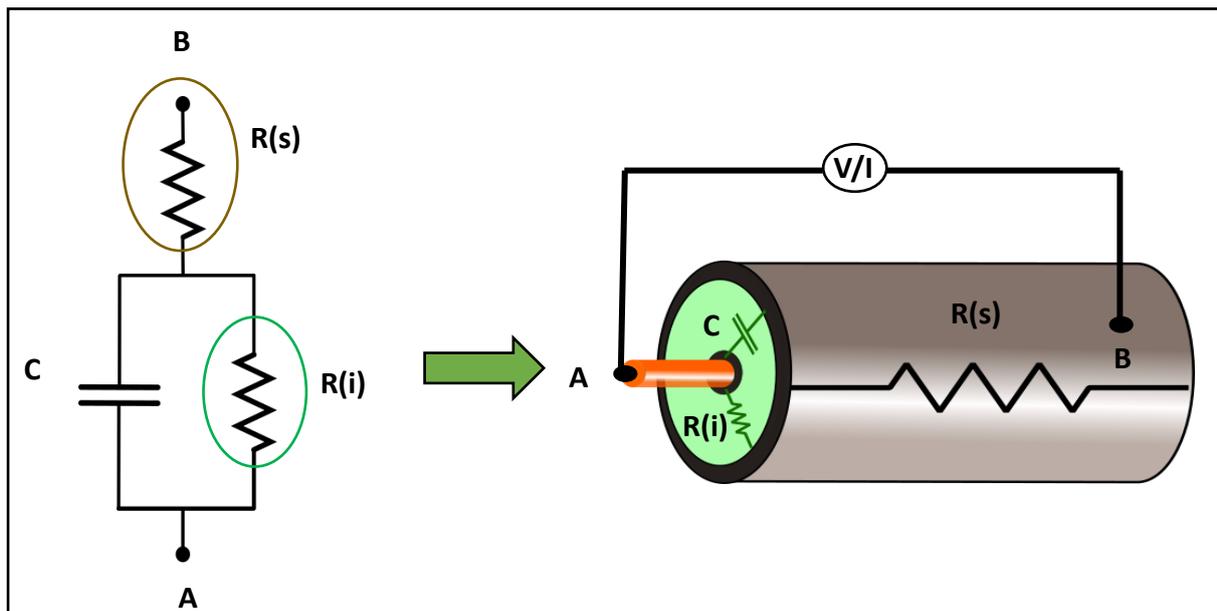
$R_r(i)$  la résistance radiale de l'isolant

$R(Cu)$  la résistance du cuivre

Les barres rouges représentent les composantes qui peuvent être négligées. Le paragraphe suivant expose la démarche de simplification du circuit électrique précédant.

### B.1.2. Circuit équivalent simplifié

Les valeurs mesurées pour les différentes résistances (*voir tableau 13*) permettent de simplifier le schéma précédant. En effet, la résistance radiale de l'isolant est beaucoup plus importante que celles correspondant aux semi-conducteurs et au cuivre, qui peuvent donc être largement négligées. D'autre part, le semi-conducteur externe possède une résistivité  $\rho(s)$  très faible et donc une résistance longitudinale  $R_l(s)$  très faible par rapport à celle de l'isolant ( $>10^{15} \Omega$ ). Le schéma équivalent du mini-câble se réduit alors à (*figure 140*) :



*Figure 140: Schéma électrique équivalent simplifié du mini-câble*

avec  $R(s)$  la résistance longitudinale du semi-conducteur externe

$R(i)$  la résistance radiale de l'isolant

$C$  la capacité du câble

## Chapitre V

L'impédance complexe de ce circuit R(s)R(i)C s'écrit :

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (1)$$

à savoir

$$Z^* = R(s) + \underbrace{\frac{R(i)}{1 + \omega^2 C^2 R(i)^2}}_{Z'} - j \underbrace{\frac{\omega R(i)^2 C}{1 + \omega^2 C^2 R(i)^2}}_{Z''} \quad (2)$$

avec  $\omega$  la pulsation de la tension appliquée au circuit

Le facteur de perte est un paramètre souvent utilisé pour déterminer la qualité d'un isolant. Il traduit la puissance dissipée dans le diélectrique et correspond au rapport des impédances réelle et imaginaire :

$$\tan \delta = \frac{Z'}{Z''}$$

En utilisant l'équation (2), il ressort :  $\tan \delta = \frac{R(s)}{R(i)} \frac{1}{\omega R(i)C} + \omega R(s)C + \frac{1}{\omega R(i)C}$  (3)

La résistance de l'isolant étant beaucoup plus importante que celle du semi-conducteur externe (de plusieurs décades), le premier terme de l'équation (3) peut être négligé par rapport aux deux autres et l'équation simplifiée s'écrit:

$$\tan \delta = \omega R(s)C + \frac{1}{\omega R(i)C} \quad (4)$$

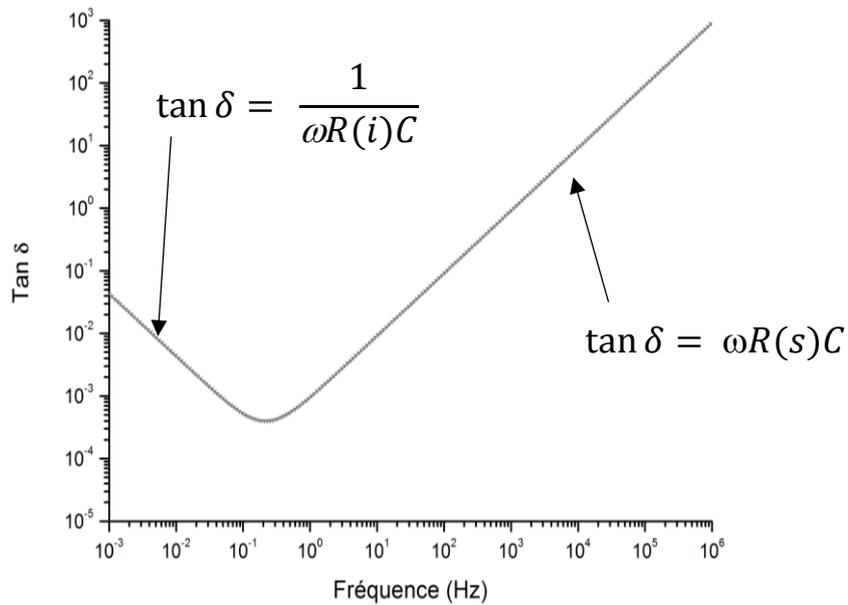
En *basse fréquence*, le premier terme de l'équation (4) devient très faible alors que le second augmente proportionnellement à  $1/\omega$ . Pour les fréquences basses, le facteur de perte se réduit donc à :

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega R(i)C} \quad (5)$$

En *haute fréquence*, le terme en  $1/\omega$  devient négligeable et le facteur de perte est dominé par la résistance série du semi-conducteur externe. Il peut donc s'exprimer ainsi :

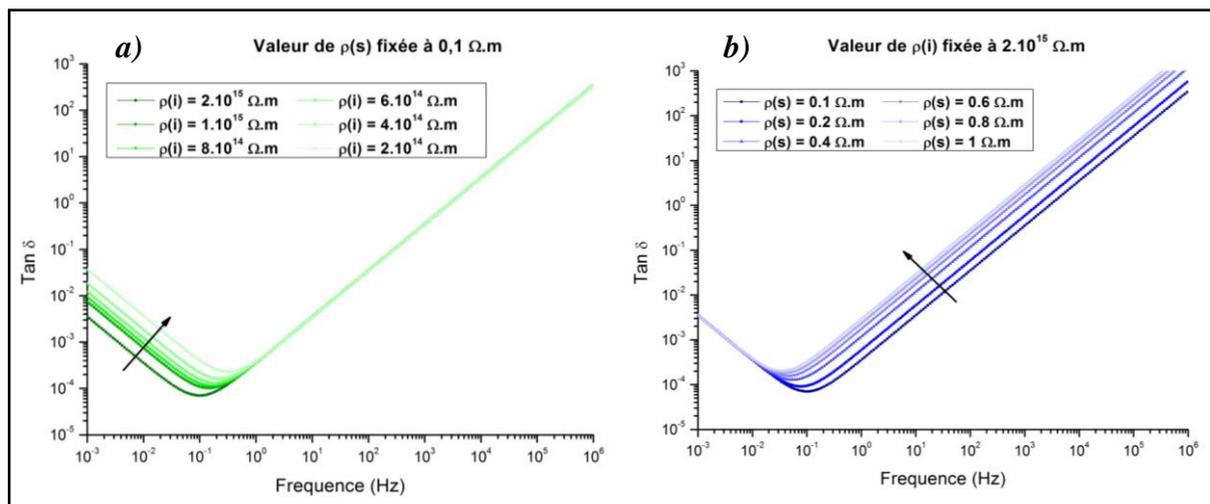
$$\tan \delta = \omega R(s)C \quad (6)$$

L'évolution avec la fréquence du facteur de perte du circuit équivalent du mini-câble est illustrée dans la **figure 141** suivante sur laquelle ont été indiquées la partie du spectre correspondant essentiellement à la contribution de l'isolant et celle faisant ressortir de façon prépondérante la contribution du semi-conducteur.



**Figure 141:** Evolution du facteur de perte d'un circuit  $R(s)R(i)C$  en fonction de la fréquence

Des simulations réalisées avec des valeurs des résistivités de l'isolant  $\rho(i)$  et du semi-conducteur  $\rho(s)$  autour des valeurs mesurées expérimentalement sont présentées sur **la figure 142** ci-dessous. Elles permettent d'anticiper l'influence des variations de ces résistivités sur le spectre de  $\tan \delta$  correspondant à un mini-câble de 6 m de longueur, tels que les échantillons soumis au vieillissement.



**Figure 142:** Evolution de  $\tan \delta$  pour différentes valeurs de  $\rho(i)$  (a) et de  $\rho(s)$  (b)

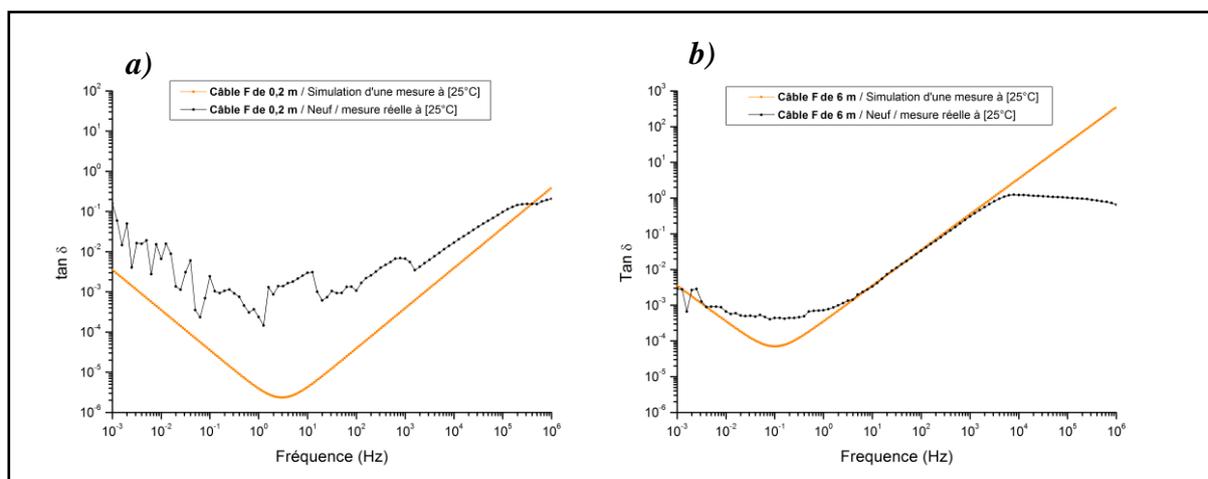
Les évolutions des résistivités de l'isolant et du semi-conducteur pourraient donc constituer de bons marqueurs électriques de l'état de dégradation de l'isolant. Ils permettraient, par ailleurs, d'évaluer de façon non destructive l'état de l'isolation.

## B.2 Résultats expérimentaux

### B.2.1 Mesures à température ambiante

#### *i. Corrélation modèle et mesure*

Des mesures de facteurs de perte ont tout d'abord été réalisées sur différentes longueurs de câble à température ambiante. **La figure 143** suivante propose une comparaison entre les simulations et les mesures réalisées sur un échantillon de 0,2 mètres et d'un échantillon de 6 mètres, tous les deux à l'état neuf.



**Figure 143:** Mesure de  $\tan \delta$  sur 6 m de câble (a) et 0,2 m de câble (b)

## Chapitre V

Ces premières mesures permettent de tirer les conclusions suivantes :

→ Sur un câble de longueur importante (*figure 143b*), on observe une bonne corrélation entre courbe théorique (**en orange**) et courbe expérimentale (**en noir**) dans le domaine des très basses fréquences et des hautes fréquences. On remarque tout de même une différence dans les très hautes fréquences ( $> 10^4$  Hz), qui semble être un phénomène lié à des problèmes de contacts ne concernant pas l'isolant. On notera également que la précision de la mesure diminue dans le domaine des très basses fréquences ( $< 10^{-2}$  Hz). Ceci est dû à la valeur très élevée de la résistance de l'isolant, qui induit des valeurs de courant résistif à la limite de la sensibilité de l'appareil. Pour augmenter cette dernière, il faut soit augmenter encore la longueur du câble (difficilement réalisable à l'échelle du laboratoire), soit faire baisser la valeur de  $\rho(i)$  en augmentant par exemple la température.

Si la région des basses fréquences correspond à un domaine où la conduction dans l'isolant est dominante et la polarisation négligeable, le domaine des fréquences intermédiaires correspond à des mécanismes de polarisation dans le matériau dont le schéma équivalent ne rend pas compte. Cette région peut être affectée par la production ou la migration de produits polaires dans l'isolant et pourra éventuellement être exploitée pour mieux comprendre l'effet du vieillissement.

→ Sur les mini-câbles de faible longueur, les incertitudes de mesure sont plus importantes. En effet, la valeur de  $\rho(i)$  précédemment mesurée à température ambiante implique que la résistance radiale de l'isolant  $R_r(i)$  est trop élevée pour cette longueur câble ( $> 10^{15} \Omega$ ). Ainsi, les valeurs du courant résistif que l'appareil doit mesurer sont à la limite de la sensibilité de l'appareil, ce qui implique que les valeurs de  $\tan \delta$  affichées manquent de fiabilité.

### ii. Influence de la longueur du câble

L'expression des différents constituants du circuit équivalent simplifié peuvent s'exprimer ainsi :

$$\text{- Résistance de l'isolant : } R_i = \rho(i) \frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2\pi l} \quad (7)$$

$$\text{- Capacité de l'isolant : } C = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\ln(r_e/r_i)} l \quad (8)$$

$$\text{- Résistance du semi-conducteur : } R(s) = \rho(s) \frac{1}{S} \quad (9)$$

## Chapitre V

Le produit  $R(i)C$  vaut alors  $\tau(i) = \rho(i)\epsilon_0\epsilon_r$ , appelé constante de temps diélectrique de l'isolant et ne dépend pas de la longueur du câble. En introduisant dans l'équation (4) les expressions de  $R(i)$ ,  $R(s)$  et  $C$ , on obtient :

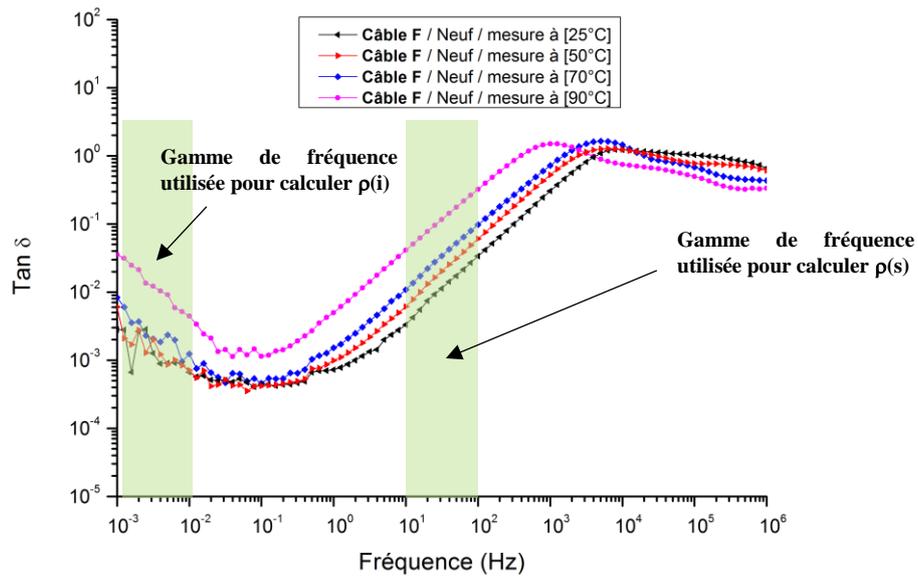
$$\tan \delta = \omega\rho(s) \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\ln(r_e/r_i)} \frac{l^2}{S} + \frac{1}{\omega\rho(i)\epsilon_0\epsilon_r} \quad (10)$$

Ainsi, pour des longueurs  $l$  faibles, le premier terme est faible et donc la contribution du semi-conducteur est moins présente sur les spectres diélectriques. A l'inverse, pour des longueurs élevées, la contribution de la résistance série provenant du semi-conducteur sera plus importante, ce qui rendra moins visible la réponse caractéristique de l'isolant. Néanmoins, il a été décidé de travailler avec des câbles longs, d'au moins 6 mètres. En effet, comme nous pouvons le voir sur **la figure 143**, il s'agit d'un compromis acceptable permettant d'obtenir une précision de mesure compatible avec l'observation d'une variation de  $\tan \delta$  au cours du vieillissement de ce câble. Une attention toute particulière sera portée aux variations de ce paramètre dans un domaine de fréquences comprises entre 0.1 et  $10^{-3}$  Hz. Afin d'améliorer la mesure de  $\tan \delta$ , il est également possible d'augmenter la température de mesure. Ceci permet de diminuer la résistivité de l'isolant, et son impact est exploré dans le paragraphe suivant.

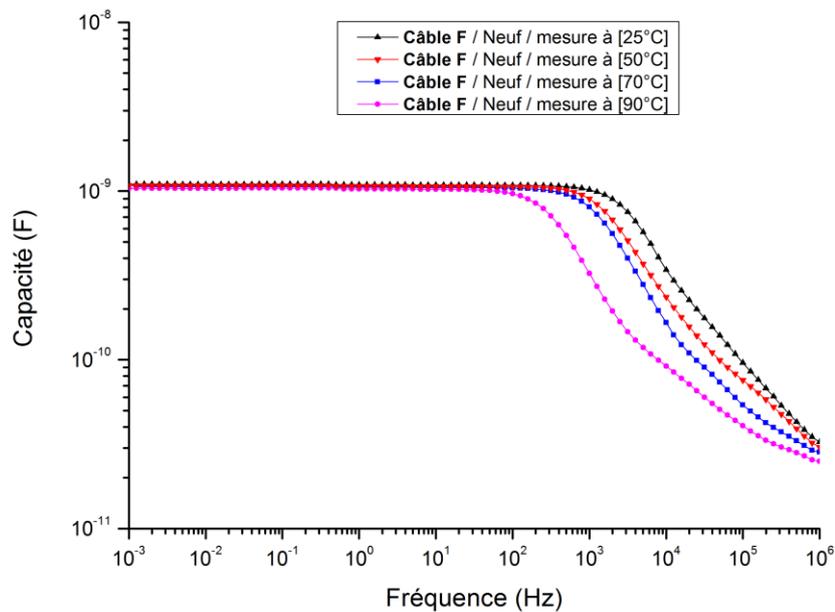
### **B.3.2. Mesure de $\tan \delta$ à des températures plus élevées**

#### *i. Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température de mesure*

Des mesures de spectres diélectriques en fréquence ont été menées sur des câbles type F neufs de 6 mètres de longueur à trois températures supplémentaires : 50°C, 70°C et 90°C. Les résultats obtenus sont présentés sur **les figures 144 et 145** ci-dessous :



**Figure 145:** Evolution de  $\tan \delta$  en fonction de la température de mesure



**Figure 144:** Evolution de la capacité  $C$  en fonction de la température de mesure

Ces différentes mesures montrent que :

→ Une augmentation de la température de mesure provoque une augmentation de  $\tan \delta$  dans le domaine des basses fréquences et donc une diminution de  $\rho(i)$ . D'autre part, l'augmentation de  $\tan \delta$  dans le domaine des hautes fréquences indique que  $\rho(s)$  a augmenté avec la température de mesure. La capacité est, quant à elle, invariante de la température

## Chapitre V

aux basses fréquences.

