



HAL
open science

Etude du phénomène d'électrification par écoulement sur les cartons des transformateurs de puissance

Audrey Bourgeois

► **To cite this version:**

Audrey Bourgeois. Etude du phénomène d'électrification par écoulement sur les cartons des transformateurs de puissance. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2007. Français. NNT: . tel-00144284

HAL Id: tel-00144284

<https://theses.hal.science/tel-00144284>

Submitted on 2 May 2007

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

| | | | | | | | | |

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INP GRENOBLE

Spécialité : *Génie des Procédés*

préparée au Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers de l'École Française de
Papeterie et des Industries Graphiques - UMR CNRS 5518, dans le cadre de l'École
Doctorale *Science des Matériaux et Génie des Procédés*

présentée et soutenue publiquement par

Audrey BOURGEOIS

le 9 février 2007

**Étude du phénomène d'électrisation par écoulement sur les
cartons des transformateurs de puissance**

Directeur de thèse : Gérard MORTHA

Co-directeurs de thèse : Gérard TOUCHARD et Thierry PAILLAT

Composition du jury :

M.	Patrice NORTIER	Président
M.	Hervé CHERADAME	Rapporteur
M.	Alain TOUREILLE	Rapporteur
M.	Christoph KRAUSE	Examinateur
M.	Olivier MOREAU	Examinateur
M.	Thierry PAILLAT	Co-directeur de thèse
M.	Gérard TOUCHARD	Co-directeur de thèse
M.	Gérard MORTHA	Directeur de thèse

Remerciements

Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Papiers (LPG2) de l'École Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble, d'une part, et du Laboratoire d'Études Aérodynamiques (LEA) de l'Université de Poitiers, d'autre part. Il a été réalisé en partenariat avec EDF R&D.

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Gérard Mortha, directeur de cette thèse, pour m'avoir proposé ce sujet d'étude et m'avoir encouragée à l'accepter. Je ne le regrette pas ! Je lui suis reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce projet. Je le remercie pour sa disponibilité, ses compétences et son vif intérêt pour le sujet qui ont permis des échanges fructueux. Je remercie, avec une aussi grande reconnaissance, mes co-directeurs Messieurs Gérard Touchard et Thierry Paillat. Mes séjours à Poitiers se sont toujours bien déroulés, et c'est en partie grâce à eux. Merci pour vos enseignements en électrofluidodynamique et pour votre grand savoir-faire expérimental. Merci à Gérard pour sa bonne humeur et son entrain, réputés dans toutes les conférences internationales auxquelles il participe... Merci à Thierry pour son écoute, sa disponibilité, et sa gentillesse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Patrice Nortier, Professeur à l'INP Grenoble, qui a accepté de présider mon jury. Je le remercie également pour les discussions intéressantes que nous avons pu partager.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Hervé Cheradame, Professeur émérite à l'Université d'Evry et Monsieur Alain Toureille, Professeur émérite à l'Université de Montpellier, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Merci pour votre lecture attentive, vos remarques pertinentes, et vos suggestions.

Je remercie Monsieur Christoph Krause, Ingénieur de la Société Weidmann, Rapperswil (CH), pour sa collaboration dans ce projet et la fourniture des cartons. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches.

Enfin, je tiens à remercier Monsieur Olivier Moreau, Ingénieur EDF R&D, pour m'avoir donné la possibilité de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions possibles. Je lui suis reconnaissante de cette collaboration enrichissante. J'ai apprécié sa motivation et sa détermination pour l'avancement et la réussite de ce projet. Je le remercie vivement de m'avoir donné la chance de participer à de nombreux congrès qui m'ont permis de rencontrer un grand nombre de personnes travaillant dans les différents domaines de ma

thèse. J'ai beaucoup appris à ses cotés, que ce soit dans le domaine musical, culturel, culinaire, oenologique... Merci Olivier d'avoir partagé tes opinions et ton savoir !

Je témoigne également ma reconnaissance à Yves Bertrand, Ingénieur EDF R&D, qui a suivi à part entière ce projet. Je le remercie pour son implication et le savoir qu'il m'a transmis. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée dans l'étude confiée parallèlement à cette thèse. Cela a été très enrichissant pour l'ingénieur de recherche que je suis. Yves, j'ai beaucoup apprécié notre collaboration !

Mes remerciements s'adressent également à Philippe Guuinic, Ingénieur EDF R&D, qui a suivi la fin de ce travail. Je le remercie pour ses conseils.

Je remercie vivement l'équipe chimie du LGP2 et l'équipe d'électrofluidodynamique du LEA pour m'avoir accueillie. Mes pensées grenobloises vont tout particulièrement à Nathalie Marlin et Nicolas Benattar. Merci pour votre disponibilité, votre écoute, vos conseils et votre aide. Je n'oublie pas non plus mon ancienne colocataire de paillasse, Géraldine Champon, qui m'a initié à l'art des inondations et du placard bien rangé... Merci Géraldine pour tous ces bons moments passés en ta compagnie. Mes pensées poitevines vont tout particulièrement à Juan Martin, pour son aide précieuse, tant scientifique que musculaire (et oui, serrer des boulons de 36 à bout de bras, ce n'est pas donné à tout le monde...) et à Hélène, qui m'a hébergée lors de mes séjours au LEA. Merci Hélène pour ton amitié et ta bonne humeur !

Que serait devenue cette thèse sans tous les échanges que j'ai pu avoir avec les autres doctorants ? Vous qui avez fait partie de mon quotidien pendant trois ans, qui m'avez écoutée, supportée, aidée, encouragée, je vous suis reconnaissante. Je pense en particulier à Mathieu, Guillaume, Léandro, Ruben, Christophe, Philippe, Sudarath, Mishra, Sandeep, Carolina, Ergi, Hanen, Babacar, Loul, Javier, Pierre, Sabrina, Joseph, Maxime, Atabak, Raphael... Une mention spéciale pour Johanne, ma voisine de bureau, avec qui j'ai beaucoup appris et partagé.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide ponctuelle mais précieuse, tant au LEA qu'à l'EFPG. Je pense au personnel des services techniques, des services administratifs et secrétariats, ainsi qu'au personnel enseignant. Un merci particulier à Karine et Cécile (EFPG) et à Sylvie Gaudin (EDF).

Merci à mes amis, de près et de loin, constants dans leur témoignage d'affection : Ingrid, Etienne, Poulette et Xav, Julie, Marie-Séverine, Gilles, Damien, Antoine et Aude, Francis (merci pour tous tes tutorats LaTeX)...

Enfin, je remercie profondément ma famille, et particulièrement mes parents qui m'ont entourée et soutenue pendant toute la durée de mes études. Je leur dédie ce travail, qui est l'expression de ma reconnaissance pour leur soutien, leur confiance et leurs encouragements. Je remercie Eric, mon mari, qui a su m'encourager au quotidien, et qui m'a aidé à relativiser en ayant encore plus de travail que je n'en ai eu en pleine période de rédaction...

Table des matières

Introduction générale	10
I Revue bibliographique	13
1 Présentation générale des transformateurs de puissance	14
1.1 Le rôle d'un transformateur	14
1.2 Description d'un transformateur	14
1.3 Principe de fonctionnement	15
1.3.1 Transformateur parfait ou idéal	15
1.3.2 Les pertes d'un transformateur	16
1.4 Les transformateurs haute tension	17
1.4.1 Le transformateur de type « cuirassé »	17
1.4.2 Le transformateur de type « colonne »	17
2 Matériaux isolants pour transformateur de puissance	20
2.1 Cartons pour transformateur	20
2.1.1 Les constituants du bois et des pâtes papetières	20
2.1.2 Fabrication des pâtes à papier	26
2.1.3 Fabrication du carton pour transformateur	27
2.1.4 Caractéristiques physiques et mécaniques du carton	29
2.1.5 Caractéristiques diélectriques des cartons	30
2.2 Huiles isolantes pour transformateur	33
2.2.1 Composition chimique	33
2.2.2 Caractéristiques diélectriques	35
2.2.3 Caractéristiques thermiques	38
2.2.4 Teneur en eau	40
2.2.5 Acidité	40
2.2.6 Processus d'oxydation de l'huile	42
2.3 Le complexe papier-huile ou carton-huile	44
2.3.1 Mise en oeuvre	45
2.3.2 Propriétés mécaniques	45
2.3.3 Propriétés diélectriques	45

2.3.4	Vieillessement du couple huile-carton	46
3	Phénomène d'électrisation par écoulement dans les transformateurs de puissance	55
3.1	Description des aspects électriques en chimie de surface	55
3.1.1	La double couche électrique	56
3.1.2	Phénomène d'électrisation par écoulement	57
3.2	Électrisation par écoulement dans les transformateurs de puissance	58
3.2.1	Description du phénomène	58
3.2.2	Paramètres influents sur le phénomène d'électrisation par écoulement	61
4	Dispositifs de mesure du phénomène d'électrisation par écoulement	64
4.1	Introduction	64
4.2	Mesure de la tendance à la charge électrostatique	64
4.2.1	Le Ministatic Tester (Westinghouse Electric Corporation, 1984) . . .	64
4.2.2	Le dispositif de mesure ECT du LEA	66
4.2.3	Conclusion	68
4.3	Boucle d'essais du LEA pour la mesure de l'accumulation de charge	68
4.3.1	Dispositif expérimental	68
4.3.2	Explication du phénomène	70
4.3.3	Principe de la mesure	71
4.3.4	Caractéristiques des enregistrements	73
4.4	Calcul du courant de génération	74
4.5	Conclusion	74
II	Influence des propriétés physico-chimiques du matériau ligno-cellulosique sur le phénomène d'électrisation par écoulement	75
1	Mesures de la charge électrique accumulée avec la boucle d'essai	77
1.1	Introduction	77
1.2	Influence de la nature chimique de la pâte	77
1.2.1	Matières premières	77
1.2.2	Résultats expérimentaux	78
1.2.3	Conclusion	80
1.3	Influence du raffinage de la pâte	80
1.3.1	Matières premières	81
1.3.2	Résultats expérimentaux	81
1.4	Conclusion	82
1.5	Influence des fonctions hydroxyle et carboxyle	83
1.5.1	Réaction sur les groupements hydroxyle	83
1.5.2	Réaction sur les groupements carboxyles	83

1.5.3	Création de groupements carboxyle sur les linters de coton	83
1.5.4	Résultats	84
1.5.5	Conclusion	85
2	Nouvelle mesure de la Tendance à la Charge Électrostatique : ECT-kraft	86
2.1	Introduction	86
2.2	Matières premières pour le test ECT-kraft	87
2.2.1	L'huile minérale	87
2.2.2	Les papiers-filtres	87
2.3	Étude préliminaire : élaboration de papiers filtres pour le test ECT-kraft . .	88
2.3.1	Objectifs	88
2.3.2	Mise en oeuvre	89
2.4	Modèle du pore équivalent	92
2.4.1	Influence de la nature chimique et du raffinage de la pâte	95
2.4.2	Différenciation des effets de la nature chimique des fibres et des effets structuraux	97
2.5	Conclusions et choix du papier pour le dispositif ECT-kraft	97
III	Étude d'additifs pour une meilleure compréhension du phénomène d'électrisation par écoulement	99
1	Rétention d'additifs à la surface des fibres de pâte kraft	101
1.1	Origine des charges sur les fibres cellulosiques	101
1.1.1	Généralités	101
1.1.2	Les groupements carboxyliques	101
1.2	Adsorption de composés ioniques sur les fibres cellulosiques	103
1.2.1	Généralités	103
1.2.2	Les fibres cellulosiques	103
1.2.3	Exemple de l'adsorption du cuivre (II) par des composés cellulo- siques ou lignocellulosiques	104
1.2.4	Conclusions	106
1.3	Interactions non ioniques à la surface des fibres	107
1.4	Conclusion	108
2	Ajout d'additifs dans la boucle d'essai. Conséquences sur le phénomène d'électrisation par écoulement	109
2.1	Introduction	109
2.2	Mesures sur la grande boucle (2000)	110
2.2.1	Conditions opératoires	110
2.2.2	Résultats	111
2.2.3	Conclusion	113