- Aux basses fréquences, les incertitudes restent assez élevées pour des mesures en dessous de 90°C. Cela veut dire que  $\rho(i)$  n'est pas suffisamment faible pour espérer une mesure de  $\tan \delta$  avec une bonne fiabilité.
- Concernant la mesure à 90°C, aux basses fréquences,  $\tan \delta$  évolue avec une pente de -1, en mettant bien en évidence la contribution du mécanisme majoritaire de conduction DC (courant continu) dans cette partie du spectre [205]. Aux trois autres températures, les pentes aux basses fréquences sont également proches de -1, malgré les incertitudes de mesure.

### ii. Calcul des résistivités $\rho(i)$ et $\rho(s)$ à partir de $\tan \delta$

De l'équation (6) correspondant aux *fréquences hautes*, on peut extraire :

$$R(s) = \frac{\tan \delta}{\omega C} = \frac{\tan \delta}{2\pi f C} \quad (11)$$

De l'équation (5), correspondant aux *fréquences basses*, on obtient :

$$R(i) = \frac{1}{\omega C \tan \delta} = \frac{1}{2\pi f \tan \delta C} \quad (12)$$

A partir des deux équations précédentes et des équations (7) et (9), il est alors possible de remonter aux valeurs de  $\rho(i)$  et  $\rho(s)$ . Ces valeurs ont été évaluées à partir de moyenne de valeurs de  $R(i)$  et  $R(s)$  déterminées respectivement entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  Hz et entre  $10^1$  et  $10^2$  Hz (*voir figure 140*). **Le tableau 28** suivant regroupe les valeurs  $\rho(i)$  et  $\rho(s)$  ainsi calculées pour toutes les températures de mesure.

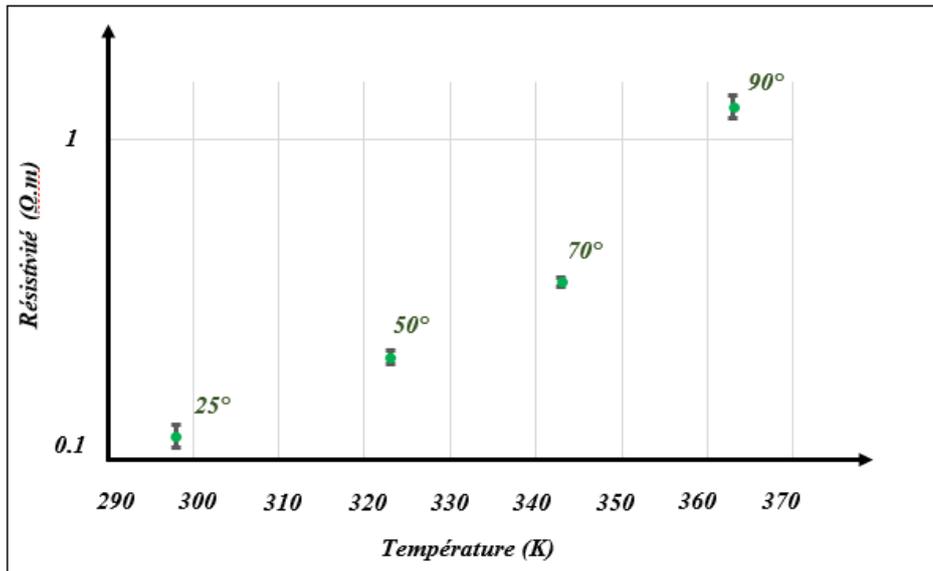
Tableau 28 : Evaluation de  $\rho(i)$  et  $\rho(s)$  en fonction de la température de mesure

	25°C	50°C	70°C	90°C
$\rho_s (\Omega.m)$	0,12 +/- 0,01	0,21 +/- 0,01	0,36 +/- 0,01	1,26 +/- 0,1
$\rho_i (\Omega.m)$	2,1 +/- 1,7.10 <sup>15</sup>	1,7 +/- 0,7.10 <sup>15</sup>	1,2 +/- 0,7.10 <sup>15</sup>	2,0 +/- 0,2.10 <sup>14</sup>

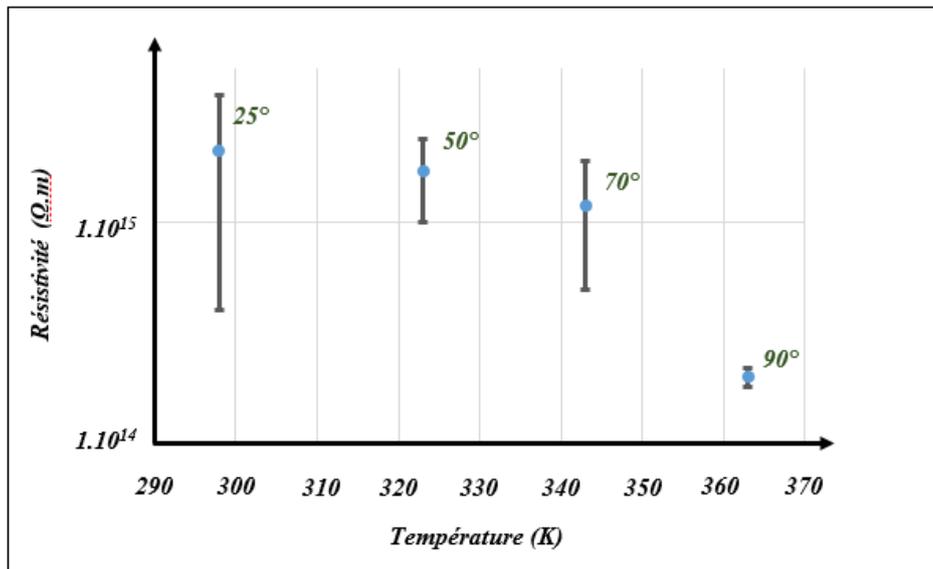
On remarque que les incertitudes sur le calcul des différentes résistivités du semi-conducteur sont très faibles. En revanche, elles restent assez élevées concernant la résistivité de l'isolant, notamment pour des mesures en dessous de 90°C. On notera toutefois que, plus la

## Chapitre V

température de mesure est élevée, plus l'incertitude sur la mesure diminue, ce qui est en accord avec le fait que  $\rho(i)$  diminue avec la température (et donc que la composante résistive du courant mesuré par l'appareil augmente). Les incertitudes restent inférieures à celles obtenues par des mesures directes de courant de conduction (voir chapitre III). Les deux *figures 146 et 147* suivantes illustrent bien ce phénomène :



*Figure 146: Evolution de  $\rho(s)$  en fonction de la température*



*Figure 147: Evolution de  $\rho(i)$  en fonction de la température*

## Chapitre V

### iii. Graphes d'Arrhenius

Pour des champs électriques faibles ( $< 1 \text{ kV.mm}^{-1}$ ), la conductivité des isolants est invariante par rapport au champ électrique - on parle alors de régime ohmique. A faible champ, l'évolution de la conductivité en fonction de la température obéit à une loi de type Arrhenius :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{RT}$$

avec  $\sigma$  la conductivité du matériau ( $\text{S.m}^{-1}$ )

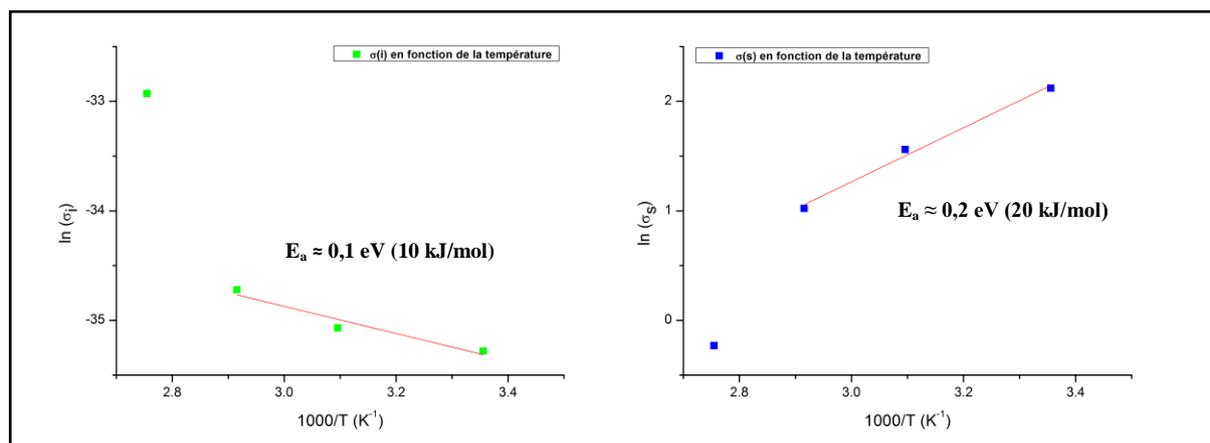
$\sigma_0$  la conductivité du matériau à  $T = \infty$  ( $\text{S.m}^{-1}$ )

$E_a$  l'énergie d'activation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ), correspondant au mécanisme de saut

$R$  la constante des gaz parfaits égale à  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$T$  la température de mesure (K)

Les graphes suivants (**figure 148**) représentent l'évolution de  $\ln \sigma$  en fonction de  $1000/T$  pour le semi-conducteur  $s$  et l'isolant  $i$  :



**Figure 148:** Graphes d'Arrhenius pour  $\sigma(i)$  et  $\sigma(s)$

On remarque dans les deux cas que la conductivité semble suivre une loi d'Arrhenius pour des températures inférieures à  $90^\circ\text{C}$ . Il est donc possible de déterminer les énergies d'activation en exploitant les pentes des graphes correspondants entre  $25^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ . Ainsi, on trouve  $E_a(\sigma_i) \approx 0,1 \text{ eV}$  et  $E_a(\sigma_s) \approx 0,2 \text{ eV}$ . Des valeurs supérieures à  $1 \text{ eV}$  sont généralement reliées à de la conduction ionique [237, 205]. Le champ électrique élevé peut favoriser la décomposition des antioxydants ou des sous-produits de réticulation comme l'acetophenone en espèces chimiques ioniques. Dans les cas présents, les énergies d'activation sont inférieures à  $1 \text{ eV}$ , ce qui correspond plutôt à une conduction régie par des pièges à électrons.

## Chapitre V

---

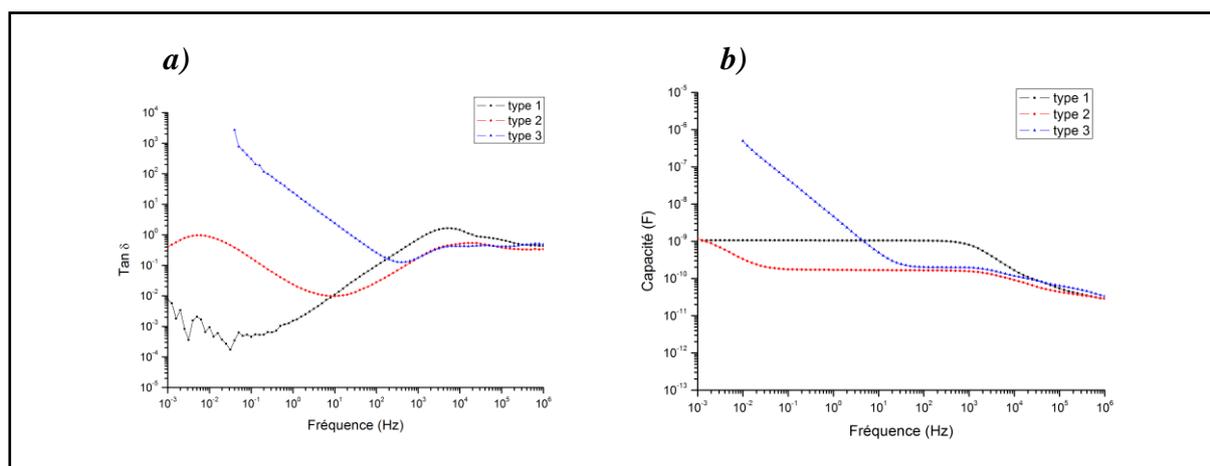
### Conclusion de la partie B

Cette première partie aura permis de définir une méthode pour suivre l'évolution des grandeurs électriques caractéristiques de l'isolant du câble F au cours des vieillissements. Les mesures des résistivités étant moins précises par les méthodes de mesure directe (*voir chapitre III*), nous utiliserons les valeurs déterminées à partir des mesures de  $\tan \delta$  (*voir tableau 28*) pour la suite du travail. Bien que les mesures soient parfois difficiles aux basses fréquences, une augmentation de la température de mesure jusqu'à 90°C permet d'obtenir des spectres diélectriques de qualité suffisante.

### C. Vieillessement imperceptible à léger

#### C.1. Les différentes allures des spectres diélectriques

Pour suivre les vieillissements thermoélectriques des câbles F, une campagne de mesure a été mise en place avec des prélèvements réguliers d'échantillons pour des caractérisations physico-chimiques et des mesures en SD. Lors de cette campagne, nous avons pu observer trois types de spectres, illustrés ci-dessous (*figure 149*) :



**Figure 149:** Spectres diélectriques typiques observés sur les câbles durant le vieillissement

- La courbe en noir concerne un cas classique, avec (a) l'évolution de  $\tan \delta$  d'un circuit RRC et (b) une évolution de la capacité indépendante de la fréquence sur toute la gamme de fréquences étudiée.
- La courbe en bleu est un exemple de spectre observé avant le claquage du câble étudié: l'augmentation importante de  $\tan \delta$  et de la capacité  $C$  en fonction de la fréquence (avec une pente de  $-1$ ), ce qui montre un comportement résistif.
- La courbe rouge est, à priori, un état intermédiaire avec une augmentation de la capacité vers  $0,1$  Hz. Nous étudierons plus en détail ce cas de figure dans la partie E de ce chapitre.

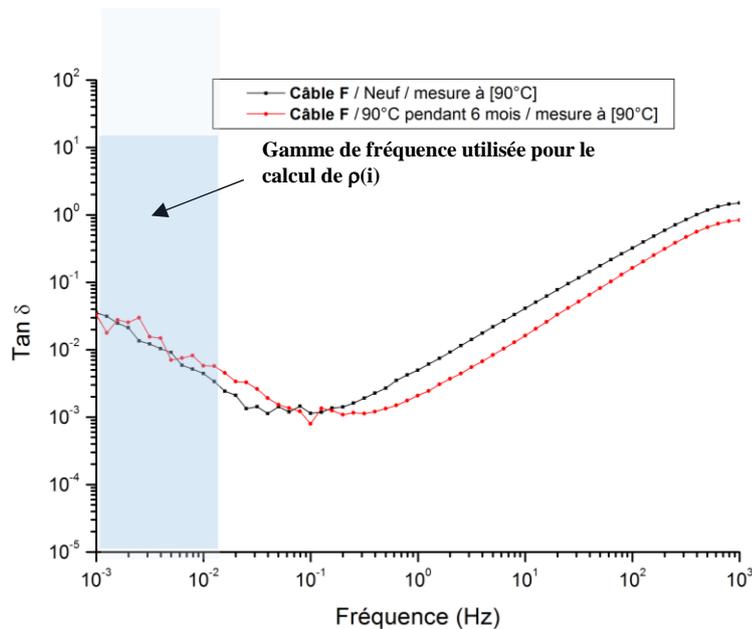
Dans la partie suivante, nous détaillerons tout d'abord les résultats obtenus sur des câbles qui ont subi une très faible dégradation des propriétés diélectriques.

### C.2. Vieillessement imperceptible

#### C.2.1. Vieillessement thermique à 70°C et 90°C

Certains câbles ont été vieillis uniquement en température à 70°C et 90°C, pendant des temps prolongés (> 5000h). Ensuite, les mesures de SD réalisées sur ces câbles ont été corroborées à des analyses physico-chimiques telles que celles présentées dans le *chapitre IV*.

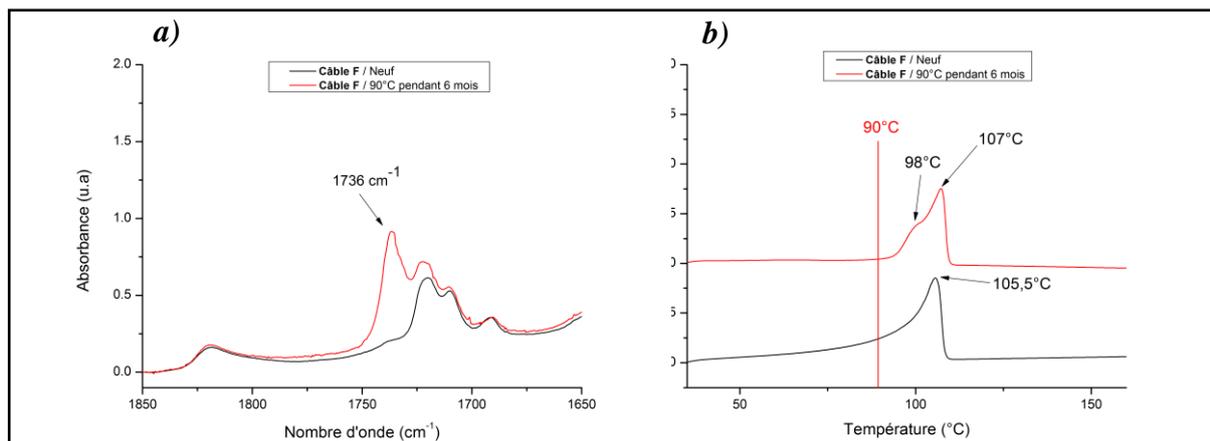
Nous n'avons pas observé d'évolution notable du facteur de perte pendant le vieillissement thermique à ces deux températures. *La figure 150* suivante représente, pour exemple, la comparaison de deux spectres diélectriques mesurés à 90°C sur un câble de 7 mètres à l'état initial (neuf) et après vieillissement à 90°C (V90) pendant plus de 5000h (câble b).



**Figure 150: Spectres de  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence pour un câble F avant et après vieillissement à 90°C pendant 5000h**

Les différences entre les deux spectres sont minimales, surtout dans la partie des fréquences basses. Si on calcule  $\rho(i)$  en utilisant la partie du spectre allant de  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  Hz, on obtient  $\rho(i)_{neuf} = 2,00.10^{14} \Omega m$  et  $\rho(i)_{v90c} = 2,02.10^{14} \Omega m$ . Avec une incertitude sur la mesure d'environ  $0,2.10^{14} \Omega m$ , ce résultat ne permet pas de conclure quant à une évolution de l'isolant du câble.

Des analyses IR et DSC ont également été réalisées sur les isolants à chaque campagne de prélèvement. *La figure 151* suivante représente le spectre en transmission et le thermogramme obtenus sur l'isolant du câble précédent.



**Figure 151:** Spectre IR en transmission (a) et thermogramme DSC (b) de l'isolant du câble F neuf et après vieillissement à 90°C pendant 6 mois

Comme nous avons pu le voir au chapitre IV, une exposition prolongée à cette température provoque une légère diffusion d'EBA des semi-conducteurs vers l'isolant, avec un pic caractéristique des liaisons C=O du monomère acrylate de butyle centré sur 1736 cm<sup>-1</sup>. A l'exception des pics caractéristiques de l'oxydation initiale du matériau lors de sa mise en œuvre, on ne constate pas ici de phénomène d'oxydation important. De plus, le thermogramme DSC est bien caractéristique d'une température de vieillissement à 90°C, avec l'apparition d'un phénomène de recuit et une diminution de la distribution des tailles des cristallites (disparition des cristallites les plus petites) ainsi qu'une légère augmentation du taux de cristallinité (+2%). Concernant le câble vieilli à 70°C, les phénomènes sont moins importants et, de même, il n'a pas été observé d'évolution du spectre diélectrique.

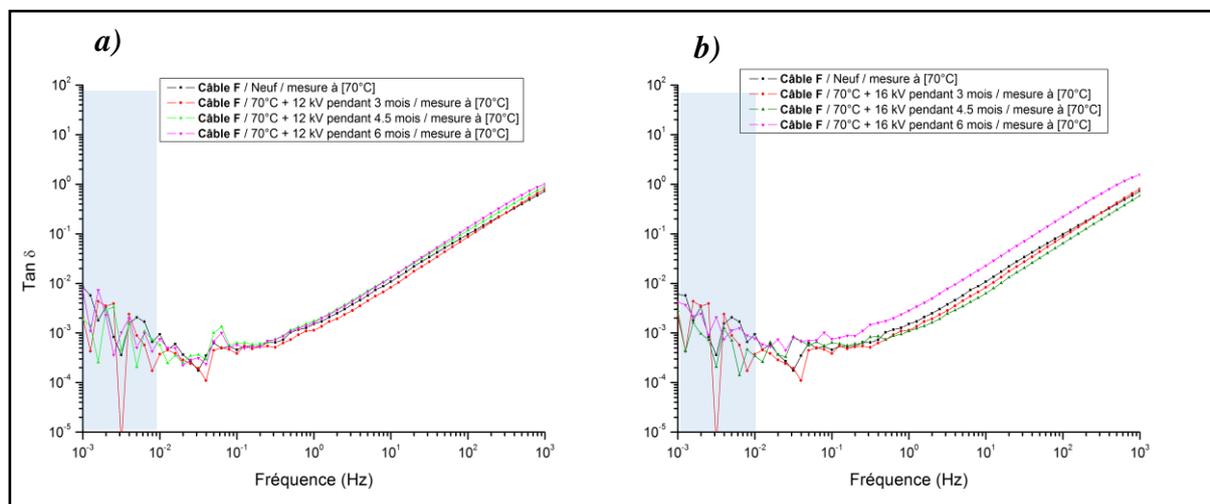
On peut donc conclure que le vieillissement thermique seul à ces deux températures n'a pas induit de vieillissement perceptible du câble, même après des temps de vieillissement importants.

Pour étudier l'influence d'un champ fort appliqué au câble lorsqu'il est soumis à la contrainte thermique, d'autres échantillons (câbles 1 à 5) ont été vieillis à ces deux températures avec l'ajout de tensions alternatives (50 Hz) de valeurs efficaces de 12 kV et 16 kV (champ efficace maximum dans l'isolant de 11,8 kV/mm et 15,7 kV/mm respectivement).

## Chapitre V

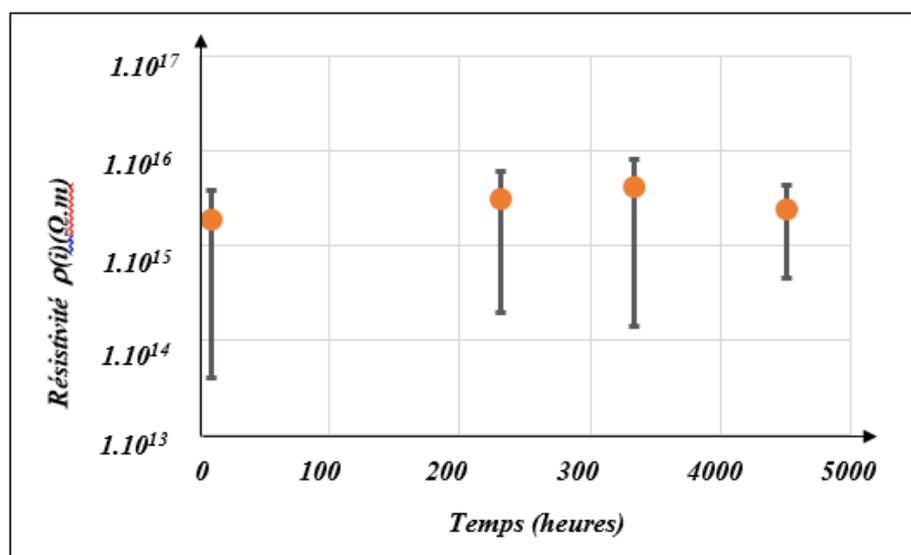
### C.2.2. Vieillesse thermoélectrique à 70°C et 12/16 kV

Les résultats de SD sur deux câbles vieillis sous champ électrique à 70°C sont représentés dans *la figure 152* suivante.

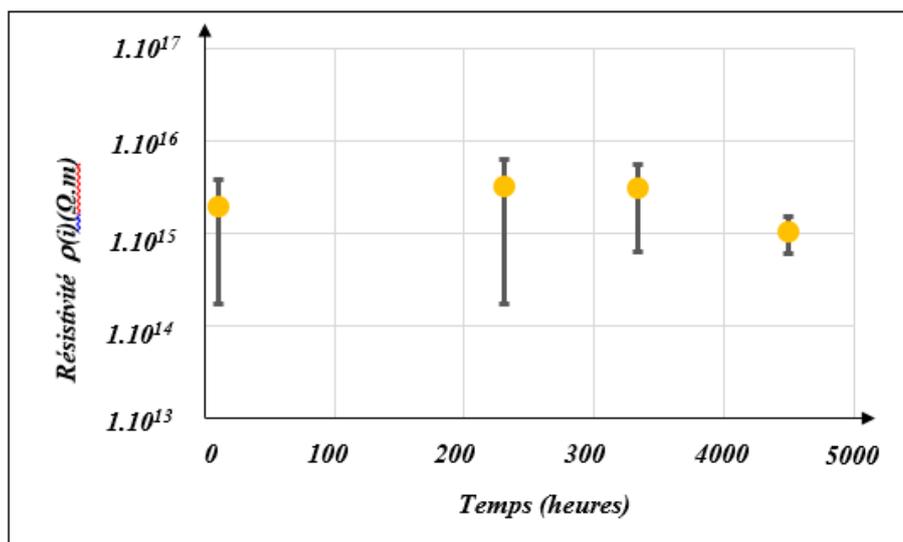


**Figure 152:** Spectres diélectriques a) du câble 1 (70°C + 12 kV) et b) du câble 2 (70°C + 16 kV)

Les vieillissements de ces câbles ayant eu lieu à 70°C, les mesures des SD ont été réalisées au maximum à 70°C. Les valeurs de résistivités, calculées sur la gamme de fréquences comprise entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-2</sup> Hz pour l'isolant sont indiquées par la suite en *figures 153 et 154* pour respectivement les vieillissements à 12 et 16 kV.



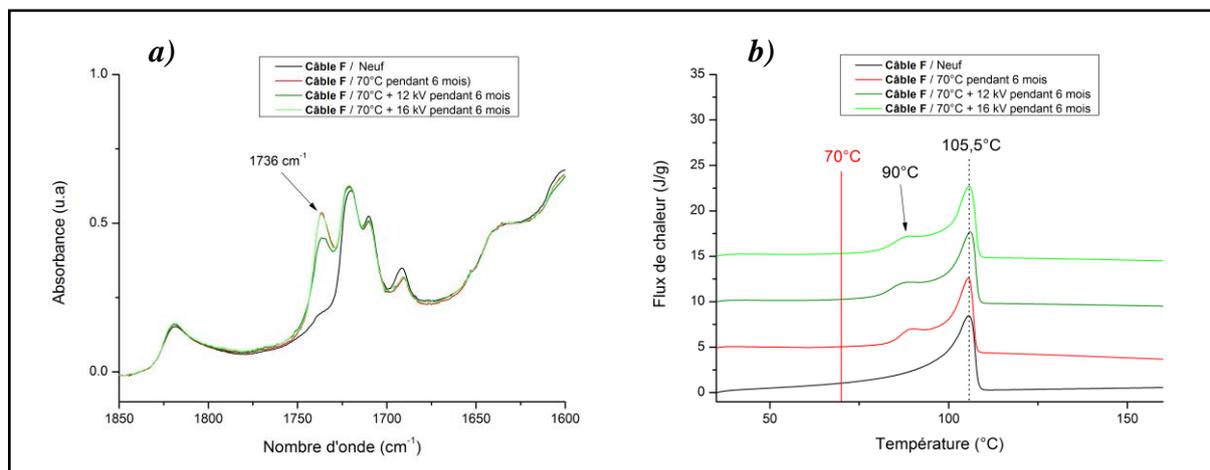
**Figure 153:** Evolution de  $\rho(i)$  en fonction du temps, câble 2 vieilli à 70°C + 12 kV



**Figure 154:** Evolution de  $\rho(i)$  en fonction du temps, câble 1 vieilli à 70°C + 16 kV

Les résultats des mesures aux fréquences basses sont affectés par l'imprécision due à la forte résistivité du diélectrique à cette température. Cette imprécision a pourtant tendance à diminuer avec le temps, ce qui pourrait être le signe d'une légère évolution de la résistivité (diminution).

Des analyses IR et DSC ont également été menées sur ces isolants. **La figure 155** suivante propose un rappel des spectres et des thermogrammes associés à ces mesures :



**Figure 155:** Spectre IR en transmission (a) et thermogrammes DSC (b) de l'isolant du câble F après vieillissement à 70°C / 70°C + 12 kV / 70°C + 16 kV

Les mesures IR et DSC sont caractéristiques d'un vieillissement thermique à 70°C, avec l'apparition d'une légère migration (pic centré sur 1736  $cm^{-1}$ ) et la disparition des cristallites les plus petites (modification de la distribution des tailles de cristallites) associée à un recuit de

## Chapitre V

---

l'isolant. La présence du champ électrique pendant le conditionnement ne semble pas affecter ces deux phénomènes, les légères variations en IR étant liées à l'homogénéité de la température qui n'est pas parfaite dans les étuves. Les câbles 1 et 2 ne montrent donc pas de signe de dégradation accentuée de l'isolant malgré l'ajout d'une forte contrainte électrique supplémentaire.

Cette première section montre que, malgré la présence de quelques marqueurs physico-chimiques de vieillissement, comme la diffusion d'espèces chimiques polaires et la légère modification de la morphologie de l'isolant, les caractéristiques diélectriques restent inchangées, ou les modifications sont tellement faibles que la précision de l'appareil de mesure ne permet pas de les détecter avec certitude. Par ailleurs, aucun claquage ne s'est produit sur ces câbles au cours des vieillissements thermoélectriques, ce qui suggère qu'ils sont toujours aptes à assurer leurs fonctions, même après plus de 5000 h sous contraintes.

Les prochaines sections présentent les résultats obtenus sur des câbles qui ont subi une légère évolution de leurs spectres diélectriques au cours du vieillissement thermoélectrique.

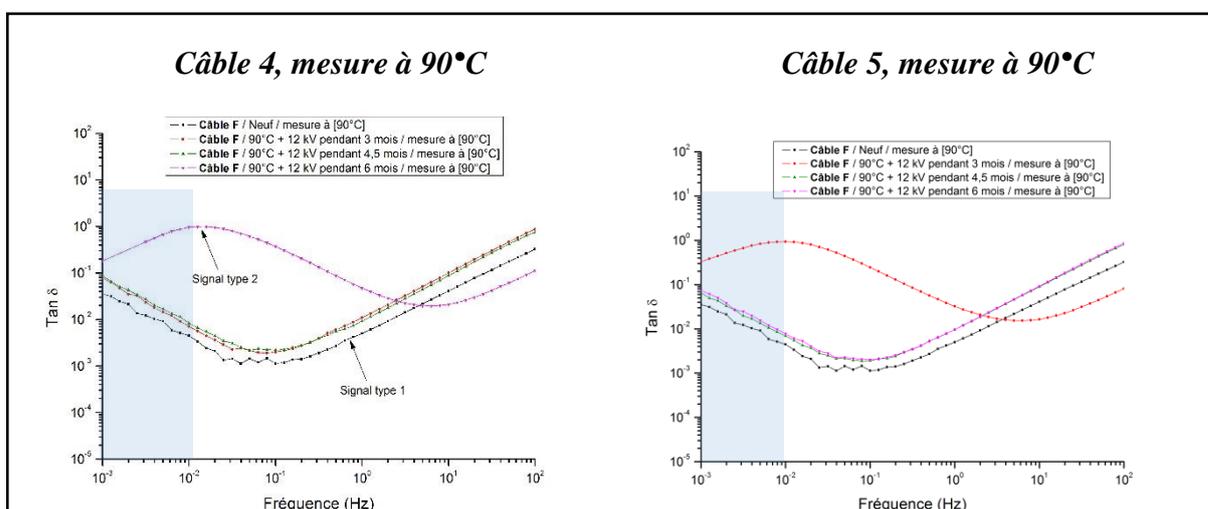
### C.3. Vieillessement léger avec conséquences sur les propriétés fonctionnelles

#### C.3.1. Vieillessement thermoélectrique à 90°C et 12 kV/16 kV

##### *i. Vieillessement à 90°C sous 12 kV*

Contrairement aux câbles 1 et 2 précédemment étudiés, plusieurs claquages sont intervenus au cours de ce vieillissement, réalisé sur deux tronçons câbles (notés câbles 4 et 5) afin de vérifier la reproductibilité. La température, plus élevée de 20°C, a donc joué un rôle important dans la multiplication de ces claquages.

*La figure 156* illustre les spectres diélectriques mesurés à 90°C à plusieurs moments pendant le vieillissement :

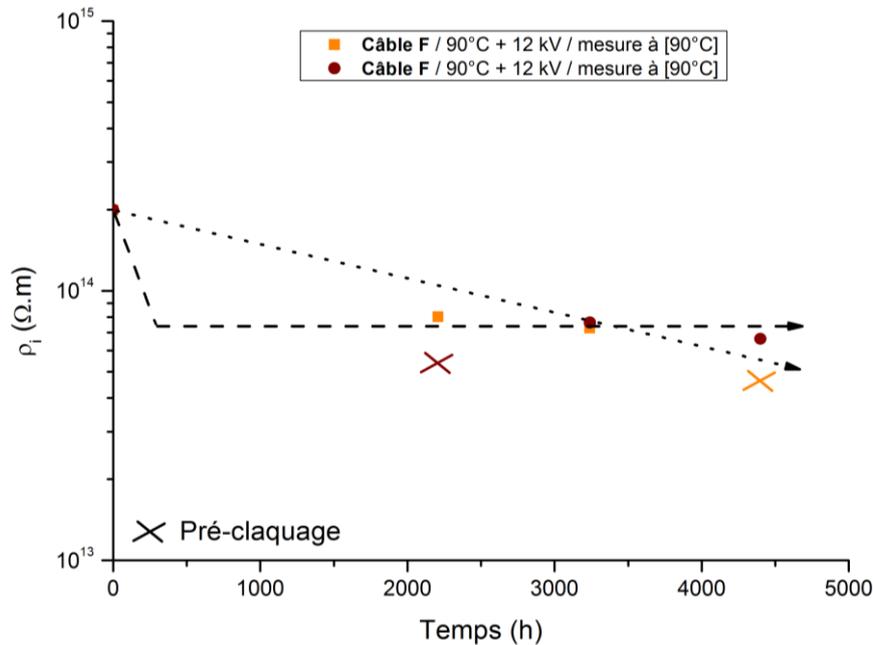


**Figure 156:** Mesure de SD sur les câbles 4 et 5, tous deux soumis à 90°C + 12 kV

Sur le câble 4, un signal de type 2 apparaît après 6 mois de vieillissement. Ce signal apparaît également sur le câble 5 mais seulement après 3 mois de vieillissement. Dans les deux cas, des claquages ont eu lieu peu après ces mesures. Il faut noter que, après enlèvement de la portion contenant le point de claquage, un spectre de type est à nouveau observé sur la partie restante du câble.

Par ailleurs, dans les deux cas, une légère augmentation de  $\tan \delta$  sur toute la gamme de fréquences est observée au cours du vieillissement, montrant à la fois une diminution de  $\rho(i)$  et une augmentation de  $\rho(s)$ .

Les résistivités  $\rho(i)$  à 90°C des deux isolants ont été calculées à partir des valeurs du spectre SD mesuré à 90°C dans la gamme  $[10^{-3}$  et  $10^{-2}$  Hz]. Les évolutions de ces résistivités sont représentées dans *la figure 157* suivante :



**Figure 157:** Evolution de  $\rho(i)$  en fonction du temps de vieillissement pour les câbles 4 et 5, vieillis tous les deux à 90°C et 12 kV (les valeurs mesurées sur une courbe de type 2 sont indiquées par une croix)

Les incertitudes sur le calcul des résistivités sont très faibles à 90°C (*voir tableau 28*); il est donc possible de déceler d'éventuelles variations, même si celles-ci sont légères. Ainsi, on constate que les résistivités diminuent avec le temps d'exposition au vieillissement. A ce stade du vieillissement, il n'est pas possible de conclure sur le fait que cette évolution puisse être soit de nature progressive, soit de nature palier avec une diminution dès les premiers instants du vieillissement (les deux tendances possibles ont été tracées en pointillé sur la figure 157). Il est néanmoins intéressant de noter que cette évolution de  $\rho(i)$  n'a pas lieu lors d'un vieillissement thermique similaire sans contrainte électrique, et que les valeurs obtenues sur une courbe de type 1 avant et après claquage, i.e. après découpe de la portion claquée, restent du même ordre de grandeur alors qu'une tendance à la baisse de  $\rho(i)$  est mesurée sur les signaux de type 2 (pré-claquage).