2.3	Mesures sur la petite boucle (2002)	114
2.3.1	Conditions opératoires	114
2.3.2	Ajout d'acétate de cuivre	114
2.3.3	Ajout de naphatéate de cuivre	125
2.3.4	Conclusions	128
2.4	Ajout de BTA	128
2.5	Résultats de la nouvelle campagne de mesures 2004-2006	131
2.5.1	Étude sans additif	131
2.5.2	Ajout d'acétate de cuivre dans l'huile	132
2.5.3	Conclusion	133
2.6	Conclusion	133
3	Ajout d'additifs dans le papier des tests ECT. Conséquences sur le courant de génération de charge.	135
3.1	Action des additifs ajoutés lors de la mise en suspension des fibres cellulosiques	135
3.1.1	Introduction	135
3.1.2	Mise en oeuvre	135
3.1.3	Traitements de recationisation appliqués sur la pâte Norkraft	139
3.1.4	Influence du temps d'imprégnation du bleu de méthylène sur le courant de génération	145
3.1.5	Conclusion	147
3.2	Action des additifs ajoutés sur les papiers par l'intermédiaire de l'huile	148
3.2.1	Introduction	148
3.2.2	Matières premières	148
3.2.3	Étude de l'effet des additifs sur l'électrisation avec le papier-filtre Whatman	149
3.2.4	Étude de l'effet des additifs sur l'électrisation avec des papiers de type Kraft	154
3.2.5	Influence du mode d'imprégnation	156
3.2.6	Conclusion	164
4	Ajout d'additifs dans l'huile des tests ECT. Conséquences sur le courant de génération de charge.	166
4.1	Additifs acido-basiques	166
4.1.1	Introduction	166
4.1.2	Mise en oeuvre	166
4.1.3	Les additifs acides	167
4.1.4	Les additifs basiques	171
4.2	Action des additifs provoquant une inversion du signe de la charge électrique	
	- Étude des surfactants	173
4.2.1	Introduction	173
4.2.2	Étude du monoglycéride de ricin	174

4.2.3	Ajout de triton X 100	174
4.2.4	Ajout de BTA	178
4.2.5	Étude avec de l'huile silicone	184
4.2.6	Conclusions	184
5	Influence de l'humidité des matériaux isolants lors du test ECT-kraft	187
5.1	Introduction	187
5.2	Interactions Eau-Cellulose	187
5.2.1	Eau libre - Eau liée	189
5.2.2	Influence de l'eau sur le transport de charge électrique	190
5.3	Interactions Eau-Huile	191
5.4	Interactions Eau-Huile-Matériau cellulosique	191
5.5	Mesures expérimentales de l'effet de la teneur en eau des matériaux isolants sur la charge générée et accumulée	194
5.5.1	Influence de l'état de surface des cartons sur la charge accumulée	194
5.5.2	Influence du taux d'humidité des papiers sur le test ECT-kraft - 1ere campagne de mesures	195
5.5.3	Influence du taux d'humidité des papiers sur le test ECT - 2ème campagne de mesures	199
5.6	Influence du taux d'humidité de l'huile	205
5.7	Conclusion	206

IV Tentative d'interprétation des processus chimiques à l'interface

-

Perspectives de l'étude 207

1 Scénario probable de la génération de charge à l'interface papier-huile 208

1.1	Explication du phénomène de génération de charges électriques	208
1.1.1	État initial des matériaux diélectriques avant leur mise en contact	209
1.1.2	Génération de charges électriques pendant l'écoulement d'huile	212
1.1.3	Explication du phénomène d'accumulation et de fuite de charges électriques	217
1.2	Action des additifs sur le phénomène d'électrisation par écoulement	218
1.2.1	Additifs ajoutés dans lors de la fabrication du papier des tests ECT-kraft	219
1.2.2	Additifs ajoutés dans le papier des tests ECT-kraft par imprégnation d'huile additivée	221
1.2.3	Additifs ajouté dans l'huile de la boucle d'essai	222
1.2.4	Additifs introduits dans l'huile du test ECT-kraft	222

2 Perspectives de l'étude	225
2.1 Introduction	225
2.2 Modification du montage ECT	225
2.2.1 Préparation du papier filtre	225
2.2.2 L'huile	226
2.2.3 Conditionnement du dispositif ECT-kraft et des échantillons	226
2.3 Modification du protocole de préparation de la boucle d'essai	226
2.4 Expériences à approfondir	227
V Matériel et Méthodes	229
1 Techniques chimiques	230
Dosage des groupements carboxyle d'une pâte lignocellulosique par le bleu de méthylène	230
Réactions chimiques modifiant les groupements fonctionnels des cartons	232
2 Techniques papetières	235
Fabrication de formette	235
Raffinage de laboratoire	236
Mesure du degré Schopper-Riegler	236
Mesure de la perméabilité à l'air avec le dispositif du vase de Mariotte	236
Mesure de la porosité au mercure des papiers	238
3 Analyses de surface	239
XPS	239
TOF SIMS	241
4 Pilote d'essai du LEA	245
Protocole de préparation de la boucle d'essai	245
Protocole de mesure sur la boucle d'essai	245
Protocole de mesure sur la boucle pendant le test de vieillissement	246
Conclusion générale	247
Lexique	250
Bibliographie	252
Publications et communications relatives à la thèse	263

Introduction générale

Le bon fonctionnement des transformateurs haute tension repose en grande partie sur leur isolation électrique et sur le contrôle de leur température. Les transformateurs contiennent deux types de matériaux isolants majoritaires : de l'huile minérale, liquide diélectrique qui permet l'évacuation de la chaleur, et des matériaux lignocellulosiques. Parmi ces derniers figurent les papiers de guillage qui entourent les fils de cuivre des bobinages, et des écrans en carton permettant le support mécanique des bobinages et l'isolation électrique entre les différentes phases du transformateur. La surface des cartons est soumise à un écoulement d'huile permanent. Lorsque l'huile est en contact avec les constituants celluloses, des charges électriques apparaissent à l'interface : l'huile se trouve chargée positivement, le carton négativement. L'écoulement d'huile entraîne les charges positives alors que la surface du carton conserve ses charges négatives. Ce phénomène est appelé « électrisation statique » ou encore « électrisation par écoulement ». L'huile ne reste pas longtemps chargée car son écoulement permet aux charges positives de se relaxer, une fois en contact avec une partie métallique à la masse (cuve du transformateur par exemple). En revanche, le carton étant très isolé, il accumule les charges négatives. Une accumulation trop importante de charges à sa surface peut engendrer des potentiels de surface élevés, capables d'initier des décharges électriques (décharges partielles) vers des points de potentiel moins élevé. Ces décharges, plus ou moins importantes, détériorent les propriétés diélectriques de l'huile et du matériau cellulosique, et sont considérées comme responsables de claquages destructifs observés en partie inférieure des bobinages.

Le phénomène d'électrisation par écoulement dans les transformateurs est étudié dans différents pays depuis plus d'une trentaine d'années. Les constructeurs japonais furent les premiers confrontés au problème d'électrisation dans les transformateurs durant les années 70. Leurs recherches engagées pour neutraliser le phénomène de génération de charge ont conduit à l'utilisation d'un additif, le benzotriazole (BTA). Au début des années 80, les États-Unis commencèrent à déplorer des incidents dans les transformateurs liés aux phénomènes d'électrisation statique. Le problème prenant de l'ampleur, l'EPRI (Electric Power Research Institute) engagea un vaste programme de recherche expérimentale et théorique impliquant universitaires, constructeurs, compagnies exploitantes, experts et consultants. Les objectifs des actions de l'EPRI étaient, d'une part, de remédier aux problèmes ou d'en minimiser les effets sur les appareils en service et, d'autre part, de définir de nouveaux critères et outils de dimensionnement pour la conception des futurs

transformateurs. Les dernières années du programme furent consacrées aux méthodes de surveillance. Les aspects fondamentaux n'ont été que rarement abordés au cours de ce programme, et jamais approfondis car jugés trop complexes pour aboutir rapidement.

C'est à partir des années 90 qu'EDF s'inquiéta suite à des incidents survenus en Afrique du Sud sur des transformateurs identiques à certains appareils du parc nucléaire français. Par prévention, EDF commença plusieurs études sur le sujet. L'objectif était de suivre l'état des recherches internationales, de disposer, à terme, d'un outil capable d'évaluer les risques d'apparition de ce phénomène dans les transformateurs de puissance, et de définir des dispositions pour en minimiser les effets. Grâce aux études théoriques, aux codes de calcul d'EDF R&D (ESTET) et aux dispositifs expérimentaux (boucles d'essai du Laboratoire d'Études Aérodynamiques de Poitiers), les premières études apportèrent des résultats significatifs pour la compréhension du phénomène. Certains facteurs d'influence comme la vitesse, la température et l'humidité furent mis en évidence. Les expériences en laboratoire ne permirent cependant pas de reproduire les décharges partielles obtenues dans les transformateurs en opération. L'influence d'un facteur d'échelle dans l'initiation des décharges fut donc l'explication avancée. La France est cependant touchée par le phénomène en 1995 et 1996 sur le parc des transformateurs principaux des tranches nucléaires. Ces incidents conduisirent à la création d'un groupe de travail inter-directions EDF, impliquant un constructeur de transformateur et le Laboratoire d'Études Aérodynamiques (LEA) de Poitiers. Ses objectifs furent de définir et de valider des modalités d'exploitation permettant de se prémunir contre l'apparition du phénomène sur le parc. Les conclusions de ce groupe de travail montrèrent cependant qu'une approche fondamentale du phénomène était indispensable, tant pour la mise au point de méthodes de diagnostic fiables que pour la validation et l'optimisation de mesures conservatoires (remède et disposition d'exploitation). Une connaissance approfondie du phénomène était nécessaire pour faire le point sur les connaissances du moment (ECT, $\tan \delta$, BTA...) et engendrerait de nouvelles pistes de recherche. De plus, dans l'optique de disposer d'un outil de simulation permettant d'identifier des appareils à risque et de valider à l'échelle 1 des remèdes ou des spécifications, la compréhension de la physico-chimie du phénomène était indispensable. EDF R&D lança donc un programme de recherche amont sur le phénomène d'électrisation dans les transformateurs de puissance. Ce programme impliqua un certain nombre de laboratoires universitaires, les principaux acteurs étant le Laboratoire d'Études Aérodynamiques (LEA-Poitiers), le Laboratoire d'Étude des Matériaux Diélectriques (LEMD-Grenoble), le Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2-Grenoble) et le fabricant de cartons et papiers pour transformateur Weidmann.

Les travaux de cette thèse (2003-2006), réalisés en partenariat avec EDF R&D, s'inscrivent dans la continuité de ce programme de recherche. L'objectif principal était d'approfondir les connaissances sur la physico-chimie du phénomène d'électrisation par écoulement. Cette thèse s'est déroulée au sein du LGP2 à Grenoble et du LEA à Poitiers.

La première partie est consacrée à la revue bibliographique. Après une présentation générale des transformateurs concernés par l'étude, les matériaux isolants utilisés dans

les transformateurs seront décrits. Puis seront abordés le phénomène d'électrisation par écoulement et les dispositifs disponibles pour le mesurer. La deuxième partie de la thèse est orientée vers l'étude de l'influence des propriétés physico-chimiques du matériau lignocellulosique sur le phénomène de génération de charge. Elle décrit les essais réalisés sur les deux dispositifs de mesure du LEA et montre l'importance des caractéristiques de la pâte employée pour fabriquer l'isolation solide sur le phénomène d'électrisation. Cette partie décrit également les modifications apportées au dispositif de mesure du courant de génération de charge. Ce dispositif, qui, initialement, permettait de caractériser l'huile vis-à-vis du phénomène, a été adapté à un substrat lignocellulosique kraft, matière première des cartons de transformateurs.

La troisième partie fait état des résultats obtenus avec différents additifs ajoutés dans l'huile ou dans le matériau cellulosique. Ceux-ci ont permis de produire des modifications ciblées dans chaque phase ainsi qu'à l'interface huile-matériau cellulosique. Les modifications de la génération et de l'accumulation de charges engendrées par l'ajout d'additifs permettent d'avoir une meilleure compréhension du phénomène d'électrisation par écoulement.

L'étude des différents phénomènes observés au cours de la thèse a conduit, dans une quatrième partie, à une recherche large d'explication qualitatives. Les mécanismes ayant lieu à l'interface huile-carton, en présence ou non d'additif, seront abordés. Cependant, la complexité de l'interface et des équilibres qui y règnent a fait apparaître la nécessité d'approfondir plusieurs composantes du problème. Cela demandera différentes études spécifiques, qui seront proposées dans les perspectives.

Première partie

Revue bibliographique

Chapitre 1

Présentation générale des transformateurs de puissance

1.1 Le rôle d'un transformateur

Un transformateur électrique est un convertisseur qui permet de modifier les valeurs de la tension et de l'intensité du courant délivrées par une source d'énergie électrique alternative en un système de tension et de courant de valeurs différentes mais de même fréquence et de même forme. Ses principaux composants sont un noyau ferromagnétique, sur lequel sont bobinés 2 enroulements (cf. figure 1.1). Le conducteur du premier enroulement a un diamètre plus grand que le conducteur du second. L'enroulement fait de fil de diamètre plus faible véhicule un courant alternatif au niveau de tension plus élevé et à l'intensité de courant plus faible (enroulement HT) ; à l'inverse, dans le fil de diamètre plus important la tension est plus faible et le courant plus élevé (enroulement BT). L'énergie est transférée du primaire au secondaire par l'intermédiaire du circuit magnétique.

1.2 Description d'un transformateur

Dans le cas d'un transformateur monophasé, le circuit magnétique, formé de tôles magnétiques empilées, porte deux enroulements conducteurs en cuivre.

Le circuit magnétique

Il est composé essentiellement de tôles ferromagnétiques à cristaux orientés, contenant 6% de silicium. Le circuit magnétique est formé de deux parties dans le but de faciliter la mise en place lors de la construction : le noyau et les culasses. Le noyau, de section carré ou circulaire suivant le type de transformateur et la forme adoptée pour les bobines, est constitué de tôles mises en paquets de cinq à dix millimètres d'épaisseur. Des canaux de refroidissement à l'intérieur des noyaux sont prévus sur les gros transformateurs. Les culasses sont situées au-dessus et en-dessous des noyaux et permettent de fermer le circuit magnétique. Elles sont imbriquées dans les tôles magnétiques du noyau.

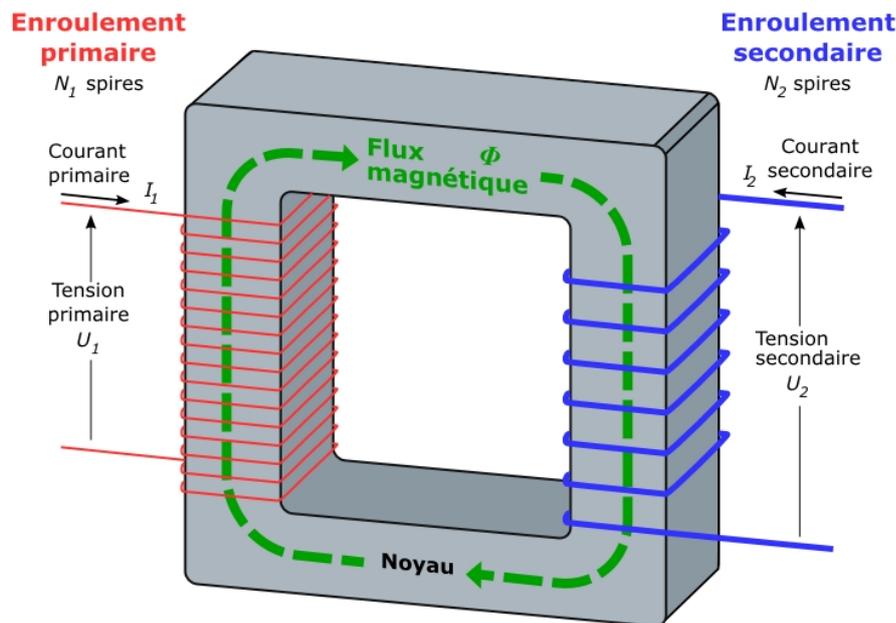


FIG. 1.1 – Schéma de principe d'un transformateur monophasé.

Les enroulements

Ils sont constitués de fils conducteurs en cuivre isolés entre eux par du papier Kraft, dénommé papier d'enrubannage ou de guipage. Les enroulements du primaire et du secondaire sont rassemblés autour du même noyau pour limiter les fuites magnétiques. Chaque enroulement du primaire doit être correctement isolé des enroulements du secondaire. De ce fait, des écrans protecteurs (généralement en carton) sont disposés entre les enroulements. Des cales, en bois ou en bois lamellé bakélinisé (cf. lexique), sont disposées entre chaque enroulement ainsi qu'entre les bobines et le circuit magnétique, de manière à obtenir un ensemble très rigide et ainsi limiter les contraintes mécaniques. Des canaux verticaux sont aménagés entre les cales pour permettre un bon refroidissement par circulation du liquide caloporteur à travers la bobine.

1.3 Principe de fonctionnement

1.3.1 Transformateur parfait ou idéal

On appelle transformateur idéal un transformateur virtuel sans aucune perte. Il est utilisé pour modéliser les transformateurs réels. Ces derniers sont considérés comme une association d'un transformateur parfait et de diverses impédances.

Dans le cas où toutes les pertes et les fuites de flux magnétique sont négligées, le rapport du nombre de spires primaires (N_1) au nombre de spires secondaires (N_2) détermine totalement le rapport de transformation du transformateur.

$$U_1/U_2 = N_1/N_2 \quad (1.1)$$

Avec U_1 la différence de potentiel aux bornes du primaire, et U_2 la différence de potentiel aux bornes du secondaire.

Les pertes étant négligées, la puissance est transmise intégralement. Si on note I_1 le courant du primaire et I_2 le courant du secondaire, on a :

$$U_1 I_1 = U_2 I_2 \quad (1.2)$$

d'où :

$$U_1/U_2 = I_2/I_1 \quad (1.3)$$

1.3.2 Les pertes d'un transformateur

Les pertes par effet Joule

Les pertes par effet Joule dans les enroulements sont appelées *pertes cuivre*. Elles dépendent de la résistance de ces enroulements et de l'intensité du courant qui les traverse. Avec une bonne approximation, elles sont proportionnelles au carré de l'intensité.

Les pertes magnétiques

Les pertes dans le circuit magnétique sont également appelées *pertes fer*. Elles dépendent de la fréquence et de la tension d'alimentation. A fréquence constante, elles peuvent être considérées comme proportionnelles au carré de la tension d'alimentation. Ces pertes ont deux origines physiques : les pertes par courants de Foucault et les pertes par hystérésis (cf. lexique).

Mesures des pertes

Il est possible de mesurer les deux types de perte séparément.

Les pertes par effet Joule sont mesurées quand le transformateur est soumis à un fort courant et une faible tension (pertes magnétiques faibles). Cela est réalisé par la mise en court-circuit du transformateur (*essai en court circuit*) avec une alimentation en tension réduite. Les pertes du transformateur sont alors quasiment égales aux pertes Joules.

Les pertes magnétiques sont mesurées quand le transformateur est soumis à une tension élevée et un faible courant (pertes par effet Joule faibles). Cela est réalisé quand le transformateur fonctionne à vide (*essai à vide*), c'est à dire sans récepteur relié au secondaire. Les pertes du transformateur sont alors quasiment égales aux pertes magnétiques.

1.4 Les transformateurs haute tension

Il existe deux technologies de transformateur utilisées dans la haute tension : la technologie « cuirassé » et la technologie « colonne ». Le principe de fonctionnement est identique dans les deux cas, seul le procédé de fabrication diffère. Ces transformateurs sont refroidis par circulation forcée d'huile minérale.

1.4.1 Le transformateur de type « cuirassé »

Le transformateur cuirassé est constitué d'enroulements en forme de galettes rectangulaires. Des écrans isolants en fibre de cellulose (carton dont l'épaisseur varie suivant la contrainte diélectrique) sont placés entre chaque galette. Ces écrans en carton sont munis de cales matérialisant les canaux de circulation de l'huile minérale (cf. figure 1.2). Autour des bobines à axe horizontal est placé le circuit magnétique, formé d'un empilage de tôles.

Ce type de transformateur est illustré par les schéma et la photographie des figures 1.3 à 1.5.

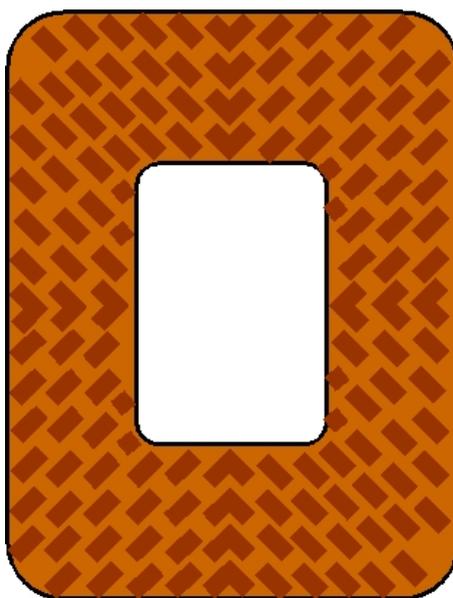


FIG. 1.2 – Écran en carton muni de cales.

1.4.2 Le transformateur de type « colonne »

Le transformateur de type colonne est constitué d'un circuit magnétique en colonnes verticales autour desquelles sont placés les bobinages cylindriques recouverts d'isolants en fibre de cellulose. Des photographies d'un transformateur colonne en cours d'assemblage sont données figures 1.6 et 1.7. Sur la première, on distingue les trois colonnes d'un transformateur triphasé. Sur la deuxième, un opérateur est en train d'enrouler le fil de cuivre guipé autour d'une des colonnes en cours de fabrication.

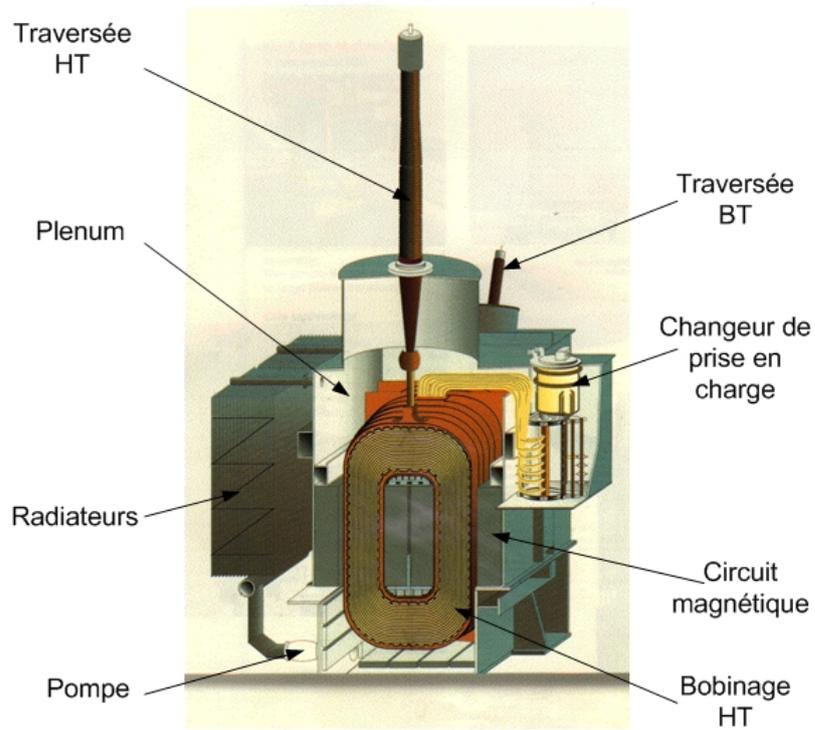


FIG. 1.3 – Transformateur cuirassé

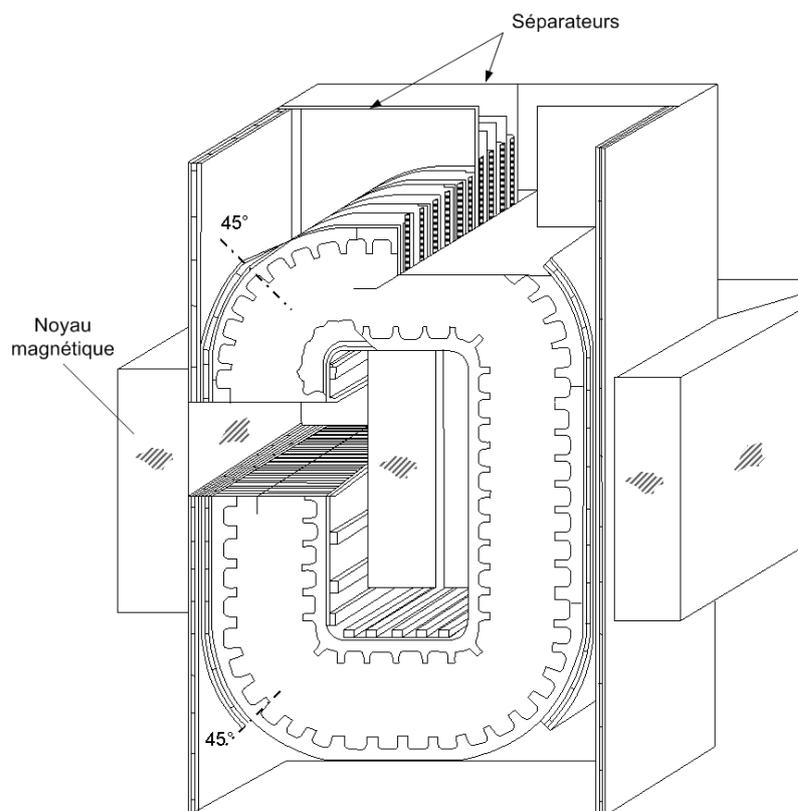


FIG. 1.4 – Transformateur cuirassé



FIG. 1.5 – Empilement des galettes rectangulaires dans le cas d'un transformateur de type cuirassé. Photo constructeur.