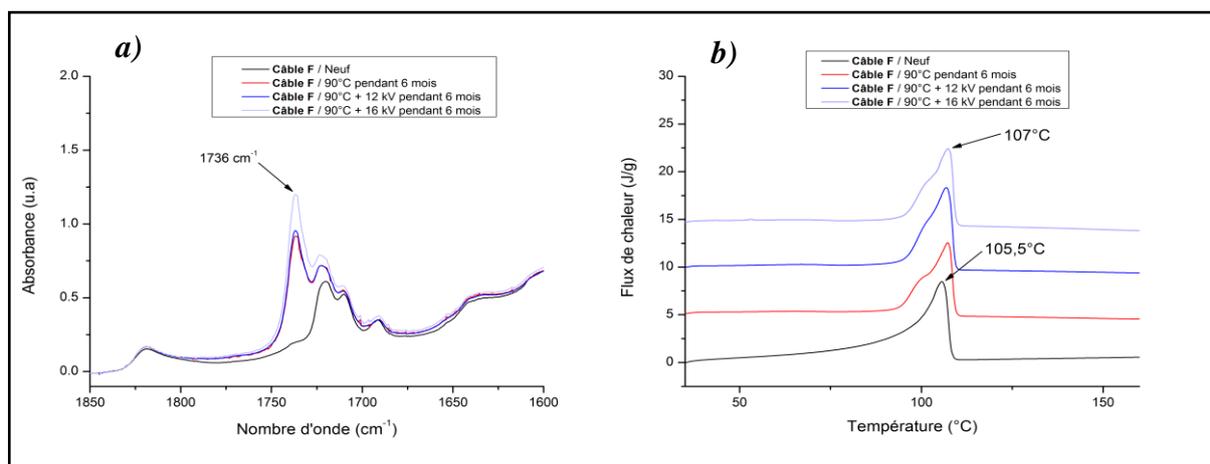
### ii. Vieillissement à 90°C sous 16 kV

Concernant le câble 3 vieilli à 90°C sous 16 kV, de très nombreux claquages ont été observés au cours du vieillissement. Ainsi, il n'a pas été possible de réaliser correctement un suivi par mesures SD, la taille du câble devenant trop petite au fur et à mesure des claquages. La multiplication de ces claquages semble être une conséquence directe de la température couplée à un champ électrique élevé. De plus, durant les vieillissements à 90°C, les

températures de fusion des semi-conducteurs sont dépassées (entre 50 et 90°C), ce qui peut également expliquer les claquages observés sur ce câble. Ainsi, la partie suivante s'attardera sur les conséquences de ce vieillissement sur les propriétés physico-chimiques de l'isolant PRC.

### C.3.2. Caractérisations physico-chimiques des câbles présentant une évolution des propriétés diélectriques

Les analyses IR et DSC sur ces isolants ont montré un phénomène de migration et un recuit typique d'un vieillissement à 90°C (*figure 158*). Sur les thermogrammes, on constate que les phénomènes de recuit sont identiques quelle que soit la contrainte électrique appliquée. On notera une légère augmentation de la migration d'EBA sur le câble 3 soumis à 90°C et 16 kV, c'est-à-dire la contrainte de vieillissement la plus importante. Cette augmentation du phénomène de migration peut être liée à un phénomène de légère surchauffe thermique occasionnée par la contrainte électrique appliquée, cette surchauffe restant néanmoins relativement faible. En effet, elle correspondrait au taux de migration observé pour un vieillissement d'environ 7 mois à 90°C seul.



**Figure 158:** Analyses IR en transmission (a) et thermogrammes DSC (b) concernant les câbles b, 3 et 4 vieillissés respectivement à 90°C, 90°C sous 16 kV et 90°C sous 12 kV

A ce stade, malgré une légère variation des propriétés électriques au cours des vieillissements des câbles 3, 4 et 5, il n'est pas possible d'établir un lien entre les marqueurs physico-chimiques ci-dessus et les marqueurs électriques observés. En effet, les résultats précédents n'ont pas montré d'évolution significative des propriétés diélectriques de l'isolant lors d'un vieillissement uniquement en température à 90°C. Seul le couplage d'une température de vieillissement de 90°C avec une contrainte électrique a permis la mise en évidence un changement perceptible des propriétés diélectriques. Le phénomène qui apparaît à 12 kV et 16

## Chapitre V

kV est donc lié à l'impact combiné tension et température. Il pourrait être intéressant de vérifier à partir de quelle valeur de champ électrique celui-ci débute.

L'établissement d'un lien direct entre les **marqueurs chimiques** et **de diffusion** (visibles en IR) et le **marqueur électrique** n'est pas aisé, car aucune différence notable n'est observable sur les spectres IR et les thermogrammes DSC, que le câble ait été vieilli uniquement en température ou sous tension. Pourtant, il y a bien une différence sur l'évolution de  $\rho(i)$  qui reste stable concernant le câble b, mais qui diminue concernant les câbles 4 et 5, ce qui suggère qu'il existe un autre mécanisme de vieillissement qui affecte la résistivité du câble mais dont l'effet n'a pas été mis en évidence par les prélèvements et les analyses physico-chimiques effectuées.

### Conclusion de la partie C

Malgré la faible dégradation des câbles au cours du conditionnement réalisé, cette étude a permis d'obtenir les résultats suivants :

- Classiquement, au cours du fonctionnement d'un câble électrique sur le réseau français de distribution, la température de l'isolant peut atteindre 70 à 90°C. A ces deux températures, des marqueurs physico-chimiques de vieillissement sont visibles : la diffusion d'espèces polaires des semi-conducteurs vers l'isolant et une légère modification de la morphologie, notamment la distribution des tailles de cristallites selon la température atteinte. Cependant, les mesures diélectriques réalisées sur ces câbles vieillis pendant des mois n'ont pas mis en évidence des signes de dégradation d'un point de vue électrique (résistivités des différentes couches du câble et spectres diélectriques peu affectés).
- Après l'ajout de contraintes électriques de 11,8 kV/mm et 15,7 kV/mm, les évolutions physico-chimiques restent quasi-identiques. Ce résultat suggère le fait que la contrainte électrique n'influence ni la diffusion, ni l'oxydation, ni la morphologie de l'isolant en PRC (à ces températures de vieillissement).
- Une évolution des propriétés diélectriques a été observée durant le vieillissement à 90°C sous contrainte électrique, mais pas pendant le vieillissement à 70°C sous tension. En revanche, la présence des marqueurs physico-chimiques ne semble pas être reliée directement à cette évolution.

Pour tenter d'étudier davantage l'existence de liens entre les deux types de marqueurs, les résultats obtenus après des vieillissements plus significatifs ont été analysés. C'est l'objet de la prochaine partie de ce chapitre qui présente les mesures diélectriques réalisées sur un câble vieilli à 140°C.

### D. Vieillessement extrême

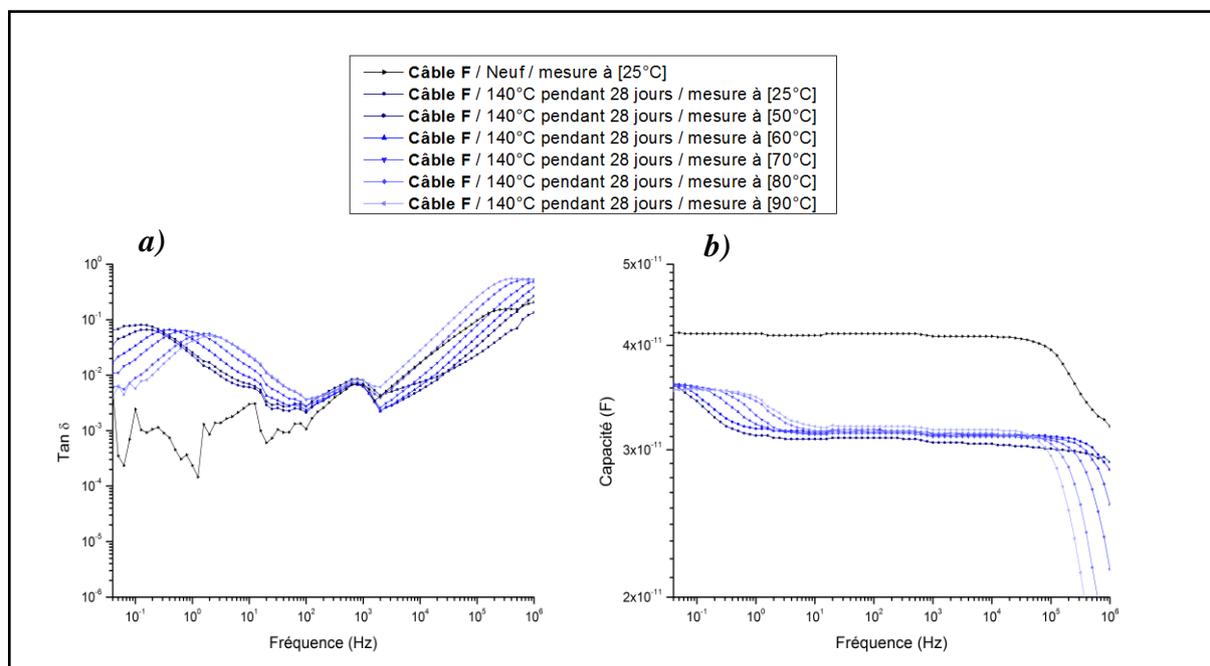
Les études précédentes ont montré des vieillissements imperceptibles ou légers. Afin d'estimer l'effet d'un fort vieillissement sur le spectre diélectrique du câble, plusieurs échantillons ont été soumis à une température de 140°C pendant des durées allant jusqu'à 1 mois.

#### D.1. Evolution des propriétés diélectriques après vieillissement thermique à 140°C

##### *i. Evolution de $\tan \delta$ et de $C$ au cours du vieillissement*

Tout d'abord des mesures diélectriques ont été réalisées sur un câble vieilli à 140°C pendant 7 jours. A cette dernière condition de vieillissement, l'oxydation reste assez faible alors que le phénomène de migration d'espèces chimiques des semi-conducteurs vers l'isolant est très marqué (cf. **Figure 125**). Sur ce câble, aucune dégradation n'est visible d'un point de vue électrique, ce qui signifie que le taux de migration correspondant n'a pas d'influence significative sur les propriétés diélectriques de l'isolant.

**La figure 159** suivante présente la mesure de  $\tan \delta$  et de la capacité en fonction de la fréquence pour un échantillon de câble F de 24 cm, vieilli à 140°C pendant 28 jours :



**Figure 159:** Evolution de  $\tan \delta$  (a) et de la capacité  $C$  (b) en fonction de la fréquence pour un échantillon de câble F vieilli à 140°C pendant 28 jours (Mesures réalisées entre 25°C et 90°C sur une portion de 24 cm).

## Chapitre V

Pour faire une comparaison, les spectres du câble à l'état neuf ont été rajoutées à **la figure 159 (courbes en noir)**. Cette dernière étude ayant été menée sur un câble de faible longueur (24 cm), il est donc normalement très difficile d'obtenir une mesure du facteur de perte fiable car celui-ci se trouve alors inférieur à  $10^{-4}$ , c'est-à-dire hors des limites de mesurabilité de l'appareil. Cependant, les mesures réalisées sur ce câble après vieillissement à  $140^{\circ}\text{C}$  pendant 28 jours sont de bonne qualité et sont très différentes de celles que l'on pouvait attendre d'un câble non vieilli :

- Globalement, le facteur de perte est beaucoup plus important que pour le câble neuf et ne descend pas en dessous de 0,004. Cette valeur est extrêmement élevée pour un isolant tel que le PRC réputé pour avoir un facteur de l'ordre de  $10^{-4}$ .
- On constate également l'apparition d'un pic de perte imposant entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  Hz. La courbe obtenue ne présente plus du tout la forme classique des circuits R(i)R(s)C.
- La dégradation de l'isolant et l'augmentation de  $\tan \delta$  ne permettent pas d'expliquer une baisse de la permittivité et donc une baisse de la capacité. En revanche, il faut prendre en compte le fait que l'électrode de mesure correspond dans notre cas au semi-conducteur externe du mini-câble qui se dégrade également au cours du vieillissement. Ainsi, nous avons émis l'hypothèse que cette baisse importante de la capacité peut être liée à une dégradation significative des propriétés semi-conductrices du semi externe, et donc à une augmentation de l'épaisseur isolante se traduisant par une baisse de la capacité. En revanche, le pic observé entre 0,005 et 1 Hz peut être assimilé à une dégradation de l'isolant, que nous expliquerons dans les paragraphes suivants.

### ii. Evolution du facteur de perte avec la température

Les mesures ont été réalisées à différentes températures. On constate sur la **figure 159** que la température de mesure a une influence directe sur le pic de perte observé. Pour savoir si le phénomène lié à ce pic suit une loi d'Arrhenius, nous avons tracé la courbe suivante :

$$\ln(\tau(T)) = \ln(\tau_o) + \frac{E_a}{RT}$$

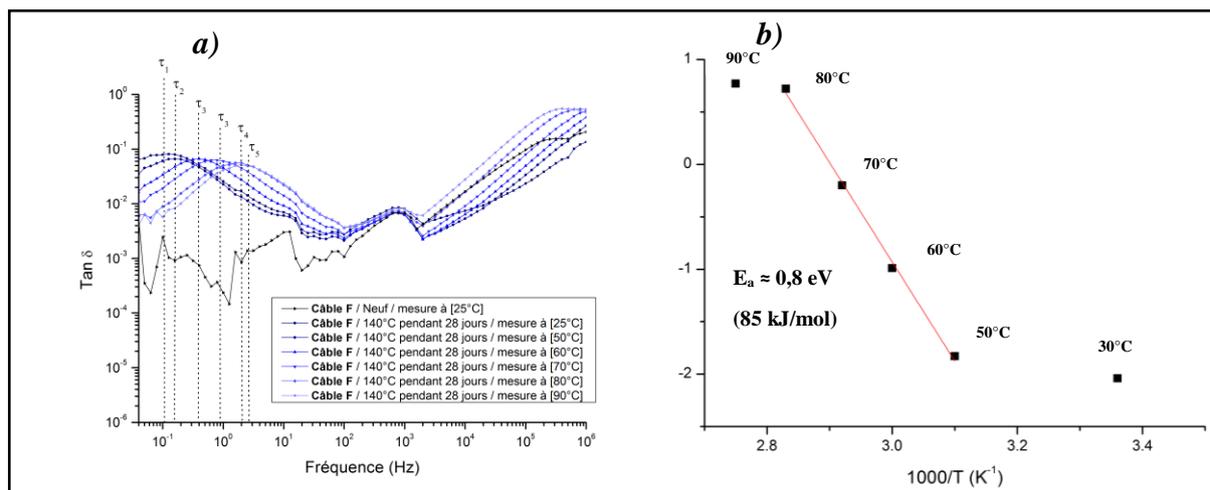
avec  $\tau$  la fréquence au sommet du pic,

$T$  la température de mesure (K),

$E_a$  l'énergie d'activation potentielle de ce phénomène ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),

Et  $R$  la constante des gaz parfaits.

**La figure 160** suivante représente les résultats obtenus :

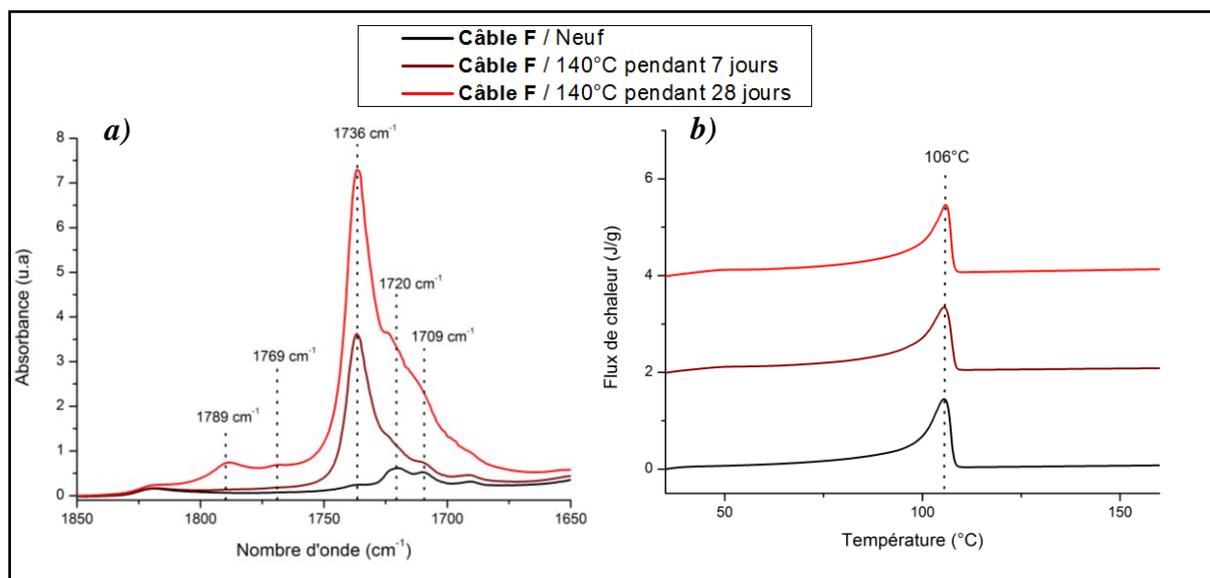


**Figure 160:** a) évolution de  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence et de la température de mesure et b) graphe d'Arrhenius correspondant

Ainsi, le phénomène semble suivre une loi d'Arrhenius entre 50°C et 80°C. L'énergie d'activation est alors d'environ **0,8 eV (85 kJ.mol<sup>-1</sup>)**, ce qui semble correspondre à un pic lié à une relaxation diélectrique. Au-delà de 80°C, la loi d'Arrhenius ne semble plus applicable puisque l'on s'approche de la température de fusion de l'isolant et des semi-conducteurs.

## D.2. Lien avec les mesures physico-chimiques

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre IV, les analyses physico-chimiques réalisées sur les échantillons vieillis à 140°C ont montré des changements importants : compétition des phénomènes d'oxydation et de migration. **La figure 161** suivante propose le spectre IR en transmission et le thermogramme DSC d'échantillons d'isolant issu du câble F avant et après vieillissement à 140°C.



**Figure 161:** (a) Spectre IR en transmission et (b) thermogramme DSC de l'isolant F vieilli à 140°C

Ainsi, on remarque qu'après 28 jours de vieillissement :

- L'intensité du pic centré sur  $1736\text{ cm}^{-1}$  est très importante, ce qui montre que la diffusion d'EBA des semi-conducteurs vers l'isolant est également très importante.
- La présence des autres pics dans cette région, dont ceux correspondants aux lactones et aux anhydrides (ou peracides), montrent que l'isolant est fortement oxydé après 28 jours mais peu après 7 jours (présence de lactones non détectée).

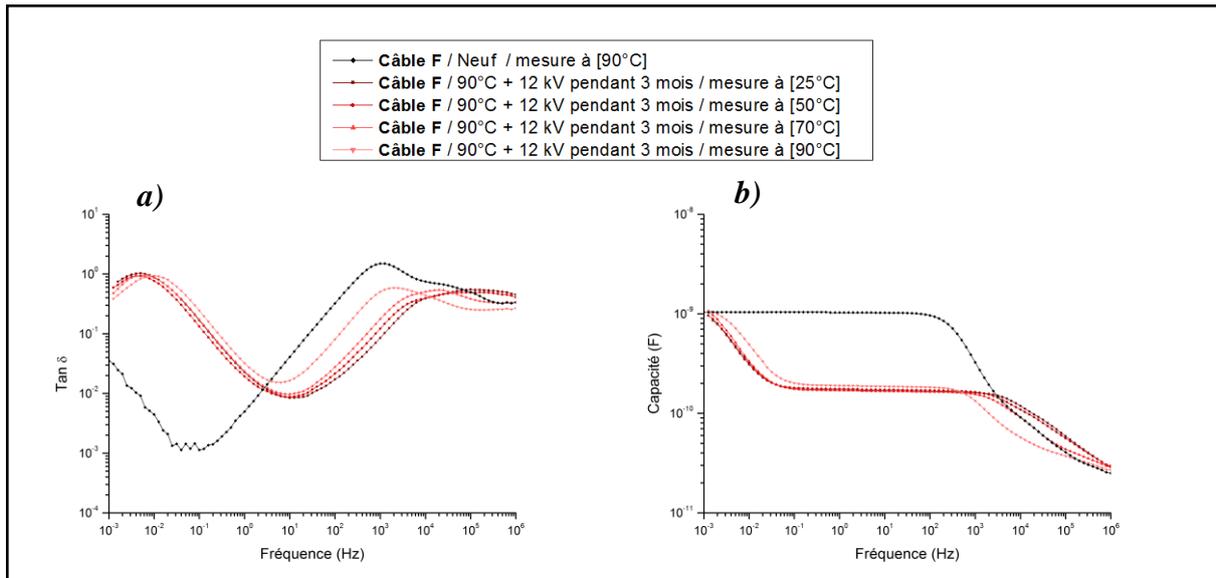
Les résultats obtenus en spectroscopie diélectrique semblent donc reliés à un taux de fonctions carbonyles polaires trop important (provenant à la fois de l'oxydation du matériau et de la diffusion d'EBA). Il faut noter que ces conditions de vieillissement sont très proches d'une fin de vie du câble. En effet, nos campagnes de vieillissement réalisées dans les mêmes conditions sur des portions de câbles plus longues ont mené à des mesures SD de type claquage aux mêmes temps de vieillissement.