FIG. 1.6 – Technologie d'un transformateur de type colonne. Photo constructeur.



FIG. 1.7 – Enroulement des conducteurs en cuivre pour un transformateur de type colonne. Photo constructeur.

Chapitre 2

Matériaux isolants pour transformateur de puissance

2.1 Cartons pour transformateur

Les cartons présents dans les transformateurs de puissance ont plusieurs fonctions. Ils sont employés pour maintenir mécaniquement les bobinages et pour matérialiser les canaux de circulation du liquide de refroidissement. De par leur nature diélectrique, les cartons isolent électriquement les bobinages entre eux. De plus, leur porosité leur permet d'être imprégnés par le liquide isolant et caloporteur qui circule dans le transformateur. Ils contribuent donc à l'évacuation de la chaleur dégagée dans les différentes parties du dispositif. Les cartons pour transformateurs sont conçus à partir de pâte cellulosique chimique de type kraft.

2.1.1 Les constituants du bois et des pâtes papetières

La composition chimique du bois est complexe. La plus grande partie des substances composant le bois est constituée par des polymères. Les composants peuvent être classés suivant leur proportion dans l'ordre suivant (Vallette et De Choudens 1992) :

- les **polysaccharides** représentent environ 60 à 80 % du bois. Ils comprennent deux classes de macromolécules : la **cellulose** et les **hémicelluloses** ;
- les **substances phénoliques** (20 à 30 %) comprenant la **lignine**, les tanins, les constituants secondaires (lignanes), les substances colorées... ;
- les **autres constituants** (environ 5% variable suivant les végétaux) : résines, protéines, constituants minéraux, acides gras, savon....

Pour la production papetière, les fibres de bois sont extraites de l'arbre par des procédés mécaniques et/ou chimiques qui consistent à séparer les fibres liées entre elles par la lignine, de façon à obtenir des fibres isolées. La fibre a une forme sensiblement tubulaire, avec un diamètre se situant entre 10 et 40 μm . La longueur varie de 3 à 4 mm pour les fibres de résineux et de 1 à 2 mm pour les fibres de feuillus. Un schéma détaillé d'une fibre de cellulose est donné sur la figure 2.1.

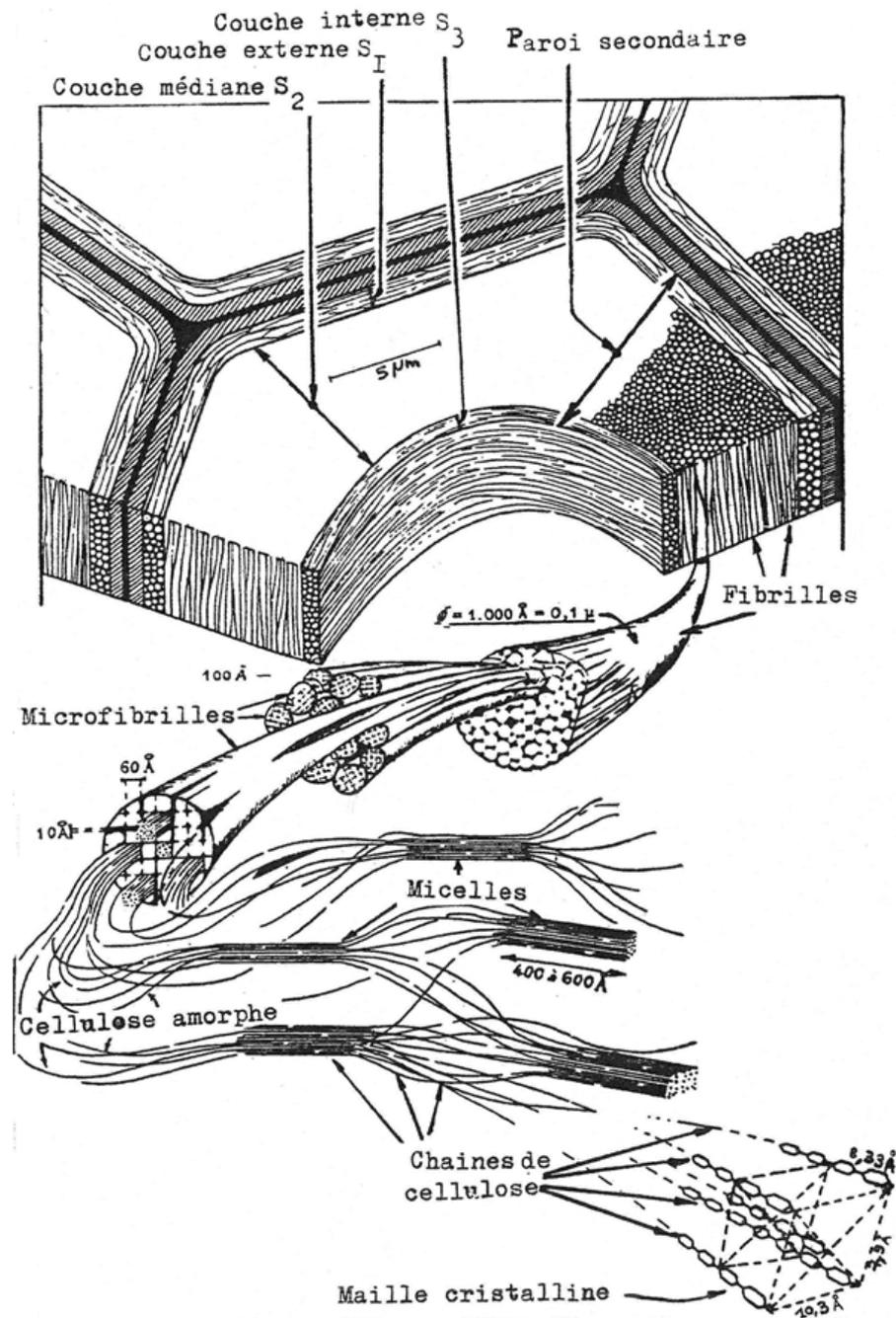


FIG. 2.1 – Détail d'une fibre de cellulose (Boureau 1957)

a) La cellulose

Structure chimique

La cellulose se trouve dans les proportions de 40 à 60 % dans le bois (cf. figure 2.2). Elle est formée de longues chaînes de motifs anhydroglucose liés par des liaisons $(1-4)\beta$ -glycosidiques. Chaque unité de la chaîne anhydroglucose porte trois groupements

hydroxyles (OH). Une extrémité de la chaîne (à droite sur la figure) est constituée d'une fonction réductrice (hémiacétal) en équilibre avec le cycle ouvert porteur d'une fonction carbonyle (équilibre représenté sur la figure 2.3). Cette extrémité de chaîne est facilement oxydable. L'autre extrémité porte une fonction alcool.

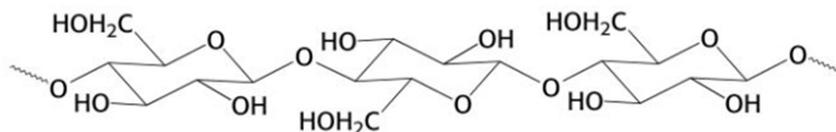


FIG. 2.2 – Formule de la cellulose

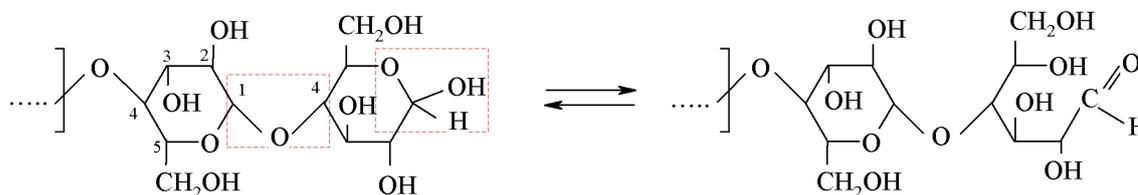


FIG. 2.3 – Extrémité de la chaîne de cellulose engagée dans l'équilibre entre la forme hémiacétal (encadré à gauche) et la forme cycle ouvert porteur d'une fonction carbonyle. Cet équilibre est largement déplacé vers la gauche (forme hémiacétal majoritaire). La liaison (1-4) β -glycosidique est également encadrée.

Structure physique

La présence de ces liaisons confère aux chaînes de cellulose une forme linéaire qui leur permet de former une structure compacte et ordonnée à chaîne plane. L'association de plusieurs dizaines voire centaines de chaînes de cellulose liées entre elles par des liaisons hydrogène constitue les microfibrilles. On distingue dans ces dernières des régions cristallines où les molécules sont parfaitement parallèles, et des régions plus désordonnées dites amorphes. Les parties amorphes étant plus accessibles aux solvants, elles sont facilement gonflées et déformées. En revanche, les zones cristallines sont stables et résistent mieux à la pénétration des solvants ou des réactifs. Compris entre 50 et 90 %, le degré de cristallinité dépend de la source de cellulose. La cellulose des pâtes de linters de coton est plus cristalline que celle des pâtes de bois (de 50 à 60% pour les pâtes de bois, de 60 à 70% pour les pâtes de linters de coton) (Roberts 1996).

Propriétés physico-chimiques

Dissolution de la cellulose La cellulose possède un caractère polaire de par la présence de ses nombreux groupements hydroxyle. Elle n'a d'affinité qu'avec les liquides polaires mais la dissolution ne peut avoir lieu que si les zones cristallines de la cellulose sont

pénétrées. La plupart des solvants capables de dissoudre la cellulose sont des solutions formant des complexes, les plus connus étant ceux à base d'ions métalliques comme la cupriéthylènediamine et la cadmium éthylènediamine.

Degré de polymérisation Le degré de polymérisation (DP) indique le nombre moyen d'unités d'anhydroglucose constituant la molécule. Le degré de polymérisation de la cellulose varie suivant l'origine des fibres et les procédés d'isolation. Il est de l'ordre de 3000 dans les pâtes cellulosiques de linters de coton, et d'environ 1500 pour les pâtes de bois obtenues avec le minimum de dégradation (pâte kraft).

Réactivité de la cellulose Les groupements réactifs de la cellulose sont les trois groupements alcool des unités anhydroglucoses. Les fonctions -OH sont plus accessibles dans les zones amorphes. Les zones cristallines sont difficilement accessibles : elles réagissent peu ou pas du tout en milieu aqueux non alcalin.

b) Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides ayant un DP de l'ordre de 100 à 200 et une structure physique amorphe. Ces deux caractéristiques leur assurent une plus grande solubilité que la cellulose ainsi qu'une plus grande réactivité de leurs groupements hydroxyle. Les hémicelluloses sont constituées d'hexoses (glucose, galactose, mannose) et de pentoses (xylose, arabinose). De plus, elles peuvent présenter des fonctions acide ($-COOH$) résultant de l'oxydation de l'hydroxyle primaire ($-CH_2OH$) d'un hexose. Par exemple, s'il s'agit du glucose, on obtient l'acide glucuronique (figure 2.4).

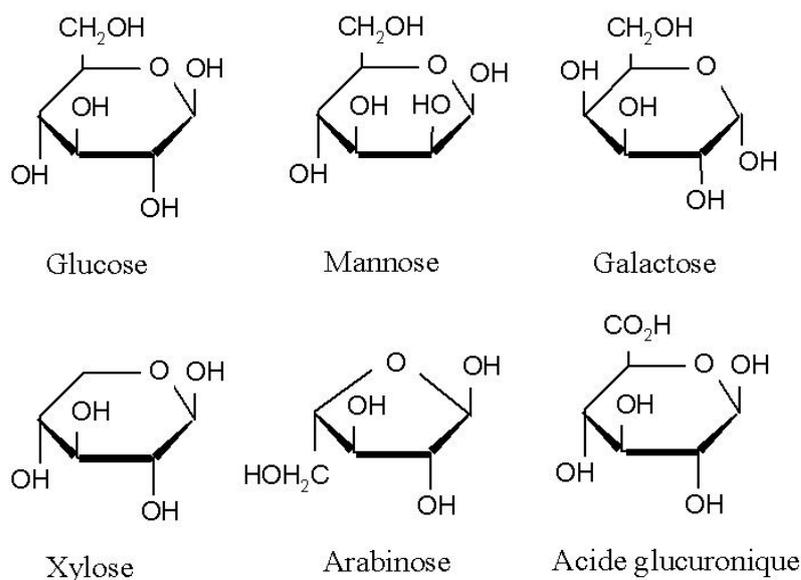


FIG. 2.4 – Formule des oses qui composent les hémicelluloses

c) La lignine

La lignine, du mot «lignum» qui signifie bois, est la matière qui «cimente» les polysaccharides du bois. Elle représente entre 17 et 33 % de la matière sèche (Roberts 1996). A l'état naturel, la lignine est toujours associée aux polysaccharides. De ce fait, toutes les caractéristiques de la lignine ont été établies à partir de lignines isolées plus ou moins modifiées par le mode d'extraction.

Structure chimique

La lignine est une macromolécule phénolique très complexe. Elle est constituée de trois types d'unités phényl-propane (figure 2.5). Ces unités sont issues de la copolymérisation radicalaire d'alcools phényl-propéniques (figure 2.6) présents dans la lignine native (alcools coniferyliques, sinapyliques et para-coumaryliques).

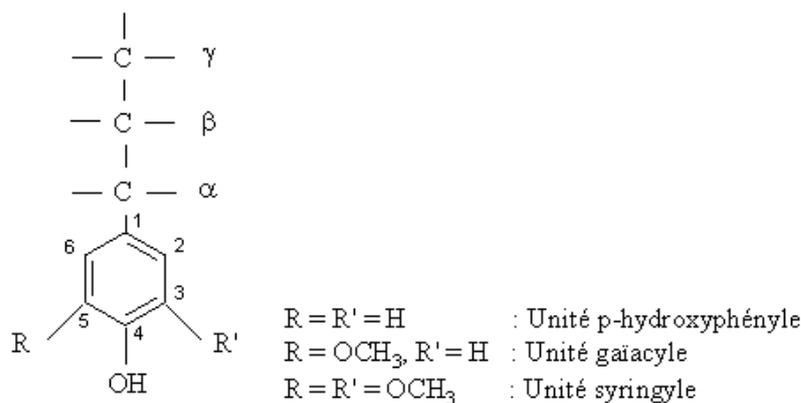


FIG. 2.5 – Unités phényl-propane.

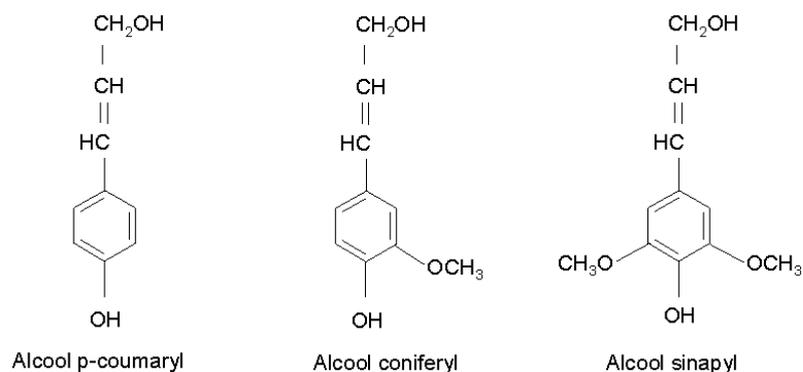


FIG. 2.6 – Unités phényl-propéniques composant la lignine native.

Les unités phényl-propane sont liées entre elles par des liaisons C-C et C-O. Différentes liaisons sont présentées sur la figure 2.7. La fréquence des groupes fonctionnels de la lignine varie considérablement selon l'essence du bois. De plus, au cours de la vie de l'arbre,

l'environnement acide qui existe dans l'arbre engendre dans la lignine des réactions intra ou inter macromoléculaires qui aboutissent à la formation de nouvelles liaisons carbone-carbone entre chaînes adjacentes. De plus, certains hémiacétales de fin de chaîne de la lignine se convertissent en groupements carbonyle. Cela augmente à la fois la réactivité et les propriétés d'absorption de la lumière des chaînes contenant ces groupes.

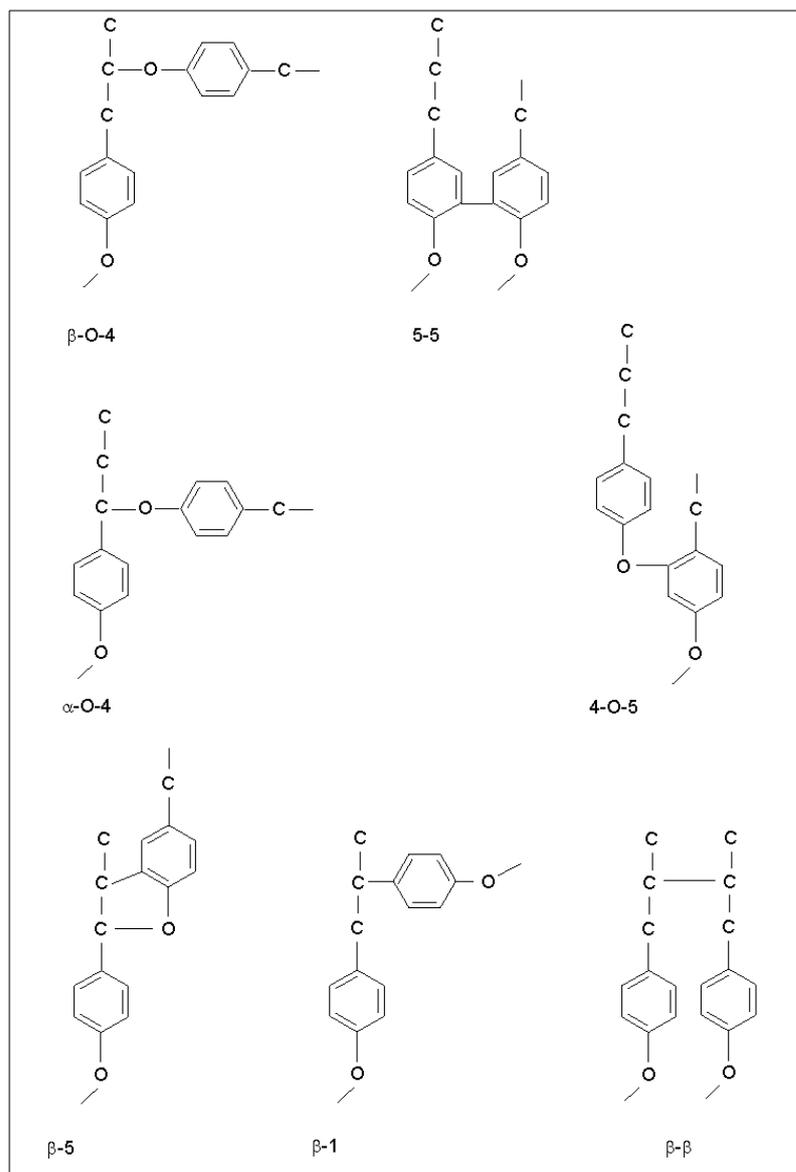


FIG. 2.7 – Liaisons inter-unités dans la lignine.

Du point de vue de la **réactivité**, les fonctions les plus importantes de la lignine sont les **groupements hydroxyle phénoliques libres** (groupement OH sur le cycle benzénique). Dans la plupart des réactions chimiques mettant en jeu la lignine, les unités phényl-propane sont attaquées préférentiellement.

La lignine est modifiée chimiquement lors du procédé kraft. En effet, de nombreuses

réactions chimiques ayant lieu au cours du procédé alcalin de séparation des fibres (appelé aussi cuisson alcaline) affectent la structure de la lignine résiduelle des fibres. Parmi les réactions principales, l'attaque des liaisons éther anyliques ($\beta - O_4$ ou $\alpha - O_4$) entraînent la dépolymérisation de la chaîne de lignine et la génération de groupements hydroxyle phénoliques, dont le taux après la cuisson dans la lignine résiduelle atteint 30 à 50% par rapport aux unités phénylpropane. Un autre fait à considérer est que l'on ne retrouve pas de fonction carbonyle dans la lignine résiduelle, alors que des groupements carboxyles sont formés au cours de la cuisson alcaline. Le nombre de groupements carboxyliques liés à la lignine dans une pâte kraft écrue est de 0,05 à 0,10 mol par unité phényl-propane.

Structure physique

La lignine a une structure amorphe tridimensionnelle assurant le lien entre les fibres cellulosiques. Les parois des fibres, qui sont essentiellement cellulosiques, contiennent également de la lignine. Les macromolécules de lignine sont reliées aux unités des polysaccharides par des liaisons ester (RCOOR') ou éther (R-O-R') (Stenius et Alén 2000 ; Hon et Shiraishi 2001).

Propriétés physico-chimiques

On estime que les molécules de lignine résiduelle des pâtes contiennent entre 5 et 100 unités phényl-propane liées entre elles. La lignine possède un caractère hydrophobe qui nuit à l'établissement de liaisons hydrogène entre les fibres. La lignine contient de nombreux chromogènes, c'est à dire des groupements engendrant de la couleur dans le proche visible (couleur marron-jaune des pâtes et cartons).

2.1.2 Fabrication des pâtes à papier

La fabrication des pâtes consiste à diviser le bois en fibres primaires tout en dégradant le moins possible les fibres. Cette division peut être obtenue soit par des moyens mécaniques, soit par action de réactifs chimiques comme dans le cas du procédé kraft. Contrairement aux pâtes mécaniques produites par broyage du bois, les pâtes chimiques sont produites grâce à des réactifs conduisant à la dissolution des lignines du bois.

Deux grands types de pâtes chimiques existent selon le produit chimique utilisé :

- le **procédé alcalin** au sulfate (on parle aussi de **procédé kraft**), ou à la soude ;
- le **procédé acide** au bisulfite

Ces procédés s'adaptent aux feuillus et aux résineux.

Le principe consiste à cuire les copeaux dans un réacteur chimique appelé lessiveur, avec une «liqueur blanche», liquide constitué des agents chimiques (soude et sulfure de sodium pour le procédé kraft). Cette cuisson se fait à chaud, de 130 à 180°C, sous pression pendant 2 à 5 heures suivant l'essence du bois.

Après ce traitement, les copeaux sont obtenus en suspension dans la «liqueur noire», liquide contenant les produits chimiques et la lignine dissoute. Par un mécanisme de

défilage, les fibres sortent individualisées et souples. Il reste à procéder aux étapes de lavage, classage, épuration et éventuellement blanchiment.

La pâte peut être séchée ou utilisée sur site. Dans le premier cas, elle se présente sous la forme de feuilles épaisses.

Procédé alcalin

Les caractéristiques de la pâte obtenue par un procédé alcalin (cuisson courte de 2 h) sont une bonne résistance mécanique, un bon indice d'éclatement et de déchirure et une bonne longueur de rupture (cf. lexique). Ce type de pâte est utilisé dans l'emballage, pour les papiers impression-écriture lorsqu'elle est blanchie, ou encore en mélange. Par contre, cette pâte est plus difficile à blanchir qu'une pâte issue d'un procédé acide.

Procédé acide

Le procédé acide (cuisson longue de 5 h) confère au papier des caractéristiques mécaniques plus faibles surtout en déchirure, mais la pâte est plus claire, se raffine plus vite et se blanchit plus facilement. Leur pureté finale est plus grande que celle des pâtes kraft. Pour des raisons environnementales, ces pâtes ne sont presque plus utilisées, sauf pour les papiers très raffinés comme les ingraissables ou encore pour les ouates de cellulose, car elles apportent souplesse, douceur et possèdent des qualités d'absorption. Hormis ces applications, leur destination est plutôt réservée à la chimie des dérivés cellulosiques.

2.1.3 Fabrication du carton pour transformateur

La société Weidmann (Rapperswil, Suisse) fabrique une large gamme de carton et papier pour transformateur. Le carton ayant servi dans cette étude est le carton extra-dur Transformerboard TIV. La pâte utilisée pour la fabrication du carton TIV est une pâte kraft écrie (κ environ égal à 32), obtenue à partir de bois à croissance lente (conifères scandinaves ou canadiens). Les phases de fabrication du carton sont présentées ci-dessous (Moser 1979 ; Vallette et De Choudens 1992).

La trituration

C'est une mise en suspension des fibres dans l'eau par désintégration de la pâte. La trituration est réalisée dans des pulpeurs. Le but de cette opération est de défibrer la pâte jusqu'à l'obtention de fibres individuelles, indépendantes les unes des autres. Cette désintégration est facilitée par l'affinité de la fibre pour l'eau. La cellulose, de part sa constitution chimique (nombreux groupements OH) est très hydrophile.