### **E. Modélisation des réponses diélectriques observées**

#### **E.1. Obtention d'un signal particulier**

Lors de ces travaux de thèse, deux cas d'évolution significative des propriétés diélectriques de l'isolant PRC ont été identifiés. Il s'agit des réponses diélectriques obtenues soit après vieillissement poussé à  $T=140^{\circ}\text{C}$ , soit au bord d'un claquage sur les câbles vieillis à  $90^{\circ}\text{C}$  sous tension. En effet, dans la partie précédente concernant le vieillissement léger des câbles F, nous avons pu identifier un signal particulier en spectroscopie diélectrique quelque temps avant les claquages. Ce signal que nous avons appelé « type 2 » a été observé, par exemple, sur le câble 5 après 3 mois de vieillissement à  $90^{\circ}\text{C}$  sous 12 kV et sur le câble 4 après 6 mois de vieillissement sous la même contrainte (*voir figure 156, courbe rose*). Peu de temps après, ces câbles ont subi un claquage. Ensuite, après identification de l'endroit où a eu lieu le claquage, le morceau de câble déficient a été découpé, puis le vieillissement a été relancé sur la partie de câble restante (« saine ») avec un retour du signal SD à la normale.

Pour en apprendre davantage sur ce phénomène, des mesures supplémentaires ont été réalisées sur le câble 5 vieilli pendant 3 mois puisque le signal de type 2 était observable à ce moment du vieillissement. Les mesures réalisées à différentes températures sont représentées sur *la figure 162* suivante :



**Figure 162:** Mesure de  $\tan \delta$  (a) et de la capacité  $C$  (b) sur le câble 5 après 3 mois de vieillissement à  $90^\circ\text{C}$  sous  $12\text{ kV}$  (Mesures réalisées entre  $25^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$  sur une portion de  $6\text{ m}$ ).

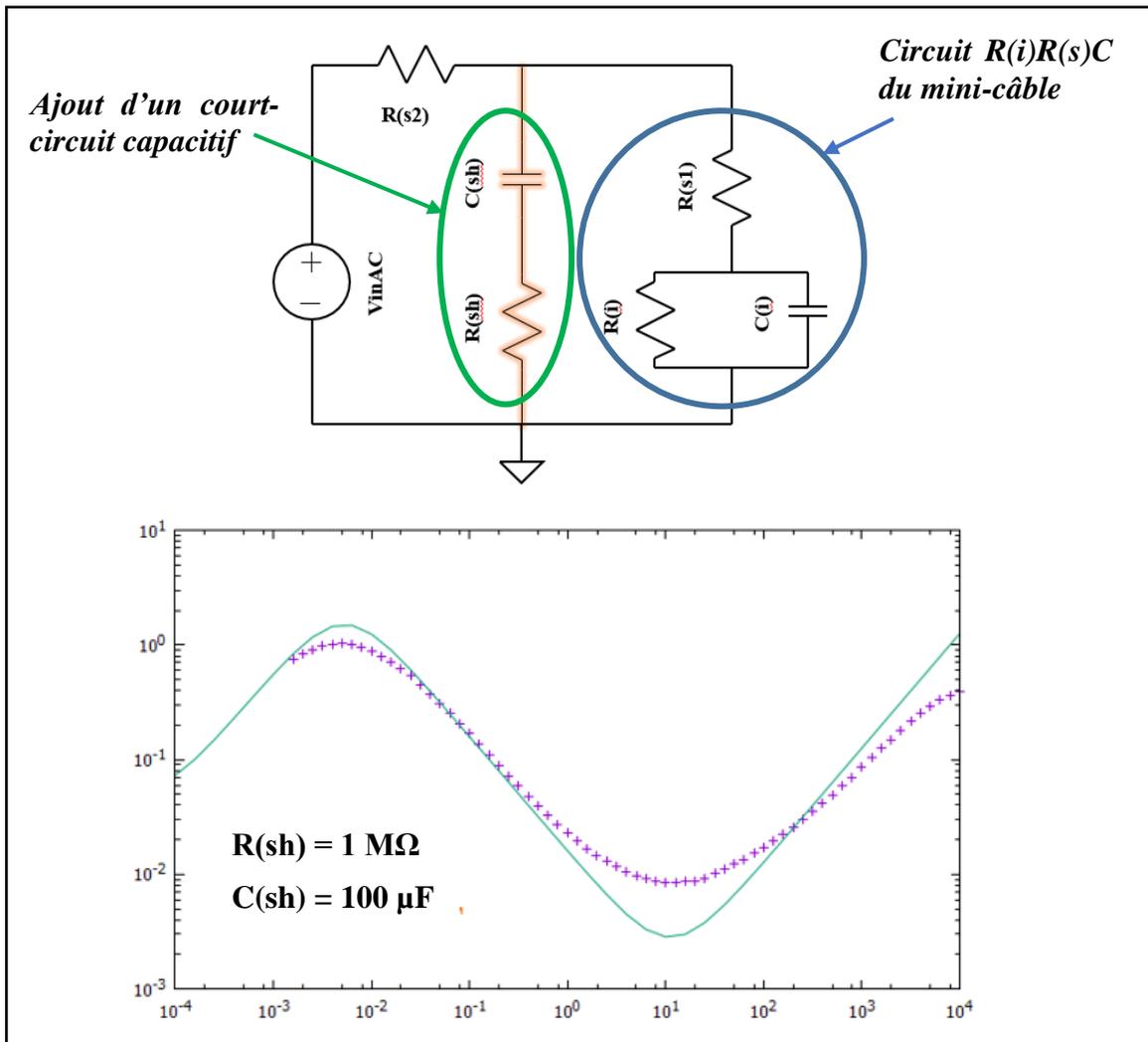
On remarque que le spectre de type 2 est visible et bien apparent à toutes les températures de mesure, ce qui n'est pas le cas du spectre de type 1 (voir figure 144). Les variations simultanées de  $\tan \delta$  et de la capacité  $C$  montrent que nous sommes en présence d'un pic de relaxation dans la zone des fréquences caractéristique de l'isolant, également appuyée par son décalage vers la droite avec l'augmentation de la température de mesure.

A ce stade de l'étude, nous savons que ce signal apparaît peu avant un claquage. Ensuite, le morceau de câble qui a subi le claquage peut être retiré, ce qui permet de remettre les câbles sous contraintes de vieillissement. Cela montre que l'obtention de ce signal n'est pas liée à un vieillissement global du câble. Il est probable qu'il s'agisse d'un défaut très localisé. Ce défaut provoque une déformation du champ électrique et un échauffement local du câble, ce qui provoque ensuite le claquage thermique au niveau du défaut. Ce signal semble être précurseur à un claquage. Il n'a malheureusement pas été possible d'identifier cette zone afin de procéder à des analyses physico-chimiques avant le claquage, et ainsi avoir une idée sur la possibilité d'une zone de concentration d'espèces polaires ou non.

## **E.2. Modélisation des signaux pré et post-claquage**

### *i. Signal « pré-claquage »*

L'obtention de ce signal mérite d'être étudiée plus en détail car il suscite de nombreuses questions. Nous avons vu précédemment qu'une réponse diélectrique classique correspond à un circuit  $R(s)R(i)C(i)$  (figure 139a). Une série de modélisations a été réalisée dans le but de rechercher un circuit équivalent correspondant à la réponse diélectrique de « pré-claquage » visible sur la figure 162 précédente. Le circuit retenu est présenté sur la figure 163 suivante :



**Figure 163:** Circuit équivalent correspondant à un signal diélectrique type 2 (pré-claquage) ainsi que le signal «  $\tan \delta = f(\text{fréquence})$  » obtenu après modélisation d'un tel circuit (+ = points expérimentaux, — = modèle)

avec  $R(i)$  la résistance radiale de l'isolant

$R(s1)$  la résistance longitudinale du semi-conducteur externe avant le défaut

$R(s2)$  la résistance longitudinale du semi-conducteur externe après le défaut

$C(i)$  la capacité de l'isolant

$C(sh)$  la capacité de court-circuit

et  $R(sh)$  la résistance de court-circuit

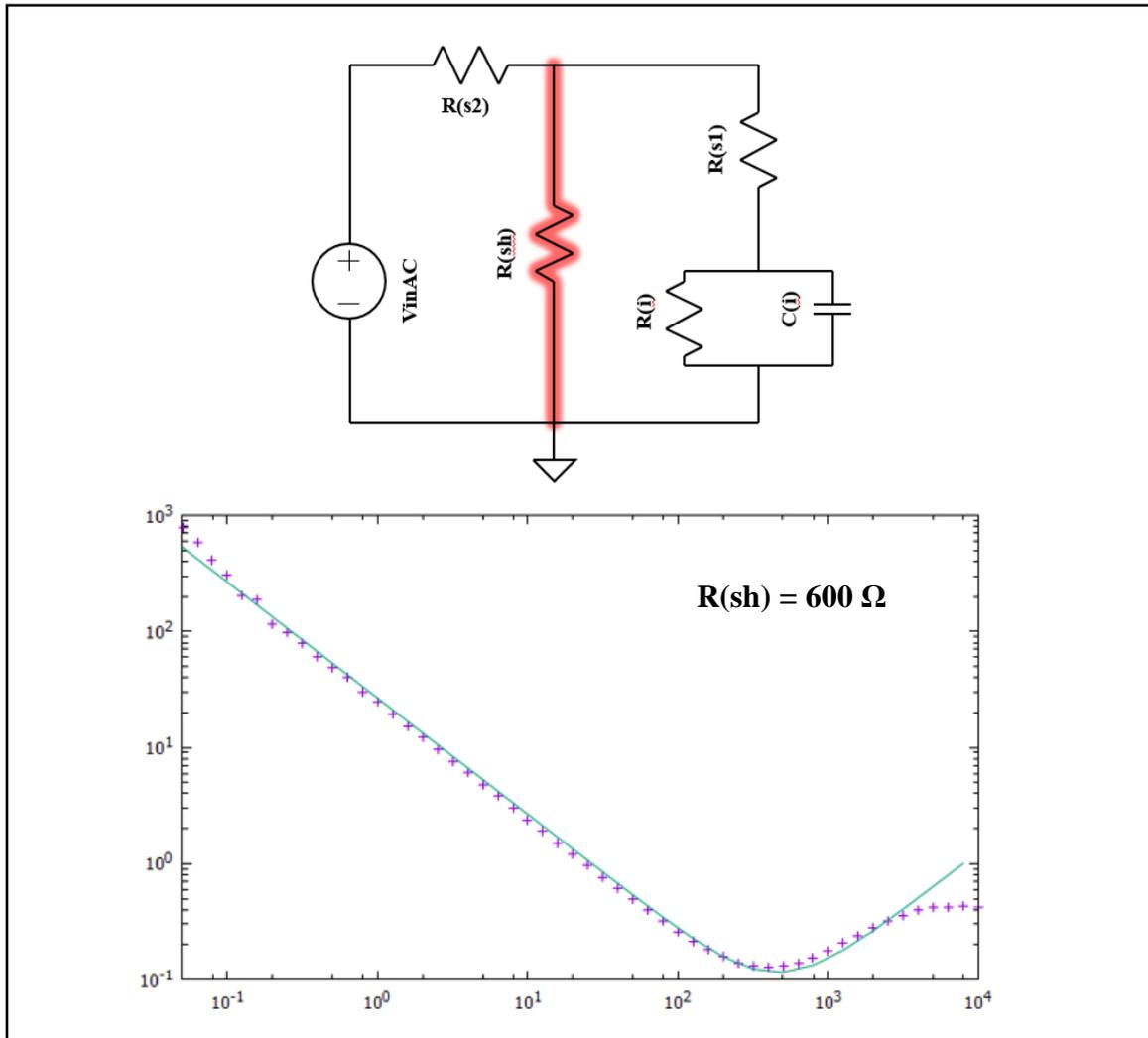
Ainsi, on constate que l'ajout d'un « court-circuit » sur le circuit équivalent  $R(s)R(i)C$  d'origine permet d'obtenir une bonne corrélation entre le signal « pré-claquage » mesuré (en violet) et la modélisation correspondant au circuit de la figure 163 (en vert). Au moment de la mesure, un claquage localisé du câble a apparemment déjà débuté, mais il n'y a pas de court-circuit franc de l'isolant, ce qui permet sa remise sous tension. A noter qu'après découpe du

## Chapitre V

morceau de câble claqué, le signal SD du câble correspond de nouveau à un signal de type 1 correspondant au circuit de *la figure 139a*.

### *ii. Signal « post-claquage »*

*La figure 164* suivante représente le circuit équivalent d'un câble après avoir subi un claquage. Ainsi, un signal de type 3 (identifié à *la figure 149*) est obtenu sur ces câbles.



**Figure 164:** Circuit équivalent correspondant à un signal diélectrique type 3 (post-claquage) ainsi que le signal «  $\tan \delta = f(\text{fréquence})$  » obtenu après modélisation d'un tel circuit (+ = points expérimentaux, — = modèle)

*Avec  $R(i)$  la résistance radiale de l'isolant*

*$R(s1)$  la résistance longitudinale du semi-conducteur externe*

*$C(i)$  la capacité de l'isolant*

*et  $R(sh)$  la résistance de court-circuit*

## Chapitre V

---

La corrélation parfaite entre mesure réelle (**en violet**) et modélisation (**en vert**) permet de valider le circuit proposé à **la figure 164** pour représenter le circuit équivalent correspondant à un câble claqué qui n'est plus apte à assurer ces fonctions.

Ces séries de mesure et modélisation confirment le fait qu'il est judicieux d'observer avec précaution le comportement diélectrique aux basses fréquences. Ainsi, une montée très importante de  $\tan \delta$  dès 1 Hz peut traduire le comportement d'un câble sur le point de claquer dû à la présence d'un défaut local. Si ce défaut est identifiable (trace de brûlure, coloration locale), la portion de câble défectueuse peut être remplacée et le câble peut ensuite être remis en fonctionnement.

### Conclusion du chapitre V

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié l'influence sur une durée relativement importante (6 mois) d'une contrainte thermique couplée à une contrainte électrique sur l'évolution de l'isolant en PRC de câbles électriques.

Trois « niveaux de vieillissement » ont pu être identifiés au cours de cette étude :

- ***Vieillissement imperceptible*** : suite aux conditionnements à 70°C avec ou sans contrainte électrique, des analyses physico-chimiques ont montré une très faible diffusion dans l'isolant d'espèces provenant du semi-conducteur et une oxydation quasi nulle de l'isolant, malgré des conditionnements de plusieurs mois. Une diffusion plus importante (mais pas d'oxydation) a été observée lors du vieillissement à 90°C sans contrainte électrique, mais les analyses de spectroscopie diélectrique n'ont pas mis en évidence de signes d'évolution des propriétés diélectriques lorsque la contrainte appliquée était purement thermique.
- ***Vieillissement léger avec conséquences sur les propriétés fonctionnelles*** : sur les câbles vieillis à 90°C sous champ fort, une diminution de la résistivité de l'isolant a été observée en fonction du temps. En revanche, les analyses DSC et IR n'ont pas montré de dégradations importantes d'un point de vue physico-chimique. L'évolution de la résistivité peut donc être attribuée à des phénomènes qui ne sont pas détectables avec les techniques d'analyses employées.

Sur certains câbles, un signal particulier a pu être observé quelques temps avant leur claquage. L'obtention de ce signal semble être la conséquence d'une dégradation très localisée du câble provoquant un court-circuit capacitif. L'origine d'un tel court-circuit n'a pas pu être établie mais il serait intéressant d'étudier d'avantage ce phénomène puisqu'il

pourrait être exploité afin de déterminer, par exemple, s'il est nécessaire de changer soit seulement la portion en défaut, soit le câble entier lors des opérations de maintenance sur le réseau électrique.

→ ***Vieillesse extrême*** : les câbles vieillis uniquement en température à 140°C ont montré une dégradation rapide et importante de leurs propriétés, menant rapidement à un claquage du câble. Ainsi, les analyses physico-chimiques ont montré une oxydation importante de l'isolant et une diffusion rapide d'espèces chimiques des couches semi-conductrices vers l'isolant. Ces phénomènes semblent être responsables de l'apparition d'un pic de perte observable sur les spectres diélectriques. Aux basses fréquences, un pic de relaxation diélectrique suivant une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation associée de 85 kJ.mol<sup>-1</sup> est clairement identifiable.

## **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'identifier des marqueurs de vieillissement au sein des isolants en PRC constitutifs des câbles HTA utilisés sur le réseau de distribution électrique d'Enedis, et de relier ceux-ci à une éventuelle perte de performance. Pour cela, des isolants provenant à la fois de câbles réels et d'un matériau modèle ont été vieillis à différentes températures caractéristiques. Ces contraintes thermiques ont également été couplées avec la présence soit d'un fort taux d'humidité, soit d'un champ électrique conséquent. Des échantillonnages réguliers et différentes techniques de caractérisation mises à disposition au sein du consortium « LEPMI / IES / PIMM / EDF » ont permis d'identifier plusieurs familles de marqueurs pouvant être reliés à l'état de dégradation de ces matériaux sur différentes échelles de mesure :

*i. Les marqueurs **chimiques** et de **diffusion** sont caractéristiques d'une dégradation de l'isolant à l'échelle structurale ou atomique.*

Un échantillon d'isolant seul, qui subit un vieillissement thermique sous air, s'oxyde. Les vitesses d'oxydation augmentent logiquement avec les températures d'exposition. Les caractérisations initiales des matériaux isolants issus des câbles ont montré la présence de plusieurs types d'antioxydants dans les formulations : phénoliques, HALS ou phosphorés. L'utilisation synergique de ces molécules permet d'optimiser la résistance de l'isolant à l'oxydation grâce à un mécanisme d'action principal qui consiste à décomposer les hydroperoxydes et à piéger les radicaux dès leur apparition. Aux températures classiques rencontrées par l'isolant au cours du fonctionnement normal d'un câble (entre 50 et 90°C), il n'y a ainsi pas ou très peu d'oxydation après plus de 10 000 heures sous contrainte thermique. En revanche, une exposition prolongée à des températures plus importantes (110°C et 140°C) et supérieures à la température de fusion du matériau (en moyenne vers 105°C) provoque l'apparition et l'accumulation progressive au cours du temps de nombreuses espèces carbonyles comme les acides carboxyliques, cétones, esters, lactones et peracides. **Le dosage de ces différentes fonctions chimiques permet d'évaluer l'état d'oxydation de l'isolant.**

En présence de l'environnement réel du matériau isolant au sein d'un câble (couches semi-conductrices environnantes), les vieillissements thermiques ont permis d'identifier un phénomène de migration important qui dépend de la température, du taux d'humidité, du temps d'exposition, de la nature et du nombre de semi-conducteurs. Les analyses menées au cours de la thèse ont permis d'identifier de façon certaine ces espèces migrantes comme étant des oligomères non réticulés et de bas poids moléculaires du copolymère polyéthylène-polyester, constituant principal de la majeure partie des couches semi-conductrices sur le marché.