Le raffinage

Après la trituration, les fibres doivent être raffinées dans le but d'acquérir certaines propriétés nécessaires à la fabrication du carton. L'opération de raffinage est une action

mécanique sur les fibres en milieu aqueux. Le raffineur utilisé pour le Transformerboard fabriqué à Rapperswil par la société Weidmann est de type conique (Conical double-disk Doppelschieber-Refiner). Les pâtes utilisées pour les cartons de transformateur ont un degré de raffinage moyen de manière à augmenter l'indice de liaison des fibres et leur conférer une meilleure résistance mécanique sans dégradation. Les transformations apportées aux fibres sont les suivantes :

- une hydratation, qui provoque un gonflement de la fibre et induit la souplesse nécessaire à la constitution du réseau fibreux qui sera à l'origine de la formation de la feuille ;
- une fibrillation, qui résulte de la friction entre fibres et entre fibres et lames lors du passage dans le raffineur. La mince paroi primaire des fibres est désagrégée ; des éléments fins appelés fibrilles se détachent de la paroi secondaire. De ce fait, la surface externe de la fibre se trouve augmentée d'une façon importante. Il en résulte également une augmentation de l'énergie de liaison entre fibres ;
- une coupe, parfois plus ou moins recherchée, en vue de favoriser la répartition des fibres lors de la formation du réseau fibreux tout en évitant les «flocs» souvent dus aux fibres longues.

Le raffinage a donc un impact important sur la morphologie des fibres (accroissement de la surface spécifique, ultrastructure de paroi modifiée...). Une des mesures effectuées pour rendre compte du raffinage est la mesure du degré Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR), qui correspond à un indice d'égouttage : plus la pâte est raffinée, plus elle retient l'eau et plus l'indice est élevé (cf. partie Matériels et Méthodes). D'autres tests permettent une caractérisation morphologique des fibres, comme par exemple le MORFI, appareil développé au LGP2, qui permet d'obtenir la distribution de la taille des fibres et leur courbure. Une étude complémentaire au microscope peut renseigner sur la fibrillation et la coupe des fibres. La mesure du WRV (Water Retention Value) permet de mesurer la quantité d'eau retenue par les fibres après centrifugation d'une suspension.

La formation de la feuille

Après épuration des agrégats fibreux et autres particules contaminantes, la pâte est diluée jusqu'à une concentration de quelques grammes de matière sèche par litre. Elle est alors déversée dans le premier élément de la machine à savoir la caisse de tête. Celle-ci doit répartir un jet de pâte homogène, lisse et stable dans le temps, sur la table de fabrication constituée d'une toile métallique ou synthétique. Les fibres en suspension dans l'eau sont plus ou moins orientées suivant la vitesse de la toile ou du jet de pâte dans une direction parallèle à l'axe de la machine. L'élimination de l'eau commence dès le déversement de la suspension fibreuse sur la toile. Elle est due à l'égouttage naturel au travers de la toile. Des dispositifs tels que les caisses ou les rouleaux aspirants favorisent le drainage d'eau du matelas fibreux. Ainsi, en fin de toile, la pâte ne contient plus qu'environ 70% d'eau.

L'enroulage

En fin de table de fabrication, la feuille continue est enroulée en bobine mère. Cette opération a pour but de fixer l'épaisseur du carton désirée avant la mise sous presse. L'épaisseur en sortie de l'enrouleuse est à peu près égale à quatre fois l'épaisseur désirée après pressage/séchage. La bobine mère est ensuite coupée afin d'obtenir des plaques de cartons. Ce procédé est spécifique à la fabrication des cartons de transformateur.

Le pressage et le séchage

Le pressage permet d'éliminer le maximum d'eau par essorage, et de comprimer le matelas fibreux afin de multiplier les surfaces de contact interfibres en vue de la formation de liaisons. Le séchage élimine le reste d'eau libre ou capillaire en excès dans la feuille de carton et permet la solidification du réseau fibreux par liaison hydrogène inter -OH. La pression qui règne à la surface de la feuille est la pression de vapeur saturante de l'eau. Après cette opération, la teneur en eau de la feuille est passée de 70 à 7 %. Pour le carton Weidmann TIV, utilisé pour les travaux de cette thèse, le séchage se fait à 150 °C sous une pression de 35 $kg.cm^{-2}$.

2.1.4 Caractéristiques physiques et mécaniques du carton

Les caractéristiques mécaniques des cartons de transformateurs sont déterminées par le choix de la matière première, les traitements pendant la fabrication, et la préparation des plaques (Moser 1979). Le tableau 2.1 présente quelques valeurs typiques des propriétés des cartons Weidmann TIV données par le constructeurs. Les tests de mesure de ces caractéristiques sont effectués dans les laboratoire de la société Weidmann, selon les normes IEC 641-2 et 243-1.

Propriétés	Valeurs
Densité apparente (g/cm^3)	1,19
Résistance à la traction, sens machine (N/mm^2)	130
Résistance à la traction, sens travers (N/mm^2)	95
Elongation, sens machine (%)	5
Elongation, sens travers (%)	5
Rétrécissement, sens machine (%)	0,3
Rétrécissement, sens travers (%)	0,4
Rétrécissement, épaisseur (%)	3,9
Taux d'humidité (%)	< 6
Absorption d'huile (%)	13

TAB. 2.1 – Données techniques du carton Transformerboard TIV d'épaisseur 3 mm.

Le carton TIV a fait l'objet de caractérisations approfondies lors de projets post-doctoraux réalisés au LGP2 (Onic 2000 ; Bertrand et Charvet 2001). Dans le but de

fabriquer des cartons à l'échelle du laboratoire, la connaissance des propriétés de carton TIV devait être complétée. La porosité du carton a été mesurée par la méthode de porosimétrie au mercure dont le principe est rappelé dans la partie Matériel et Méthodes. Le résultat de cette mesure est calculé suivant un modèle de pore cylindrique et donne un diamètre modal de $0,72 \mu\text{m}$ en moyenne. La porosité est de 20,2 % (Onic 2000). Une image du carton TIV prise au microscope électronique à balayage (MEB) (figure 2.8) permet de voir les différentes couches de papier, et la faible porosité du matériau. En effet, peu de pores sont visibles. Le morceau de carton analysé présente un décollement entre deux couches. Celui-ci s'est créé lors de la coupe du matériau. La coupe a été réalisée avec une lame de cutter neuve, par pression progressive en vue de couper l'échantillon le plus proprement possible. Cependant, le carton TIV étant très difficile à couper, il est souvent abîmé lors de la préparation des échantillons pour l'analyse MEB.

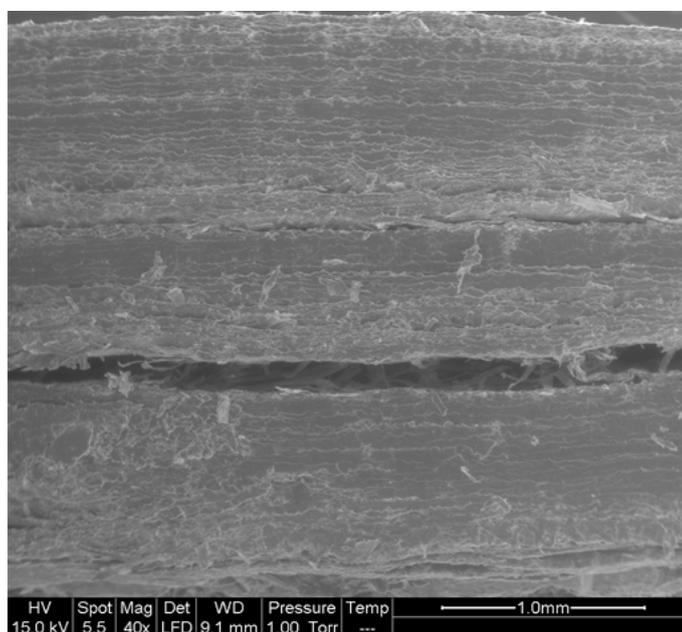


FIG. 2.8 – Image MEB : coupe d'un carton TIV neuf d'épaisseur 3 mm, grossissement 40 \times .

2.1.5 Caractéristiques diélectriques des cartons

Trois facteurs peuvent être étudiés pour caractériser les performances diélectriques du carton : la permittivité relative, la rigidité diélectrique et le facteur de dissipation diélectrique (Berger).

La permittivité relative

La permittivité relative ou constante diélectrique ϵ_r d'un isolant est le rapport de la capacité C_x d'un condensateur dans lequel l'espace entre les électrodes et autour d'elles

est entièrement et exclusivement rempli de l'isolant en question, à la capacité C_0 de la même disposition d'électrodes dans le vide :

$$\epsilon'_r = \frac{C_x}{C_0} \quad (2.1)$$

La valeur de la permittivité relative du carton Transformerboard T IV non imprégné d'huile n'est pas connue. Le constructeur donne seulement une valeur de permittivité relative dans le cas du carton imprégné d'huile (elle est de 4,35). La constante diélectrique de la cellulose pure est 5,1.

La rigidité électrique et la tension de claquage

La rigidité diélectrique r d'un milieu isolant représente la valeur maximale du champ (V/m) que le milieu peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique (donc d'un court-circuit). Pour un condensateur utilisé en électronique, si la valeur est dépassée, cela conduit à la destruction de l'élément. Cette valeur maximale de la tension appliquée aux bornes est appelée tension de claquage U_c du condensateur. La rigidité du milieu est définie d'après l'équation 2.2 :

$$r = \frac{U_c}{d} \quad (2.2)$$

avec d l'épaisseur de l'isolant placé entre les électrodes qui permettent d'appliquer la tension U_c . Le claquage, appelé également rupture électrique, est l'étape ultime d'une succession de processus irréversibles au cours de laquelle l'isolation est traversée soudainement par un arc électrique.

La tension de claquage d'un matériau dépend d'un grand nombre de facteurs dont sa mise en œuvre et la présence d'impuretés (eau, gaz, particules...). Plusieurs particularités du claquage sont communes à tous les matériaux :

- le claquage est localisé ;
- c'est un processus électronique ;
- il résulte de phénomènes divers (chimiques, thermiques, mécaniques, électrohydrodynamiques...) plus ou moins corrélés ;
- les effets d'échelle sont considérables.

Les solides diélectriques ont généralement une tension de claquage supérieure à celle des liquides, et les liquides une tension de claquage très supérieure à celles des gaz. La rigidité électrique à 50 Hz pour le carton Transformerboard TIV de 3 mm d'épaisseur est de 40 kV/mm.

Pour mesurer la rigidité diélectrique d'un matériau, il importe de travailler en champ électrique le plus uniforme possible, tout en évitant les effets de bord. Il faut également réduire au maximum les défauts présents dans le volume du matériau soumis au champ et les défauts aux interfaces électrodes-matériau. Suivant le type de matériau étudié et le

résultat attendu (rigidité intrinsèque ou rigidité pratique), différents systèmes d'électrodes sont proposés.

Le facteur de dissipation diélectrique

On considère une plaque d'isolant solide d'épaisseur d entre deux électrodes métalliques et on applique une différence de potentiel alternative sinusoïdale que l'on représente en notation complexe :

$$\underline{V} = V_0 \exp(j\omega t) \quad (2.3)$$

avec ω la pulsation du générateur. Si l'isolant était parfait, il ne pourrait être traversé que par un courant capacitif.

$$\underline{I} = j\underline{V}C\omega \quad (2.4)$$

En pratique, l'imperfection du matériau se traduit par la circulation d'un courant d'absorption et d'un courant de conduction. Par conséquent, on a :

$$\underline{I} > j\underline{V}C\omega \quad (2.5)$$

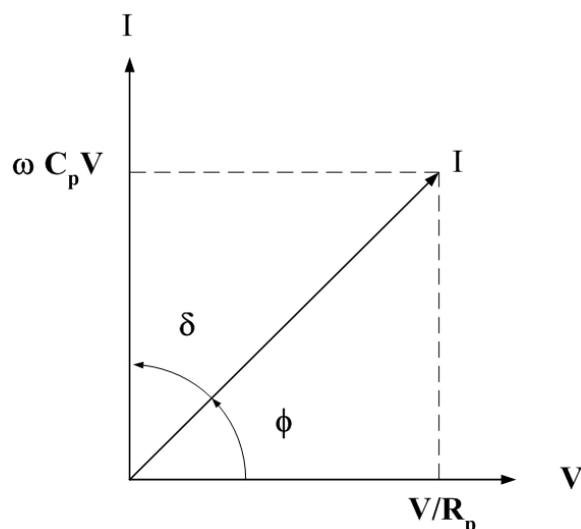
En considérant globalement les effets des phénomènes d'absorption et de conduction, on peut représenter l'isolant sous forme d'un circuit équivalent composé d'une résistance R_p et d'une capacité C_p montées en parallèle. Dans ce cas, on obtient :

$$I = V \sqrt{\frac{1}{R_p^2} + \omega^2 C_p^2} \quad (2.6)$$

Ce courant \underline{I} n'est pas en quadrature avec la tension \underline{V} . L'écart se mesure à l'aide de l'angle de perte δ , caractérisé par le facteur de dissipation diélectrique $\tan \delta$ (cf. figure 2.9) :

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega C_p R_p} \quad (2.7)$$

Dans la pratique industrielle, $\tan \delta \ll 1$. Différents dispositifs existent pour mesurer le facteur de dissipation diélectrique. On pourra se référer à la norme CEI 60247 pour plus de détail sur la mesure.

FIG. 2.9 – Calcul de $\tan \delta$

2.2 Huiles isolantes pour transformateur

Les huiles minérales dans les transformateurs haute tension ont deux fonctions principales : le transfert thermique et l'isolation électrique. Leur analyse au cours de la vie du transformateur peut renseigner sur l'état des parties actives de l'appareil (Hochart 1988 ; Nynas 1990). Les huiles minérales sont obtenues par distillation de pétroles sélectionnés débarrassés de matières diverses (gaz légers, sulfure d'hydrogène, eau...). Ces pétroles bruts (plusieurs centaines de types différents) doivent passer par divers stades de raffinage pour donner des huiles isolantes conformes pour les applications électrotechniques. La composition des huiles minérales isolantes dépend de la composition des pétroles d'origine. Elles contiennent près de 3000 molécules différentes, dont 10 % seulement sont caractérisées. Au niveau international, la norme CEI 60296 spécifie les propriétés requises pour les huiles minérales utilisées dans les transformateurs.

2.2.1 Composition chimique

L'huile minérale est un mélange complexe de composés naphthéniques, paraffiniques, et aromatiques, tous dérivés du pétrole (cf. figure 2.10). La proportion des ces composés dans l'huile varie suivant le type d'huile.

Les composés paraffiniques

Les molécules paraffiniques peuvent être linéaires ou ramifiées. Les alcanes de type linéaire (n-alcanes) sont connus sous le nom de paraffines ou de cires. Les molécules paraffiniques ont une stabilité thermique plus faible que les molécules naphthéniques et aromatiques.

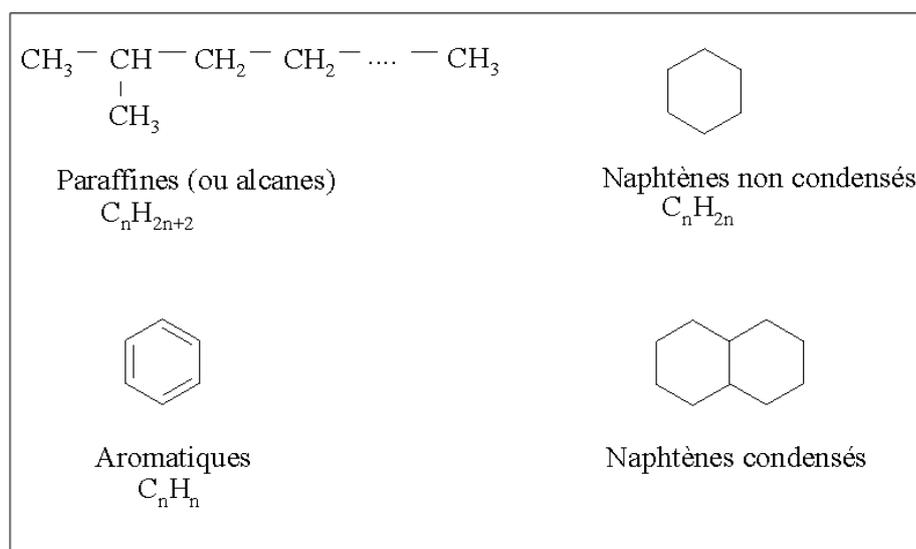


FIG. 2.10 – Les différents types d'hydrocarbures

Les composés naphténiques

Les molécules naphténiques sont également appelées cycloalcanes. Elles présentent d'excellentes propriétés à basse température et un meilleur pouvoir solvatant que les n-alcanes. On peut trouver des cycles à cinq, six (majoritaires) ou sept atomes de carbone.

Les composés aromatiques

Toutes les huiles diélectriques contiennent des molécules aromatiques. Ce sont des composés cycliques, de formule générale C_nH_{2n-6} . Le benzène en est un exemple simple. Ils ont des structures à chaînes latérales ou polycycliques à deux, trois ou plus, noyaux condensés. Ces hydrocarbures sont réactifs et leur propriété de fixer l'hydrogène (formé lors du vieillissement) joue un rôle important dans la stabilité électrique des huiles minérales isolantes.

Les hétéroatomes

Toutes les huiles contiennent un faible nombre de molécules d'hydrocarbures qui, dans leur structure, présentent un autre élément comme le soufre, l'azote et l'oxygène. Ces atomes sont fixés sur les structures aromatiques.

L'azote La teneur en composés azotés dans les pétroles est en général faible, elle varie de 0,01% à 0,9% en masse (Berger). Les molécules contenant de l'azote peuvent présenter des propriétés basiques. C'est le cas des quinoléines ou pyridines. D'autres molécules sont plutôt acides (carbazoles ou pyrroles). La teneur en azote des huiles isolantes est relativement faible mais elle a une forte influence sur leurs caractéristiques :

- certaines des molécules contenant de l'azote sont porteuses de charges dans un champ électrique ;
- certaines agissent comme agents initiateurs ou catalyseurs du processus d'oxydation ;
- elles peuvent également agir comme agent passivant du cuivre ou d'autres métaux.

Le soufre Les composés soufrés sont présents dans tous les bruts, leur pourcentage varie de moins de 0,1% à 7 % en masse. Ils ont une importance considérable dans les propriétés du pétrole et déterminent le traitement du brut lors du raffinage. Les molécules contenant du soufre dans les huiles minérales ont en général une structure aromatique. Certains types de molécules contenant du soufre peuvent agir comme inhibiteurs destructeurs de peroxydes au cours du processus d'oxydation, mais elles peuvent aussi provoquer la corrosion du cuivre. Plus elles sont efficaces en tant qu'inhibiteurs, plus elles sont réactives en terme de corrosion du cuivre (Nynas 1990 ; Jezl *et al.* 1958). De récentes pannes de transformateurs se sont produites à cause de la corrosion de l'huile et du cuivre accompagnée de dépôt de sulfure de cuivre (Cu_2S) sur les bobinages (Dahlund *et al.* 2005). Ces dépôts ont été observés à l'extérieur de l'isolant des enroulements, mais aussi à l'intérieur de la première feuille de papier de guipage, en contact avec le conducteur. Les dépôts semblent avoir une forte adhérence avec le matériau cellulosique car il n'est pas facile de les enlever du papier. Le Cu_2S étant un bon conducteur, les couches de dépôts peuvent créer des lignes de connexion pour le courant dans le matériau isolant ou le long de sa surface.

L'oxygène Lorsque les huiles isolantes sont neuves, la teneur en oxygène lié à des hydrocarbures sous la forme d'hétéromolécules est faible. La teneur n'excède pas 0,02% en masse. Lors du vieillissement des huiles, le phénomène d'oxydation produit des molécules contenant de l'oxygène (acides, cétones, phénols...). L'eau, qui est aussi produite pendant l'oxydation, joue un rôle destructeur dans les huiles et peut également détériorer le papier isolant avec une extrême rapidité.

2.2.2 Caractéristiques diélectriques

La permittivité relative

Comme pour le carton, la permittivité relative de l'huile est définie comme le rapport de la capacité C_x d'un condensateur dans lequel l'espace entre les électrodes et autour d'elles est entièrement et exclusivement rempli d'huile isolante, à la capacité C_0 de la même disposition d'électrodes dans le vide :

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \quad (2.8)$$

La permittivité absolue ϵ est le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide ϵ_0 ($8,85 \times 10^{-12} F.m^{-1}$) :

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.9)$$

La permittivité est une caractéristique intrinsèque d'un produit. Elle dépend essentiellement de la structure chimique et caractérise la polarité de la molécule. Dans les chaînes hydrocarbonées, les dipôles ont une faible polarité :



La permittivité relative des hydrocarbures est faible et voisine de 2. La présence d'hétéroatomes (oxygène, chlore...), en créant des dipôles de forte intensité, confère aux molécules une permittivité élevée. La permittivité décroît légèrement avec la température et la fréquence du courant. La permittivité des huiles minérales est de 2,2 à 25°C.

La conductivité

La conductivité n'est pas une propriété intrinsèque d'un liquide isolant. Elle est due à la présence d'impuretés ionisables en très faible concentration. Sous l'effet du champ électrique, les ions migrent, provoquant ainsi un courant de conduction. Plus la température est élevée, plus la viscosité du liquide est faible et, par conséquent, plus la mobilité des ions est grande. De plus, la dissociation des impuretés en ions est d'autant plus forte que la température est élevée. La conductivité d'un liquide augmente donc quand la température augmente. On peut diminuer la conductivité d'un liquide isolant en lui faisant subir différents traitements : passage à travers des lits absorbants (attapulгите, bentonite...). Le vieillissement du liquide isolant conduit à la formation de sous-produits qui contribuent à l'augmentation de la conductivité. Les huiles isolantes ont une conductivité de l'ordre de 10^{-11} à $10^{-13} S.m^{-1}$.

Le facteur de dissipation diélectrique

Ce paramètre, appelé aussi $\tan \delta$, figure toujours dans les spécifications d'huiles isolantes. Le principe de mesure est identique à celui employé pour mesurer le facteur de dissipation d'un isolant solide. Sous tension alternative sinusoïdale de fréquence f et de pulsation $\omega = 2\pi f$, les pertes par conduction sont caractérisées par la tangente de l'angle de perte δ . La mesure (norme CEI 60247 et 61620) se fait à l'aide d'un dispositif qui peut être schématisé électriquement comme un condensateur de capacité C et d'une résistance R en parallèle. On a :

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / e \quad (2.10)$$

$$R = \rho e / S \quad (2.11)$$

avec S surface des électrodes et e écartement des électrodes.

Il a été vu dans le cas de l'isolant solide que :

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega C_p R_p} \quad (2.12)$$

On obtient donc :

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega \epsilon \epsilon_0 \rho} \quad (2.13)$$

Ce facteur est également sensible aux contaminants et aux produits de vieillissement. Une huile minérale neuve possède une valeur de $\tan \delta$ à 90 °C de l'ordre de 10^{-3} alors qu'une huile altérée peut avoir une valeur de $\tan \delta$ à 90 °C supérieure à 0,5. L'huile Diala S fournie par Shell a un facteur de dissipation diélectrique (mesuré à 90 °C et 50 Hz) de $2,6 \times 10^{-3}$.

La rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique (V/m) est le champ électrique minimal qui provoque le claquage d'un matériau. Le claquage d'un liquide conduit à la décomposition de ses molécules par rupture des liaisons chimiques entre les atomes. Les méthodes de mesure de la tension de claquage sont décrites par les normes internationales CEI :

- mesure à 50 Hz : CEI 60 156 ;
- mesure en onde de choc de foudre : CEI 60897.

La présence d'eau n'affecte pas la rigidité d'un liquide tant que la concentration reste inférieure à 50-60 % de la saturation. Au delà, on observe une chute importante de la tension de claquage. Pour la Diala S, neuve et non traitée, la tension de claquage est supérieure à 50 kV (norme CEI 60156).

Récapitulatif

Les valeurs des caractéristiques diélectriques de l'huile employée dans les campagnes expérimentales de cette thèse sont regroupées dans le tableau 2.2.

Propriétés	Valeurs
Permittivité relative	2,2
Conductivité ($S.m^{-1}$)	$0,5.10^{-12}$
Tension de claquage à 50 Hz (kV)	≥ 50
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C ($\tan \delta$)	$2,6.10^{-3}$

TAB. 2.2 – Données diélectrique de l'huile minérale DIALA S.