## Conclusion générale

L'apport d'espèces carbonyles résultant de cette migration est largement plus important que celui provenant du mécanisme d'oxydation classique au sein d'un isolant PRC formulé avec antioxydants. De plus, ce mécanisme d'introduction de fonctions polaires au sein de l'isolant peut avoir lieu à des températures relativement basses (observation évidente à 70°C). Les fournisseurs de câbles qui utilisent au moins une des couches semi-conductrice en polymère chargé noir de carbone de type PCR plutôt que EVA ou EBA sont moins impactés par ce phénomène de diffusion. Même si ce phénomène ne semble pas avoir d'impact très significatif sur les propriétés diélectriques de l'isolant aux températures d'usage, il est important de noter que celui-ci n'est ni prévu, ni maîtrisé. **Des pistes pour diminuer cette possibilité de migration peuvent être proposées comme :**

- **augmenter les taux de réticulation des couches isolantes et semi-conductrices permettrait de diminuer la quantité d'oligomères susceptibles de diffuser.**
- **utiliser des couches semi-conductrices en PRC chargé en noir de carbone permettrait de supprimer totalement cette migration d'espèces chimiques polaires.**

Le couplage de la contrainte thermique avec soit la présence d'humidité, soit la présence d'un fort champ électrique influencent peu la migration, ainsi que l'oxydation au sein de l'isolant en PRC formulés.

### ii. Les marqueurs **thermiques** renseignent sur l'état de l'isolant d'un point de vue microstructural.

Les principaux paramètres thermiques d'un isolant sont la température de fusion, la cristallinité et la distribution des tailles des cristallites. Les expositions prolongées à différentes températures ont montré un important phénomène de « recuit » des échantillons d'isolants. Ce recuit modifie légèrement la température de fusion et très largement la distribution des tailles des cristallites. **Cette variation de taille peut être utilisée comme une signature, aussi appelée « histoire thermique », c'est-à-dire pour déterminer la température maximale qu'a subi un isolant pendant le fonctionnement du câble.** En revanche, cette histoire thermique est totalement effacée lorsque les températures rencontrées par le câble sont trop élevées et dépassent largement la température de fusion (par exemple 140°C). **De plus, nous avons montré que le phénomène de migration précédemment mentionné impacte lui-aussi la morphologie du PRC : avec une conséquence non négligeable sur la distribution des tailles des cristallites.**

## Conclusion générale

*iii. Les marqueurs **mécaniques** permettent d'apporter des informations sur l'état de l'isolant d'un point de vue macroscopique.*

Les tests mécaniques ont permis de montrer que l'exposition à une température relativement élevée (par exemple 110°C) provoque une oxydation graduelle de l'isolant qui s'accompagne d'une baisse progressive de certaines propriétés mécaniques comme la contrainte et l'allongement à rupture. De plus, les phénomènes de recuit à 70°C et 90°C font d'abord chuter ces propriétés à très court terme avant d'observer ensuite un phénomène de stabilisation. **Un câble en fonctionnement peut régulièrement atteindre ces températures, il est donc important de connaître les effets que cela peut avoir sur les propriétés mécaniques, critère de qualité d'un isolant électrique.** En effet, contrairement à ce que l'on pourrait naturellement penser, les propriétés mécaniques d'un PRC vieilli à 70°C sont inférieures à celles d'un PRC vieilli à 90°C. Ceci a clairement été mis en relation avec la distribution des tailles des cristallites qui est bimodale à 70°C.

*iv. Enfin, des marqueurs **visuels** ont également été identifiés. Mais les interprétations des signaux dépendant fortement de la formulation, ceux-ci semblent donc difficiles à corrélérer à l'état de dégradation de l'isolant électrique.*

La mise en température des différents échantillons de PRC ont montré une coloration de ceux-ci (orange-brun). Trop souvent, ces colorations sont systématiquement attribuées à l'oxydation du matériau, ce qui n'est pas toujours le cas. En effet, le DCP résiduel ou ses sous-produits peuvent réagir avec les antioxydants présents dans la formulation de différents isolants. Ces réactions induisent la formation de molécules quinoïdales très colorées. Seules des analyses plus poussées, comme la spectroscopie infrarouge, permettent d'évaluer la dégradation du matériau d'un point de vue structural. **En revanche, la coloration rapide d'isolants industriels suggère qu'il réside parfois une quantité importante de DCP ou de sous-produits résiduels à la fin des processus de fabrication, ce qui indique qu'il est encore possible d'améliorer les processus industriels.**

**L'objectif visé par l'identification des marqueurs listés ci-dessus est de comprendre les mécanismes de perte de propriété diélectrique de l'isolant PRC constituant les câbles. Finalement, ces différents marqueurs peuvent être utilisés comme outils permettant d'évaluer l'état de santé général d'un câble électrique. Certains résultats obtenus peuvent également être utilisés pour proposer des pistes d'amélioration concernant le choix des matériaux ou le processus de fabrication de ceux-ci.**

## Conclusion générale

---

**Ainsi, des échantillons modèles sous formes de mini-câble ont été utilisés afin de permettre d'effectuer des mesures de spectroscopie diélectrique utilisant une longueur de câble raisonnable. Les échantillonnages réguliers et les différentes caractérisations ont permis d'identifier plusieurs « stades » de vieillissement.**

Ce schéma de conclusion peut être utilisé par l'exploitant du réseau électrique comme outil de diagnostic visant à évaluer l'état de dégradation général d'un câble électrique. Certaines caractérisations, comme la calorimétrie différentielle à balayage ou la spectroscopie infrarouge, sont des analyses destructives qui nécessitent de découper des morceaux d'échantillons directement dans l'isolant. Ces techniques d'analyse physico-chimique peuvent donc être utilisées pour diagnostiquer un câble qui a subi un claquage ou qui semble fortement dégradé. Ainsi, les causes du claquage peuvent potentiellement être élucidées afin de permettre à la fois :

- la bonne prise de décision sur la nécessité de remplacer tout ou une partie d'un câble endommagé,
- la mise en place de mesures préventives permettant d'améliorer la fiabilité et la durabilité des câbles HTA sur le réseau.

Ensuite, la spectroscopie diélectrique est une technique de mesure non destructive qui peut être directement utilisée sur des câbles en service. Ainsi, si une baisse de la résistivité de l'isolant est observée, cela peut indiquer que celui-ci est soumis à des contraintes importantes participant à son vieillissement prématuré. Cette dégradation peut en partie être due à l'oxydation de l'isolant ou à la migration d'espèces polaires des semi-conducteurs vers l'isolant. Enfin, la présence d'un signal de type 2, semble préalable à un claquage du câble. Si l'apparition d'un tel signal est avérée, celui-ci peut être considéré comme un **marqueur électrique pertinent** et il semble impératif de prendre des mesures préventives afin de changer une partie du câble, voir le câble entier, ceci afin d'éviter l'apparition de claquages non anticipés



## **PERSPECTIVES**

## Perspectives

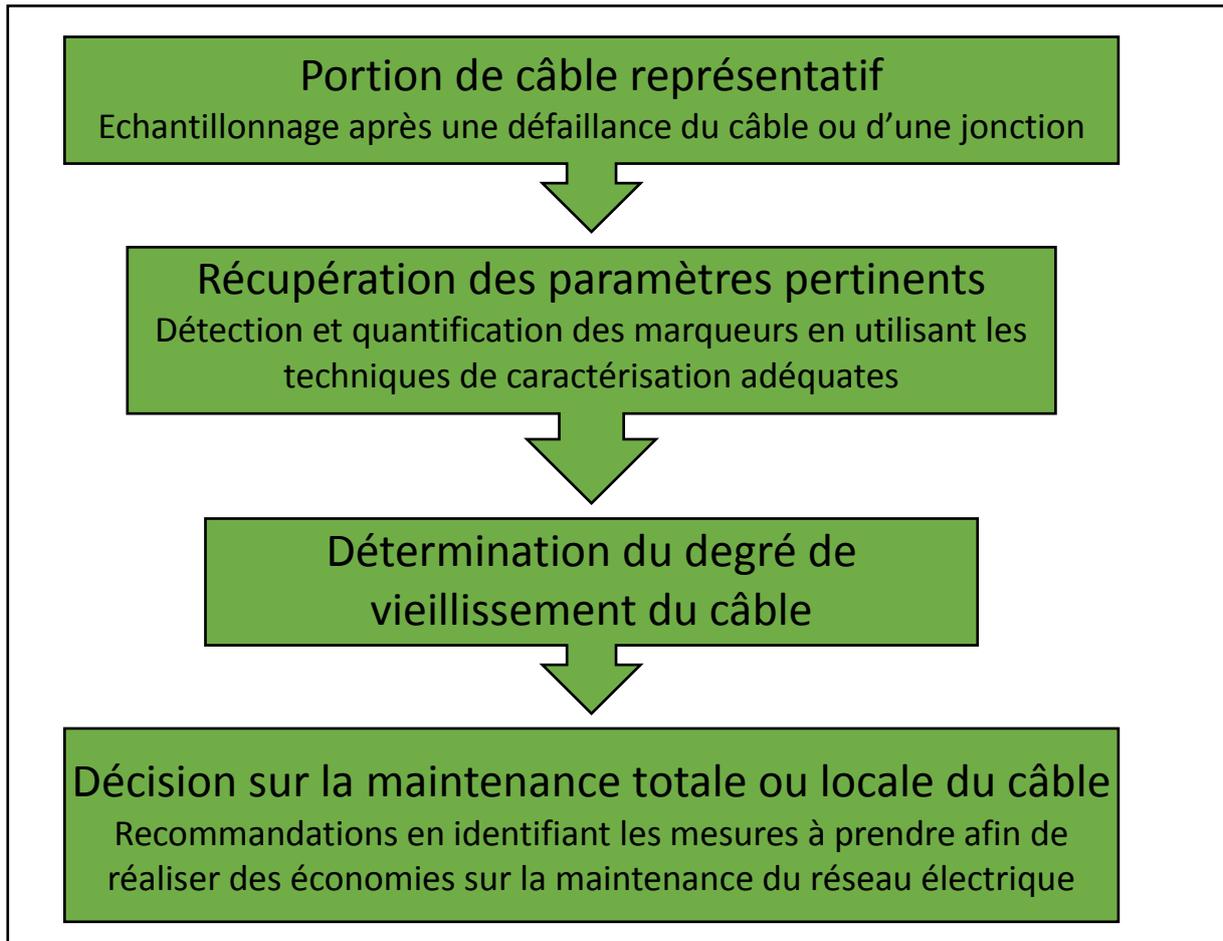
---

Lors de ces travaux de thèse, plusieurs phénomènes de vieillissement ont été identifiés. Certains mécanismes nous ont particulièrement surpris, ce qui amène à de nombreuses perspectives.

Tout d'abord, des tests de vieillissements thermiques ont été réalisés sur des isolants modèles et des isolants industriels en PRC. Différents mécanismes de vieillissement ont été identifiés comme l'oxydation et les modifications morphologiques. Les formulations des isolants, notamment les antioxydants utilisés, pouvant être différentes selon les fournisseurs ; une prochaine étape intéressante pourrait consister à définir un modèle basé sur les marqueurs identifiés et permettant de donner une estimation fiable de la durée de vie des isolants PRC.

Ensuite, un phénomène de migration d'espèces chimiques des semi-conducteurs vers l'isolant a clairement été identifié lors des vieillissements thermiques. Des études supplémentaires semblent nécessaires afin de pouvoir appréhender les conséquences que cette migration sur les propriétés diélectriques de l'isolant en PRC. Il paraît également pertinent d'envisager une étude similaire sur un mini-câble possédant des semi-conducteurs en PRC afin de pouvoir soit incriminer, soit discriminer l'impact de la migration sur les claquages observés. En effet, ce phénomène de migration pourrait potentiellement mener à des zones localisées de concentration d'espèces polaires.

Enfin la *figure 165* suivante représente le protocole de maintenance que nous proposons en cas de défaillance d'un câble électrique. Afin de définir avec plus de précision les phases n°2 et 3, il nous semblerait pertinent de poursuivre l'étude à des conditions de vieillissement thermoélectrique complémentaires (soit à contrainte électrique un peu plus faible, soit à contrainte thermique intermédiaire c.à.d. par exemple vers la température de fusion du PRC à 105°C).



*Figure 165: Protocole de maintenance proposé*



## **REFERENCES**

## Références

- [1] M. Pays (1994). "Câbles de transport d'énergie." Techniques de l'ingénieur, Traité Energie - Réseaux électriques et applications **D4521**.
- [2] I. Mkacher (2012). "Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques." Thèse de doctorat Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris.
- [3] J. M. Fourmigué (1994). "Etude du vieillissement électrique du polyéthylène des câbles à haute tension par une caractérisation physico-chimique et électrique." Thèse de doctorat Université Paris VI, Paris.
- [4] A. Boubakeur, Y. Mecheri and M. Boumerzou (2000). "Comportement diélectrique et mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique continu." Annales de chimie - science des matériaux **25**: 457-470.
- [5] J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise and L. Akcelrud (2003). "Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering." Polymer degradation and stability **79**(3): 385-397.
- [6] N. Lahoud (2009). "Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique - Application à la fiabilité des matériaux." Thèse de doctorat Université Toulouse III, Toulouse.
- [7] J. V. Gulmine and L. Akcelrud (2006). "Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE." European polymer journal **42**(3): 553-562.
- [8] E. Dorison (2015). "Généralités et modélisation électrique." Modélisation et dimensionnement des liaisons souterraines **Tome 1**.
- [9] M. Pays (1994). "Câbles de transport d'énergie - Applications." Techniques de l'ingénieur, Traité Energie - Réseaux électriques et applications **D4521**.
- [10] B. Levresse (1993). "Polyéthylène basse densité." Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés **J6539**.
- [11] S. Fuzessery (1996). "Polyéthylène basse densité." Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et composites **A3310**.
- [12] P. Marechal (2011). "Polyéthylène basse densité PE-BD et PE-BDL." Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés **AM3310**.
- [13] K. Ziegler and G. Natta (1979). "Catalyst and polymerizations." John Boor JR, Academic Press **New York**.
- [14] C. Penu (2011). "Polyéthylène haute densité PE-HD." Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et composites **AM3315**.
- [15] J. P. Quet (1992). "Polyéthylène linéaires (-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-" Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés **J6540**.
- [16] E. F. Steennis and F. H. Kreuger (1990). "Water treeing in polyethylene cables." IEEE Transactions on Electrical Insulation **25**(5): 989-1028.
- [17] J. V. Gulmine and L. Akcelrud (2004). "Correlations between the processing variables and morphology of crosslinked polyethylene." Journal of Applied Polymer Science **94**(1): 222-230.
- [18] G. C. Montanari, C. Laurent, G. Teyssedre, A. Campus and U. H. Nilsson (2005). "From LDPE to XLPE: investigating the change of electrical properties. Part I. space charge, conduction and lifetime." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **12**(3): 438-446.
- [19] G. Teyssedre, C. Laurent, G. C. Montanari, A. Campus and U. H. Nilsson (2005). "From LDPE to XLPE: Investigating the change of electrical properties. Part II. luminescence." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **12**(3): 447-454.
- [20] I. L. Hosier, A. S. Vaughan, A. Campus and U. Nilsson (2007). Morphology of novel XLPE cable systems. 2007 IEEE International Conference on Solid Dielectrics.
- [21] V. Vahedy (2006). "Polymer insulated high voltage cables." IEEE Electrical Insulation Magazine **22**(3): 13-18.

## Références

- [22] A. Bhattacharya (2000). "Radiation and industrial polymers." Progress in Polymer Science **25**(3): 371-401.
- [23] M. Lázár, R. Rado and J. Rychlý (1990). Crosslinking of polyolefins. Polymer Physics. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 149-197.
- [24] A. Charlesby (1980). "Basic reactions induced by radiation." Radiation Physics and Chemistry (1977) **15**(1): 3-8.
- [25] A. Charlesby (1981). "Crosslinking and degradation of polymers." Radiation Physics and Chemistry (1977) **18**(1-2): 59-66.
- [26] R. M. Black and A. Charlesby (1959). "The oxidation of irradiated polyethylene—I radio-oxidation." The International Journal of Applied Radiation and Isotopes **7**(2): 127-133.
- [27] R. M. Black and A. Charlesby (1959). "The oxidation of irradiated polyethylene—II thermal oxidation." The International Journal of Applied Radiation and Isotopes **7**(2): 134-140.
- [28] R. Blackburn, A. Charlesby and R. J. Woods (1965). "A comparison of the effects of  $\alpha$  and  $\gamma$  irradiation on the crystallinity of polyethylene." European polymer journal **1**(3): 161-172.
- [29] A. G. Chmielewski, M. Haji-Saeid and S. Ahmed (2005). "Progress in radiation processing of polymers." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **236**(1-4): 44-54.
- [30] A. Abdel Moez, S.S. Aly and Y. H. Elshaer (2012). "Effect of gamma radiation on low density polyethylene (LDPE) films: Optical, dielectric and FTIR studies." Spectrochimica Acta Part A **93**: 203-207.
- [31] K. Aljoumaa and Z. Ajji (2015). "Mechanical and electrical properties of gamma-irradiated silane crosslinked polyethylene (Si-XLPE)." Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **307**(2): 1391-1399.
- [32] E. Fukada, R. W. B. Stephens and A. Charlesby (1960). "Dynamic mechanical properties of irradiated high density polyethylenes." Journal of Physics and Chemistry of Solids **16**(1-2): 53-59.
- [33] S. Dadbin, M. Frounchi, M. H. Saeid and F. Gangi (2002). "Molecular structure and physical properties of E-beam crosslinked low-density polyethylene for wire and cable insulation applications." Journal of Applied Polymer Science **86**(8): 1959-1969.
- [34] H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, U. Wagenknecht and D. Jehnichen (2006). "Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene." Radiation physics and chemistry **75**(1): 78-86.
- [35] F. Ziaie, M. Borhani, G. Mirjalili and M. A. Bolourizadeh (2007). "Effect of crystallinity on electrical properties of electron beam irradiated LDPE and HDPE." Radiation physics and chemistry **76**(11-12): 1684-1687.
- [36] K. A. Murray, J. E. Kennedy, B. McEvoy, O. Vrain, R. Ryan and C. L. Higginbotham (2012). "The effects of high energy electron beam irradiation on the thermal and structural properties of low density polyethylene." Radiation physics and chemistry **81**: 962-966.
- [37] D. Gheysari and A. Behjat (2001). "Radiation crosslinking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams." European polymer journal **37**(10): 2011-2016.
- [38] G. Scott (1972). "Midland Silicones Ltd." US Patent **3 646 155**.
- [39] G. B. Shah, M. Fuzail and J. Anwar (2004). "Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane." Journal of Applied Polymer Science **92**(6): 3796-3803.
- [40] Y.-T. Shieh and T.-H. Tsai (1998). "Silane grafting reactions of low-density polyethylene." Journal of Applied Polymer Science **69**(2): 255-261.

## Références

- [41] R. Zong, Z. Wang, N. Liu, Y. Hu and G. Liao (2005). "Thermal degradation kinetics of polyethylene and silane-crosslinked polyethylene." Journal of Applied Polymer Science **98**(3): 1172-1179.
- [42] M. Celina and G. A. George (1995). "Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene." Polymer degradation and stability **48**: 297-312.
- [43] Z. Yutao, Y. Ho Gyu and K. S. Suh (1999). "Electrical properties of silane crosslinked polyethylene in comparison with DCP crosslinked polyethylene." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **6**(2): 164-168.
- [44] P. Laurenson, E. Fanton, G. Roche and J. Lemaire (1981). "Etude en phase polymère de la réticulation chimique du polyéthylène basse densité." European polymer journal **17**: 989-997.
- [45] R. M. Gohil and P. J. Phillips (1986). "Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes: 3. Morphology of the XLPE-2 system." Polymer **27**(11): 1687-1695.
- [46] Y. H. Kao and P. J. Phillips (1986). "Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes: 1. Structural and fusion studies." Polymer **27**(11): 1669-1678.
- [47] H.A. Khonakdara, J. Morshediana, U. Wagenknecht and S. H. Jafari (2003). "An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene." Polymer **44**: 4301-4309.
- [48] S. Nilsson, T. Hjertberg and A. Smedberg (2010). "Structural effects on thermal properties and morphology in XLPE." European polymer journal **46**: 1759-1769.
- [49] S. Takashi, N. Kazuo, O. Yoshio, S. Yasuo and M. Koujiro (2008). Effect of antioxidants on thermal degradation of EPDM and XLPE. Condition Monitoring and Diagnosis, 2008. CMD 2008. International Conference.
- [50] Y. Miyashita and H. Kato (1988). Cross-linking reaction of LDPE and the behavior of decomposition products from cross-linking agents. Electrical Insulating Materials, 1988. Proceedings of the Twenty-First Symposium.
- [51] I. Ishikawa, S. Nakamura, S. Utsunomiya, S. Yamamoto and T. Niwa (1994). The research of peroxide decomposition in XLPE cables. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1994., IEEE 1994 Annual Report., Conference.
- [52] N. Hirai, Y. Maeno, T. Tanaka, Y. Ohki, M. Okashita and T. Maeno (2003). Roles of cumyl alcohol and crosslinked structure in homo-charge trapping in crosslinked polyethylene. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2003. Annual Report. Conference.
- [53] S. Yasuo (2007). Influence of antioxidants and cross-linking on the crystallinity of XLPE dielectrics. 2007 Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena.
- [54] H. Wagner and J. Wartusch (1977). "About the Significance of Peroxide Decomposition Products in Xlpe Cable Insulations." IEEE Transactions on Electrical Insulation **EI-12**(6): 395-401.
- [55] H. Zhang, Y. Shang, X. Wang, H. Zhao, B. Han and Z. Li (2013). "Mechanisms on electrical breakdown strength increment of polyethylene by aromatic carbonyl compounds addition: a theoretical study." Journal of Molecular Modeling **19**(12): 5429-5438.
- [56] H. Zhang, Y. Shang, H. Zhao, B. Han and Z. Li (2013). "Mechanisms on electrical breakdown strength increment of polyethylene by acetophenone and its analogues addition: a theoretical study." Journal of Molecular Modeling **19**(10): 4477-4485.
- [57] D. H. Damon, S. J. Huang and J. F. Johnson (1990). Electrical strength of XLPE cable insulation containing controlled amounts of the volatile products of the crosslinking

## Références

- reaction. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1990. Annual Report., Conference.
- [58] S. Yan, K. Sheu, D. H. Damon, S. J. Huang and J. F. Johnson (1990). Electric strength of XLPE containing acetophenone and other volatile substances. Electrical Insulation, 1990., Conference Record of the 1990 IEEE International Symposium.
- [59] C. Li, B. Han, H. Zhang, H. Zhao and C. Zhang (2015). Effect of acetophenone on the breakdown strength of polyethylene. 2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM).
- [60] S. Krimm (1960). Infrared spectra of high polymers. Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 51-172.
- [61] L. A. Dissado and J. C. Fothergill (1992). Electrical degradation and breakdown in polymers. London, United Kingdom, Peter Peregrinus Ltd. **9**: 3-22.
- [62] J. M. Haudin (1995). Introduction à la mécanique des polymères, INPL.
- [63] M. Fontanille and Y. Gnanou (2009). "Structure morphologique des polymères." Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et composites **AM3038**.
- [64] C. W. Bunn (1939). "The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the CH<sub>2</sub> group." Transactions of the Faraday Society **35**(0): 482-491.
- [65] A. Vaughan (2018). "Nanodielectrics." Thematic School on Dielectrics **France**.
- [66] M. Shan-jun, L. D. Z. Jun and C. Hong-yin (2013). "Study on Pyrolysis Characteristics of Cross-linked Polyethylene Material Cable." Procedia engineering **2013**: 588-592.
- [67] J. Fothergill (2018). "Theoretical basis of dielectrics." Thematic School on Dielectrics: France.
- [68] J. C. Dubois (1998). "Propriétés diélectriques des polymères." Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et composites **AM3140**.
- [69] J. M. Bureau (2016). "Propriétés diélectriques des polymères." Techniques de l'ingénieur, Traité Electronique – Automatique **E1850**.
- [70] A. Anton (2003). "Matériaux isolants solides – Caractéristiques électriques." Techniques de l'ingénieur, Traité Génie électrique **D2315**.
- [71] S. Diahm (2018). "Measurement techniques: dielectric spectroscopy." Thematic School on Dielectrics **France**.
- [72] J. Verdu and F. Fayolle (2005). "Vieillissement physique des matériaux polymères." Techniques de l'ingénieur - Traité plastiques et composites **AM 3 153 v2**.
- [73] J. Verdu (2002). "Vieillissement physique des plastiques." Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites **A 3 150**.
- [74] J. Verdu (2002). "Vieillissement chimique des plastiques: aspects généraux." Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et composites **AM 3 151**
- [75] J. Verdu (2002). "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et composites **AM 3 152**.
- [76] X. Colin and L. Flandin (2018). "Physico-chemical aging of polymers." Thematic School on Dielectrics **France**.
- [77] L. Boukezzi (2007). "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension." Thèse de doctorat **Ecole Nationale Polytechnique, Biskra**.
- [78] S. Moss and H. Zweifel (1989). "Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions." Polymer degradation and stability **25**(2): 217-245.
- [79] M. Ben-Hassine (2013). "Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid." Thèse de doctorat **Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, Paris**.

## Références

- [80] L. Bateman (1954). "Olefin oxidation." Quarterly Reviews, Chemical Society **8**(2): 147-167.
- [81] F. Gugumus (2001). "Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 1. New views of an old reaction." Polymer degradation and stability **74**: 327-339.
- [82] F. Gugumus (1995). "Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene." Polymer degradation and stability **49**: 29-50.
- [83] F. Gugumus (1996). "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 1. Experimental kinetics of functional group formation." Polymer degradation and stability **52**: 131-144.
- [84] F. Gugumus (1996). "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 2: Homogeneous and heterogeneous aspects of thermal oxidation." Polymer degradation and stability **52**: 145-157.
- [85] F. Gugumus (1996). "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 3: Heterogeneous oxidation model." Polymer degradation and stability **52**: 159-170.
- [86] F. Gugumus (1996). "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state 4 : Heterogeneous oxidation kinetics." Polymer degradation and stability **53**: 161-187.
- [87] F. Gugumus (1997). "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 5. Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD." Polymer degradation and stability **55**: 21-43.
- [88] F. Gugumus (1998). "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state 6. Kinetics of thermal oxidation of polypropylene." Polymer degradation and stability **62**: 235-243.
- [89] F. Gugumus (1998). "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state 7. Effect of sample thickness and heterogeneous oxidation kinetics for polypropylene." Polymer degradation and stability **62**: 245-257.
- [90] F. Gugumus (1999). "Formation of ester functional groups in oxidizing polymers." Polymer degradation and stability **65**: 5-13.
- [91] F. Gugumus (2002). "Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 2. Thermal oxidation of polyethylene." Polymer degradation and stability **76**: 329-340.
- [92] F. Gugumus (2002). "Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 3. Various reactions in polyethylene and polypropylene." Polymer degradation and stability **77**: 147-155.
- [93] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy and V. Prunier (2006). "Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of "pure" radiochemical initiation." Polymer degradation and stability **91**(7): 1593-1597.
- [94] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy and V. Prunier (2006). "Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation." Polymer degradation and stability **91**(7): 1598-1605.
- [95] F. M. Rugg, J. J. Smith and R. C. Bacon (1954). "Infrared spectrophotometric studies on polyethylene. II. Oxidation." Journal of polymer science **13**: 535-547.
- [96] F. Gugumus (2000). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 2. Functional group formation on PELD processing." Polymer degradation and stability **67**: 35-47.
- [97] J.V. Gulmine and L. Akcelrud (2006). "FTIR characterization of aged XLPE." Polymer testing **25**: 932-942.

## Références

- [98] L. Boukezzi, A. Boubakeur and M. Lallouani (2007). Effect of artificial thermal aging on the crystallinity of XLPE insulation cables: X-ray study. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2007. CEIDP 2007. Annual Report - Conference.
- [99] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent and M. Lallouani (2007). DSC Study of Artificial Thermal Aging of XLPE Insulation Cables. Solid Dielectrics, 2007. ICSD '07. IEEE International Conference.
- [100] F. Gugumus (2000). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 5. Kinetics of hydroperoxide formation." Polymer degradation and stability **68**: 327-336.
- [101] F. Gugumus (2000). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 6. Discussion of hydroperoxide formation and decomposition." Polymer degradation and stability **68**: 337-352.
- [102] F. Gugumus (2005). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 16: Mechanisms and kinetics of ketone formation at low temperature." Polymer degradation and stability **90**: 53-66.
- [103] F. Gugumus (2005). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 10: Mechanisms and formal kinetics of hydroxyl group formation." Polymer degradation and stability **87**: 245-256.
- [104] F. Gugumus (2005). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 11: heterogeneous kinetics of hydroxyl group formation." Polymer degradation and stability **87**: 449-463.
- [105] F. Gugumus (2006). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 24: Experimental kinetics of aldehyde and carboxylic acid formation." Polymer degradation and stability **91**: 2499-2512.
- [106] F. Gugumus (2006). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 25: Mechanisms of aldehyde and carboxylic acid formation." Polymer degradation and stability **91**: 3416-3428.
- [107] F. Gugumus (2006). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 26: Formal kinetics of aldehyde and carboxylic acid formation at a constant rate." Polymer degradation and stability **91**: 2698-2714.
- [108] F. Gugumus (2006). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 18: Mechanisms and kinetics of trans-vinylene group formation." Polymer degradation and stability **91**: 957-974.
- [109] F. Gugumus (2006). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 23: Mechanisms and kinetics of trans-vinylene group consumption." Polymer degradation and stability **91**: 2079-2092.
- [110] F. Gugumus (2006). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 19: Mechanisms and kinetics of vinyl and vinylidene group formation." Polymer degradation and stability **91**: 1333-1345.
- [111] F. Gugumus (2007). "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 29: Experimental kinetics and mechanisms of g-lactone formation." Polymer degradation and stability **92**: 143-157.
- [112] Y. Mecheri, L. Boukezzi, A. Boubakeur and M. Lallouani (2000). Dielectric and mechanical behavior of cross-linked polyethylene under thermal aging. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2000 Annual Report Conference.
- [113] D. Andjelkovic and N. Rajakovic (2001). "Influence of accelerated aging on mechanical and structural properties of cross-linked polyethylene (XLPE) insulation." Electrical Engineering **83**(1): 83-87.

## Références

- [114] L. Boukezzi and A. Boubakeur (2013). "Prediction of mechanical properties of XLPE cable insulation under thermal aging: neural network approach." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **20**(6): 2125-2134.
- [115] F. Khabbaz, A.-C. Albertsson and S. Karlsson (1999). "Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation." Polymer degradation and stability **63**(1): 127-138.
- [116] A. M. Nobrega, M. L. B. Martinez and A. A. A. d. Queiroz (2013). "Investigation and analysis of electrical aging of XLPE insulation for medium voltage covered conductors manufactured in Brazil." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **20**(2): 628-640.
- [117] A. Motori, F. Sandrolini and G. C. Montanari (1988). Chemical, physical and microstructural properties of thermally aged XLPE cable models. Properties and Applications of Dielectric Materials, 1988. Proceedings., Second International Conference on Properties and Applications.
- [118] H. St-Onge, C. H. d. Tourreil, M. Braunovic, M. Duval and R. Bartnikas (1979). Thermal Capability Of Solid Dielectric Cable Materials. Transmission and Distribution Conference and Exposition, 1979. 7 IEEE/PES.
- [119] A. Motori, F. Sandrolini and G. C. Montanari (1989). Degradation and electrical behavior of aged XLPE cable models. Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, 1989., Proceedings of the 3rd International Conference.
- [120] E. Richaud, B. Fayolle and J. Verdu (2011). "Polypropylene stabilization by hindered phenols – Kinetic aspects." Polymer degradation and stability **96**(1): 1-11.
- [121] R. Gensler, C.J.G. Plummer, H.-H. Kausch, E. Kramer, J.-R. Pauquet and H. Zweifel (2000). "Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS." Polymer degradation and stability **67**: 195-208.
- [122] F. Gugumus (1985). "Aspects of the stabilization mechanisms of phenolic antioxidants in polyolefins." Die Angewandte Makromolekulare Chemie **137**: 189-225.
- [123] J. Pospíšil (1988). "Polymer Additives in Stabilisation: Performance and Mechanisms Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review." Polymer degradation and stability **20**(3): 181-202.
- [124] J. Pospíšil (1993). "Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization—a state of the art report, Part I." Polymer degradation and stability **40**(2): 217-232.
- [125] J. Pospíšil (1993). "Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization: A state of the art report, part II." Polymer degradation and stability **39**(1): 103-115.
- [126] S. J. T. Zaharescu, R. Setnescu, D. Wurm, M.J.S. Brites, M.A.F. Esteves, M.J. Marcelo-Curto, B. Gigante (2000). "Effects of some secondary amines on the oxidation of ethylene-propylene elastomers." Polymer degradation and stability **68**: 83-86.
- [127] I. Vulic, G. Vitarelli and J. M. Zenner (2002). "Structure–property relationships: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution." Polymer degradation and stability **78**(1): 27-34.
- [128] T. Vlase, N. Doca, G. Vlase, C. Bolcu and F. Borcan (2008). "Kinetics of non-isothermal decomposition of three IRGANOX-type antioxidants." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **92**(1): 15-18.
- [129] W. L. Hawkins and H. Sautter (1963). " Synergistic antioxidant combinations. Mechanism of stabilization with organo-sulfur compounds." J. Polym. Sci. A **1**: 3499-3509.

## Références

- [130] J.-P. Crine and S. Haridoss (1988). "Determination of the Nature and Content of Antioxidant and Antioxidant Synergist in Polyethylene and Crosslinked Polyethylene Used in Cables." *Polymer engineering and science* **28**: No. 22.
- [131] M. S. Maria Uhniat, Stanislaw Kudla (2000). "Stabilisation of LDPE cross-linked in the presence of peroxides II. FTIR study of chemical changes taking place in the LDPE-dicumyl peroxide±Irganox 1081 system." *Polymer degradation and stability* **71**: 75-82.
- [132] S. K. Maria Uhniat (2001). "Stabilisation of LDPE cross-linked in the presence of peroxides I. Kinetic study of the oxidation." *Polymer degradation and stability* **71**: 69-74.
- [133] S. K. Maria Uhniat, Euzebiusz Dziwinski, Marek Sudol (2001). "Stabilisation of LDPE cross-linked in the presence of peroxides III. Mass spectrometric study of chemical changes taking place in the n-octadecane±dicumyl peroxide-Irganox 1081 system." *Polymer degradation and stability* **71**: 83-91.
- [134] P. Gijnsman (1994). "The mechanism of action of hindered amine stabilizers (HAS) as long-term heat stabilizers." *Polymer degradation and stability* **43**: 171-176.
- [135] E. Földes, E. Maloschik, I. Kriston, P. Staniek and B. Pukánszky (2006). "Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene." *Polymer degradation and stability* **91**(3): 479-487.
- [136] W. O. Drake, J. R. Pauquet, R. V. Todesco and H. Zweifel (1990). "Processing stabilization of polyolefins." *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **176**(1): 215-230.
- [137] T. Haruna (1995). "Aspects of stabilization with phosphorous antioxidants in polymers." *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **232**(1): 119-131.
- [138] K. Schwetlick and W. D. Habicher (1995). "Organophosphorus antioxidants action mechanisms and new trends." *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **232**(1): 239-246.
- [139] I. Kriston, Á. Orbán-Mester, G. Nagy, P. Staniek, E. Földes and B. Pukánszky (2009). "Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part I: The role of phenolic and phosphorous antioxidants." *Polymer degradation and stability* **94**(4): 719-729.
- [140] S. i. Yachigo, M. Sasaki and F. Kojima (1992). "Studies on polymer stabilizers: Part II. A new concept of a synergistic mechanism between phenolic and thiopropionate type antioxidants." *Polymer degradation and stability* **35**(2): 105-113.
- [141] X. Zhang, H. Yang, Y. Song and Q. Zheng (2012) "Influence of Binary Combined Systems of Antioxidants on the Stabilization of Peroxide-Cured Low-Density Polyethylene." *Journal of applied polymer* **126**, 1885-1894.
- [142] J. P. Crine, S. Haridoss and K. C. Cole (1988). "Determination of the nature and content of antioxidant and antioxidant synergist in polyethylene and crosslinked polyethylene used in cables." *Polymer Engineering & Science* **28**(22): 1445-1449.
- [143] J. Y. Moisan (1980). "Diffusion des additifs du polyethylene—I: Influence de la nature du diffusant." *European polymer journal* **16**(10): 979-987.
- [144] J. Y. Moisan (1980). "Diffusion des additifs du polyethylene—II." *European polymer journal* **16**(10): 989-996.
- [145] J. Y. Moisan (1980). "Diffusion des additifs du polyethylene—III." *European polymer journal* **16**(10): 997-1002.
- [146] J. Y. Moisan (1981). "Diffusion des additifs du polyethylene—IV." *European polymer journal* **17**(8): 857-864.
- [147] J. Y. Moisan and R. Lever (1982). "Diffusion des additifs du polyethylene—V: Influence sur le vieillissement du polymere." *European polymer journal* **18**(5): 407-411.
- [148] J. Klein (1977). "Diffusion of long molecules through solid polyethylene. I. Topological constraints." *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **15**(12): 2057-2064.

## Références

- [149] J. Klein and B. J. Briscoe (1979). "The Diffusion of Long-Chain Molecules Through Bulk Polyethelene." Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **365**(1720): 53-73.
- [150] T. W. Dakin (1948). "Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon." Transactions of the American Institute of Electrical Engineers **67**(1): 113-122.
- [151] D. Chinh, J. L. Parpal and J. P. Crine (1996). "Electrical aging of extruded dielectric cables: review of existing theories and data." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **3**(2): 237-247.
- [152] G. C. Montanari (1990). "A new thermal life model derived by the aging compensation effect." IEEE Transactions on Electrical Insulation **25**(2): 309-318.
- [153] G. C. Montanari and A. Motori (1995). "Considerations of the compensation effect observed in the aging of insulating materials." Journal of physics D: applied physics **28**(7): 1433.
- [154] J. P. Crine, J. L. Parpal and C. Dang (1989). A new approach to the electric aging of dielectrics. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1989. Annual Report., Conference.
- [155] J. P. Crine (1991). "The compensation law revisited-Application to dielectric aging." IEEE Transactions on Electrical Insulation **26**(4): 811-818.
- [156] H. Goldenberg (1961). "Thermal Endurance of Enameled Wires Using Twisted Wire Specimens Statistical Analysis of Test Results." Transactions of the American Institute of Electrical Engineers. Part III: Power Apparatus and Systems **80**(3): 947-953.
- [157] L. A. Dissado (2002). "Understanding electrical trees in solids: from experiment to theory." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **9**(4): 483-497.
- [158] L. Cao and S. Grzybowski (2015). "Accelerated aging study on 15 kV XLPE and EPR cables insulation caused by switching impulses." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **22**(5): 2809-2817.
- [159] L. Jixiao, Z. Yewen, Z. Feihu, W. Changshun and X. Zhongfu "The structure of XLPE and the distribution of space charge." Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy **46**(2): 185-190.
- [160] N. Hozumi, H. Suzuki, T. Okamoto, K. Watanabe and A. Watanabe (1994). Space charge measurement in XLPE cable insulation under high field. Electrets, 1994. (ISE 8), 8th International Symposium.
- [161] N. Hozumi, T. Takeda, H. Suzuki, T. Okamoto, K. Watanabe, A. Watanabe and H. Miyata (1995). Space charge evolution in XLPE cable insulation under high electric fields. Electrical Insulating Materials, 1995. International Symposium.
- [162] T. Takahashi, H. Miyata, T. Nakatuka and A. Yokoyama (1996). "Some Factors for the Space Charge Formation in Polyethylene." Electrical Engineering in japan **116**(1).
- [163] T. Kanno, T. Uozumi and Y. Inoue (1998). Measurement of space charge distribution in XLPE cable insulation at high temperature. Electrical Insulation, 1998. Conference Record of the 1998 IEEE International Symposium.
- [164] T. Takeda, N. Hozumi, H. Suzuki and T. Okamoto (1999). "Factors of Hetero Space Charge Generation in XLPE under dc Electric Field of 20 kV/mm." Electrical Engineering in japan **129**(2).
- [165] S. Li, W. Li, J. Li, X. Wang, H. Li and Y. Jing (2012). Space charge formation and physicochemical properties of aged XLPE cable insulation. Condition Monitoring and Diagnosis (CMD), 2012 International Conference.
- [166] C. Stancu, P. V. Notingher and P. Notingher (2013). "Influence of space charge related to water trees on the breakdown voltage of power cable insulation." Electrostatics **71**: 145-154.

## Références

- [167] W. Li, J. Li, X. Wang, S. Li, G. Chen, J. Zhao and B. Ouyang (2014). "Physicochemical origin of space charge dynamics for aged XLPE cable insulation." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **21**(2): 809-820.
- [168] M. Abou-Dakka, A. T. Bulinski and S. S. Bamji (2006). Space Charge Evolution in XLPE with Long-term Aging under DC Voltage - the Effect of Temperature and Polarity Reversals. 2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena.
- [169] T. Seghier (2011). "Etude des décharges partielles et leurs influences sur l'apparition des arborescences dans la couche isolante des câbles haute tension." Thèse de doctorat Université Mohamed Khider, Biskra.
- [170] Y. Namiki, H. Shimanuki, F. Aida and M. Morita (1980). "A Study on Microvoids and Their Filling I Crosslinked Polyethylene Insulated Cables." IEEE Transactions on Electrical Insulation **EI-15**(6): 473-480.
- [171] L. Markey and G. C. Stevens (2003). "Microstructural characterization of XLPE electrical insulation in power cables: determination of void size distributions using TEM." Journal of physics D: applied physics **36**: 2569-2583.
- [172] T. Kalicki, J. M. Braun, J. Densley, N. Fujimoto and H. G. Sedding (1995). Partial discharge pulse characteristics of electrical trees in XLPE cable insulation. Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, 1995. ICSD'95., Proceedings of the 1995 IEEE 5th International Conference.
- [173] Y. Tian, P. L. Lewin, A. E. Davies, G. M. Hathaway, S. J. Sutton and S. G. Swingler (2001). Acoustic emission measurement of partial discharges during electrical tree growth in XLPE cable insulation. Solid Dielectrics, 2001. ICSD '01. Proceedings of the 2001 IEEE 7th International Conference.
- [174] R. Sarathi, A. Nandini and T. Tanaka (2012). "Understanding electrical treeing phenomena in XLPE cable insulation under harmonic AC voltages adopting UHF technique." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **19**(3): 903-909.
- [175] R. Sarathi, K. H. Oza, C. L. G. P. Kumar and T. Tanaka (2015). "Electrical treeing in XLPE cable insulation under harmonic AC voltages." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **22**(6): 3177-3185.
- [176] R. Dai, F. Lv and H. Li (2012). Partial Discharge Detection in XLPE Cable Joint Based on Electromagnetic Coupling Method. Proceedings of the 2011 International Conference on Electrical, Information Engineering and Mechatronics (EIEM 2011). London, Springer London: 1111-1118.
- [177] R. Schwarz, M. Muhr and S. Pack (2005). Partial discharge detection in oil with optical methods. IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.
- [178] A. Tidjani (2000). "Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions." Polymer degradation and stability **68**(3): 465-469.
- [179] I. Radu, M. Acedo, P. Notingher, F. Frutos and J. C. Filippini (1997). "The danger of water trees in polymer insulated power cables evaluated from calculations of electric field in the presence of water trees of different shapes and permittivity distributions." Electrostatics **40 & 41**: 343-348.
- [180] I. Radu, P.V. Notingher and J. C. Filippini (2000). "Influence of water trees on the electric field distribution and breakdown in the point-point geometry." Electrostatics **48**: 165-178.
- [181] M. Acedo, I. Radu, F. Frutos, J.C. Filippini and P. Notingher (2001). "Water treeing in underground power cables: modelling of the trees and calculation of the electric field perturbation." Electrostatics **53**: 267-294.

## Références

- [182] C. Stancu, P. V. Notingher, P. Notingher and M. Plopeanu (2009). "Water Tree Influence on Space Charge Distribution and on the Residual Electric Field in Polyethylene Insulation." Journal of Electrical and Electronics Engineering **2**: 89-94.
- [183] S. Gubanski (2018). "Modelling of ageing in electrical insulation systems." Thematic School on Dielectrics France.
- [184] S. Gubanski (2018). "Electrical degradation: treeing and partial discharges." Thematic School on Dielectrics France.
- [185] H. R. Zeller (1987). "Breakdown and Prebreakdown Phenomena in Solid Dielectrics." IEEE Transactions on Electrical Insulation **EI-22**(2): 115-122.
- [186] A. L. McKean, K. Tsuji, H. C. Doepken and A. Zidon (1978). "Breakdown Mechanism Studies in XLPE Cable -- Part II." IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems **PAS-97**(4): 1167-1176.
- [187] G. Bahder, M. Sosnowski, C. Katz, T. Garrity and R. Eaton (1982). "Physical Model of Electric Aging and Breakdown of Extruded Polymeric Insulated Power Cables." IEEE Power Engineering Review **PER-2**(6): 28-29.
- [188] J. L. Parpal, J. P. Crine and D. Chinh (1997). "Electrical aging of extruded dielectric cables. A physical model." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **4**(2): 197-209.
- [189] J. P. Crine (2002). Electrical aging and breakdown of crosslinked polyethylene cables. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2002 Annual Report Conference.
- [190] J. P. Crine (2005). "Influence of electro-mechanical stress on electrical properties of dielectric polymers." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **12**(4): 791-800.
- [191] L. Douminge (2010). "Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence." Thèse de doctorat Université de La Rochelle.
- [192] L. Simoni, G. Mazzanti and G. C. Montanari (1994). Life models for insulating materials in combined-stress conditions. Properties and Applications of Dielectric Materials, 1994., Proceedings of the 4th International Conference.
- [193] E. David, J. L. Parpal and J. P. Crine (1994). Influence of mechanical strain and stress on the electrical performance of XLPE cable insulation. Electrical Insulation, 1994., Conference Record of the 1994 IEEE International Symposium.
- [194] E. David, J. L. Parpal and J. P. Crine (1996). "Influence of internal mechanical stress and strain on electrical performance of polyethylene electrical treeing resistance." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **3**(2): 248-257.
- [195] E. David, J. L. Parpal and J. P. Crine (1996). Aging of XLPE cable insulation under combined electrical and mechanical stresses. Electrical Insulation, 1996., Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium.
- [196] L. Simoni (1981). "A General Approach to the Endurance of Electrical Insulation under Temperature and Voltage." IEEE Transactions on Electrical Insulation **EI-16**(4): 277-289.
- [197] L. Simoni (1984). "General Equation of the Decline in the Electric Strength for Combined Thermal and Electrical Stresses." IEEE Transactions on Electrical Insulation **EI-19**(1): 45-52.
- [198] G. C. Montanari and M. Cacciari (1988). "Progressively-censored aging tests on XLPE-insulated cable models." IEEE Transactions on Electrical Insulation **23**(3): 365-372.
- [199] G. C. Montanari and M. Cacciari (1989). "A probabilistic life model for insulating materials showing electrical thresholds." IEEE Transactions on Electrical Insulation **24**(1): 127-134.

## Références

- [200] J. P. Crine, J. L. Parpal and G. Lessard (1989). A model of aging of dielectric extruded cables. Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, 1989., Proceedings of the 3rd International Conference.
- [201] M. Reuter, E. Gockenbach and H. Borsi (2004). Impact of multistress aging on the dielectric relaxation behaviour of XLPE cable insulation. Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference.
- [202] M. Reuter, E. Gockenbach, H. Borsi, K. Kremer and B. Blumich (2004). Synergic phenomena of multistress aged XLPE-cable insulation investigated by the evaluation of depolarisation current measurements and nuclear magnetic resonance. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2004. CEIDP '04. 2004 Annual Report Conference.
- [203] M. Reuter, E. Gockenbach and H. Borsi (2005). Dielectric spectroscopy of multistress aged XLPE-cable insulation for examination of synergic effects. Electrical Insulating Materials, 2005. (ISEIM 2005). Proceedings of 2005 International Symposium.
- [204] T. S. Ramu (1985). "On the Estimation of Life of Power Apparatus Insulation Under Combined Electrical and Thermal Stress." IEEE Transactions on Electrical Insulation EI-20(1): 70-78.
- [205] J. C. Fothergill, S. J. Dodd, L. A. Dissado, T. Liu and U. H. Nilsson (2011). "The measurement of very low conductivity and dielectric loss in XLPE cables: a possible method to detect degradation due to thermal aging." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 18(5): 1544-1553.
- [206] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise and L. Akcelrud (2002). "Polyethylene characterization by FTIR." Polymer testing 21(557-563).
- [207] A. Barlow (1991). "The chemistry of polyethylene insulation." IEEE Electrical Insulation Magazine 7(1): 8-19.
- [208] A. M. Henderson (1993). "Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review." IEEE Electrical Insulation Magazine 9(1): 30-38.
- [209] J. H. Kwon, M. H. Park, K. J. Lim and H. K. Lee (2012). Investigation on electrical characteristics of HDPE mixed with EVA applied for recycleable power cable insulation. 2012 IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis.
- [210] A. Defrancisci and V. Palluault (2013). "Masterbatch for manufacturing an insulating layer of an electric cable." French Patent EP2771401A1.
- [211] J. K. Haken and R. L. Werner (1971). "Infrared spectrum of polymethyl acrylate." British Polymer Journal 3(6): 263-265.
- [212] "<https://srdata.nist.gov/gateway>." NIST.
- [213] Y. Sekii, Y. Idei and K. Asakawa (2001). Influence of antioxidants on polyethylene chemical crosslinking reaction. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2001 Annual Report. Conference on.
- [214] T. Andrews, R. N. Hampton, A. Smedberg, D. Wald, V. Waschk and W. Weissenberg (2006). "The role of degassing in XLPE power cable manufacture." IEEE Electrical Insulation Magazine 22(6): 5-16.
- [215] T. T. Anh, F. Roig, P. Notingher, J. P. Habas, V. Lapinte, S. Agnel, J. Castellon, A. Allais, L. Kebbab and L. Keromnès (2013). Investigation of space-charge build-up in materials for HVDC cable insulation in relationship with manufacturing, morphology and cross-linking by-products. 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD).
- [216] H. Li, J. Li, R. Jia and X. Zhang (2015). Role of degassing process on dielectric performance of XLPE cable insulation. 2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM).

## Références

- [217] L. Qin, J. Qiu, M. Liu, S. Ding, L. Shao, S. Lü, G. Zhang, Y. Zhao and X. Fu (2011). "Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate)." Chemical Engineering Journal **166**(2): 772-778.
- [218] B. Wargotz (1968). "Thermal-oxidative behavior of ethylene alkyl acrylate copolymers." Polymer Engineering & Science **8**(1): 50-57.
- [219] Y. Liu, H. Kim, Q. Pan and G. Rempel (2013). Hydrogenation of acrylonitrile-butadiene copolymer latex using water-soluble rhodium catalysts.
- [220] L. Coulier, E. R. Kaal, M. Tienstra and T. Hankemeier (2005). "Identification and quantification of (polymeric) hindered-amine light stabilizers in polymers using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ultraviolet absorbance detection-evaporative light scattering detection." Journal of chromatography A **1062**(2): 227-238.
- [221] M. A. Legodi, D. de Waal, J. H. Potgieter and S. S. Potgieter (2001). "Rapid determination of CaCO<sub>3</sub> in mixtures utilising FT-IR spectroscopy." Minerals Engineering **14**(9): 1107-1111.
- [222] Y. Kato, D. J. Carlsson and D. M. Wiles (1969). "The photo-oxidation of polypropylene: Some effects of molecular order." Journal of Applied Polymer Science **13**(7): 1447-1458.
- [223] M. H. Tabankia, J.-L. Philippart and J.-L. Gardette (1985). "Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers." polymer degradation and stability **12**(4): 349-362.
- [224] J. Lacoste and D. J. Carlsson (1992). "Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **30**(3): 493-500.
- [225] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu (2003). "About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics." polymer degradation and stability **80**(1): 67-74.
- [226] P. P. Klemchuk and P.-L. Horng (1991). "Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins." polymer degradation and stability **34**(1): 333-346.
- [227] N. Khelidj (2006). "Ageing of cable insulators made of polyethylene in nuclear environment." Ecole Nationale Supérieure d'Art et Métiers, Paris **Thèse de doctorat.**
- [228] J. Tireau "Propriétés à long termes des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans." Thèse de doctorat **Thèse Art et Métier ParisTech, Paris.**
- [229] U. W. Gedde and M. Ifwarson (1990). "Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe." Polymer Engineering & Science **30**(4): 202-210.
- [230] B.-Å. Sultan and E. Sörvik (1991). "Thermal degradation of EVA and EBA—A comparison. I. Volatile decomposition products." Journal of Applied Polymer Science **43**(9): 1737-1745.
- [231] B.-Å. Sultan and E. Sörvik (1991). "Thermal degradation of EVA and EBA—A comparison. II. Changes in unsaturation and side group structure." Journal of Applied Polymer Science **43**(9): 1747-1759.
- [232] B.-Å. Sultan and E. Sörvik (1991). "Thermal degradation of EVA and EBA—A comparison. III. Molecular weight changes." Journal of Applied Polymer Science **43**(9): 1761-1771.
- [233] N. S. Allen, M. Edge, M. Rodriguez, C. M. Liauw and E. Fontan (2000). "Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer." polymer degradation and stability **68**(3): 363-371.

## Références

---

- [234] W. H. Holley, S. C. Agro, J. P. Galica, L. A. Thoma, R. S. Yorgensen, M. Ezrin, P. Klemchuk and G. Lavigne (1994). Investigation into the causes of browning in EVA encapsulated flat plate PV modules. Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC).
- [235] P. J. Phillips and Y. H. Kao (1986). "Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes: 2. Crystallization kinetics." polymer **27**(11): 1679-1686.
- [236] R. Bartnikas and K. D. Srivastava (1999). "Power and Communication Cables." IEEE Press Seire on Power Engineering **90**.
- [237] N. Hozumi, T. Takeda, H. Suzuki and T. Okamoto (1998). "Space charge behavior in XLPE cable insulation under 0.2-1.2 MV/cm dc fields." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **5**(1): 82-90.

## ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES ISOLANTS SYNTHETIQUES DES CÂBLES MOYENNE TENSION « HTA »

**RESUME:** Le PRC (Polyéthylène réticulé chimiquement) est utilisé comme matériau de base pour la fabrication de l'enveloppe à isolation électrique des câbles HTA en raison de ces propriétés thermiques et diélectriques remarquables. Afin d'améliorer la fiabilité de ces câbles, des études de vieillissement sous différentes contraintes (thermique, humidité, tension) ont été réalisées sur les différentes couches du câble, et en particulier sur l'isolant en PRC.

Dans un premier temps, nous avons identifié un certain nombre de marqueurs chimiques et physiques pouvant donner des informations sur le degré de vieillissement de l'isolant PRC des câbles HTA. Ces différents marqueurs sont caractéristiques d'une dégradation multi-échelle (moléculaire, microscopique et macroscopique) et peuvent être utilisés pour établir le diagnostic d'un câble électrique et ainsi évaluer son état de dégradation général. Parmi ces marqueurs, l'existence d'un phénomène de migration d'espèces polaires des semi-conducteurs vers l'isolant du câble aura particulièrement attiré notre attention. Des analyses supplémentaires ont donc été réalisées afin de mieux appréhender ce phénomène.

Ensuite, nous avons déterminé l'impact de contraintes thermique et électrique simultanées sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques d'un isolant en PRC. Les analyses physico-chimiques ont montré que l'ajout d'une forte tension ne semble affecter ni l'oxydation, ni la diffusion. Des vieillissements sous contraintes importantes ont néanmoins permis d'identifier un signal particulier en spectroscopie diélectrique. La détection de ce signal pourra être utilisée pour anticiper des claquages de câbles sur le réseau électrique. Nous avons également réussi à établir un lien entre certains marqueurs chimiques et la dégradation des propriétés diélectriques des isolants pour des mises sous contraintes particulièrement extrêmes.

**Mots clés:** Polyéthylène, Câble HTA, Vieillissement thermique/électrique, Thermo-oxydation, Migration, Diélectrique

**ABSTRACT:** Due to its outstanding thermal and dielectric properties, XLPE (Chemically Crosslinked Polyethylene) is commonly used as a base material for manufacturing the electrical insulating jacket of MV cables. With a view to improve the reliability of these cables, aging studies have been carried out under different stress conditions (temperature, humidity, tension) on the different constituting layers, and in particular on the XLPE insulating one.

First of all, we have identified several chemical and physical markers that can provide information on the aging degree of the XLPE insulation from MV cables. These different markers are representative of a degradation at different scales (molecular, microscopic and macroscopic) and they can be used to establish a diagnosis on an electrical cable, and thus evaluate its general state of degradation. Among these markers, the existence of a polar species' migration phenomenon from semiconductors to the insulating layer had particularly attracted our attention. Additional analyzes were conducted to gain more insight on this phenomenon.

Then, we have determined the impact of simultaneous thermal and electrical stresses on physico-chemical and dielectric properties of the XLPE insulating material. The physico-chemical analyzes have demonstrated that the addition of an important tension did not affect the oxidation and diffusion phenomena previously identified. Aging under high stress allowed us to identify a special signal in dielectric spectroscopy. The identification of such a signal could be used to anticipate cable breakdowns on the power grid. In addition, we were successful in establishing a clear link between some chemical markers and the degradation of the insulator dielectric properties in the case of extreme ageing conditions.

**Keywords:** Polyethylene, MV cable, Thermal/Electrical ageing, Thermo-oxidation, Migration, Dielectric