2.2.3 Caractéristiques thermiques

Dans la partie active d'un transformateur, l'isolation électrique entre les éléments portés à des potentiels électriques différents est assurée :

- soit par le diélectrique seul, lorsqu'il s'agit d'une isolation entre deux pièces métalliques nues ;
- soit par une couche solide (papier ou carton) imprégnée de diélectrique liquide, c'est le cas de l'isolation entre deux conducteurs voisins d'un même enroulement ;
- soit par une isolation mixte : combinaison de diélectrique liquide et d'isolants solides, c'est le cas d'une isolation entre deux enroulements concentriques de tension différente.

La viscosité

La viscosité, et sa variation avec la température, est un des paramètres de première importance pour le transfert thermique. Plus le liquide est visqueux, plus il est difficile de le faire circuler dans l'appareil pour refroidir les parties actives. La viscosité des hydrocarbures est corrélée à leur masse moléculaire : plus un produit est léger, plus sa viscosité est faible. Cependant, plus un produit a une faible masse moléculaire, plus il est volatil, et plus il est inflammable. Le choix du liquide est donc un compromis.

Le point d'écoulement

Le point d'écoulement est également un paramètre important dans le choix d'un liquide destiné à évacuer des calories. Le point d'écoulement ne doit pas être considéré comme équivalent à une température de solidification de l'huile dans les équipements en exploitation. Il est défini comme la température maximale au-dessous de laquelle la circulation du liquide ne peut s'établir. Le point d'écoulement est associé aux problèmes potentiels de surchauffe locale et donc à la dégradation thermique accélérée des matériaux (papier et huile). La norme CEI 60296 demande que le point d'écoulement soit au moins inférieur de 10°C à la température minimale de démarrage en puissance (TMDP). La TMDP « standard » est fixée à -30°C et s'applique globalement à toutes les régions tempérées.

Le point d'éclair

C'est la température minimale, pour une huile chauffée, de dégagement de vapeur suffisant pour former un mélange inflammable avec l'air. Il est également un indicateur de la volatilité de l'huile.

Capacité et conductivité thermique

La capacité thermique croît avec la température et décroît avec la masse volumique. Dans le cas des huiles minérales, elle varie entre 1600 et 2100 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ à 20°C. La conductivité thermique est inversement proportionnelle à la masse volumique et décroît

avec la température. Elle est comprise entre $0,11$ et $0,16 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces paramètres sont très importants car ils déterminent la capacité de l'huile à évacuer la chaleur. Une évolution anormale de ces valeurs peut engendrer des échauffements qui peuvent entraîner la réduction des caractéristiques électriques ou mécaniques des matériaux isolants du transformateur.

Transfert de chaleur dans un transformateur

Un transformateur a un rendement relativement élevé mais il n'échappe pas à la dégradation d'énergie qui accompagne toute conversion. L'énergie ainsi perdue se dissipe sous forme de chaleur ce qui oblige l'appareil à être refroidi. La chaleur évacuée est véhiculée par circulation naturelle ou forcée du diélectrique liquide vers les dispositifs de refroidissement. Un transfert de chaleur bien conçu permet d'éviter la formation de points chauds grâce à une circulation abondante et bien répartie, dont l'efficacité est influencée par la viscosité et la chaleur spécifique du diélectrique utilisé. Une huile de qualité doit montrer de bonnes propriétés de refroidissement. Cela inclut une conductivité thermique élevée, une viscosité faible et un point d'écoulement le plus bas possible. L'huile devra également ne pas être propice à la formation de dépôts appelés «boue». La température de l'huile en haut de cuve d'un transformateur en service est d'environ 70°C . La température varie seulement de 5 à 10 degrés entre le haut et le bas du transformateur. Le schéma de la figure 2.11 présente l'évolution de la température dans l'huile et dans les enroulements de cuivres (winding). Il existe un gradient de température entre l'intérieur de l'huile et l'intérieur du cuivre. A l'intérieur du bobinage, certains brins conducteurs sont plus chauds que les autres. Ces points chauds sont en général situés en haut du transformateur (zone entourée en rouge sur la photo).

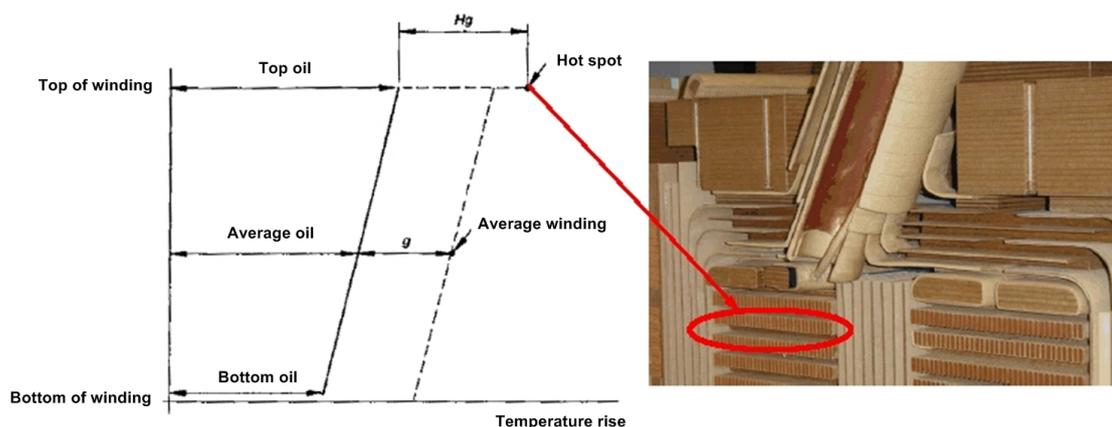


FIG. 2.11 – Variation de la température de l'huile et du cuivre suivant leur altitude dans le transformateur (référence : Cigre A2 Tutorial).

Les valeurs indicatives des caractéristiques thermiques des huiles minérales sont données

dans le tableau 2.3. Pour information, sont ajoutées les valeurs de l'huile DIALA S utilisée dans les travaux expérimentaux réalisés au cours de la thèse.

Propriétés	Huiles minérales	DIALA S
Masse volumique à 20 °C (kg/m^3)	825 à 890	836,9
Capacité thermique massique à pression constante ($J/(kg.K)$)	1600 à 2100	1850
Viscosité cinématique à 40 °C (mm^2/s)	3 à 16	8,30
Point d'écoulement (°C)	-30 à - 60	-51

TAB. 2.3 – Caractéristiques thermiques des huiles minérales

2.2.4 Teneur en eau

Les propriétés diélectriques de l'huile sont fortement affectées par son humidité. L'eau peut se trouver sous deux formes. L'**eau libre**, en solution sous forme de vapeur d'eau, jusqu'à la concentration de saturation, concentration au-delà de laquelle se forment des gouttelettes. La concentration en eau libre est déterminée par la température et la tension de vapeur du gaz en équilibre avec l'huile. L'**eau liée** est fixée à certaines molécules du liquide par des liaisons chimiques faibles. La quantité d'eau liée est proportionnelle à la quantité d'impuretés contenues dans l'huile.

La solubilité de l'eau dans l'huile, exprimée en ppm ou mg/kg, dépend de l'état de l'huile, de la température et du type d'huile. L'absorption d'eau par l'huile isolante dépend en partie de la quantité de molécules polaires. Comme on peut le voir dans le tableau 2.4, une teneur élevée en composés aromatiques entraînera un niveau de saturation en eau plus élevé (Berger). De même, les huiles âgées auront une teneur en eau à saturation plus élevée que les huiles neuves (cf. figure 2.12) (Norme-CEI60422 2005).

Nature du liquide	Solubilité de l'eau à température ambiante (ppm)
Huiles minérales	50
Huiles silicones	120
Hydrocarbures aromatiques	200 à 250
Esters	1500 à 2500

TAB. 2.4 – Solubilité de l'eau à température ambiante pour différents liquides isolants (Berger)

2.2.5 Acidité

Une huile neuve ne contient pas d'acide minéraux mais elle contient des acides organiques. L'acidité d'une huile en service résulte des produits d'oxydation (en particulier les acides carboxyliques ou combinés sous forme d'esters), des sels métalliques, de certains composés phénoliques, et des résines et additifs (Prabhashankar et Badkas 1961). Le dosage

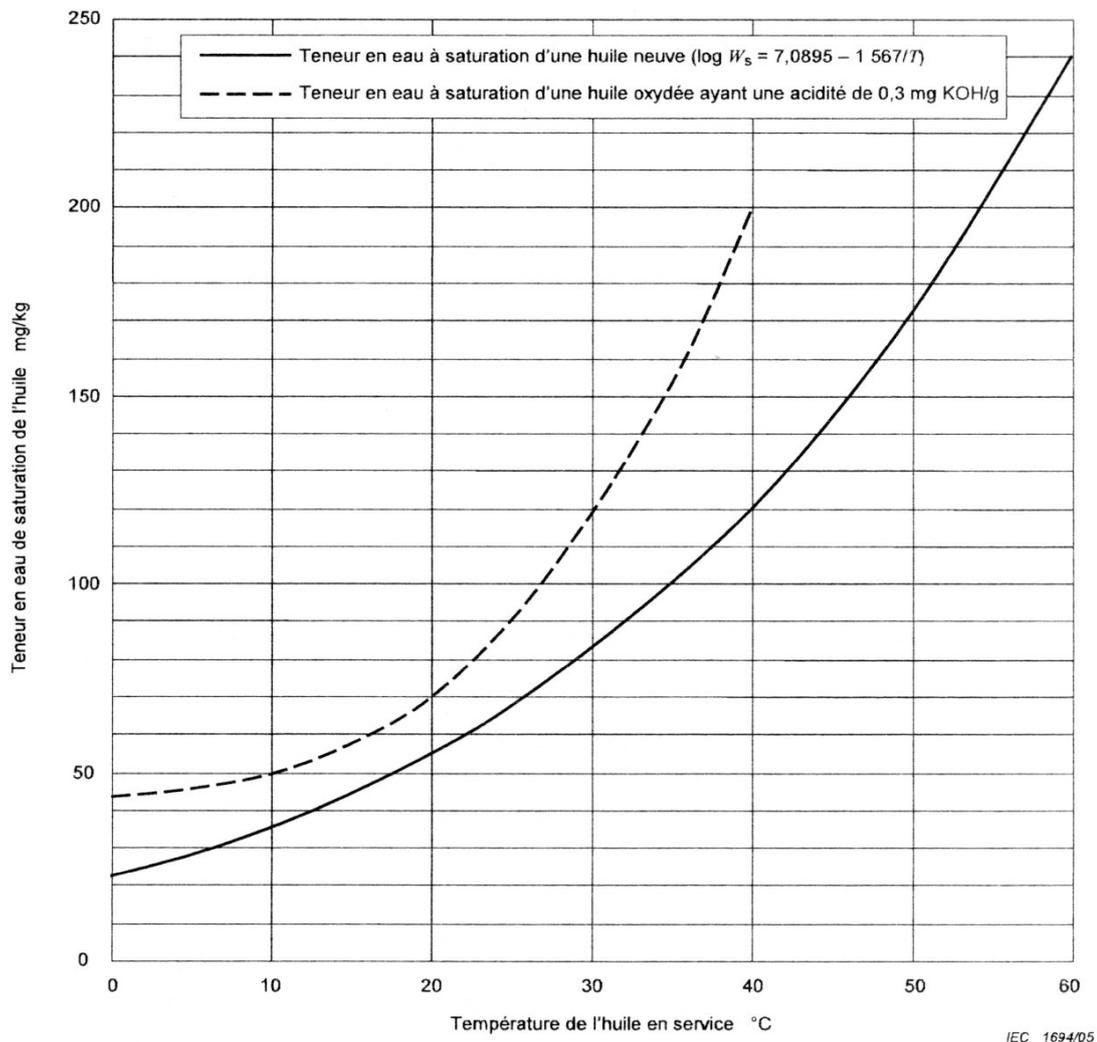


FIG. 2.12 – Variation de la teneur en eau à saturation, en fonction de la température, pour une huile neuve et une huile âgée, conformément à la norme CEI 60296.

de l'acidité est réalisé suivant la norme NF EN 62021-1. La méthode consiste à neutraliser les acides d'un certain volume d'huile en ajoutant une quantité connue d'hydroxyde de potassium. Le titrage se fait par potentiométrie, jusqu'à un pH de 11,5. Le résultat est appelé «indice de neutralisation» et est donné en mg d'hydroxyde de potassium ajouté pour neutraliser $1g$ d'huile. Pour une huile neuve, il est de l'ordre de $0,005 mg_{KOH}/g$ et atteint en fin de vie des valeurs de $0,5 mg_{KOH}/g$, début des précipitations de boue.

2.2.6 Processus d'oxydation de l'huile

Origine de l'oxydation

On désigne par oxydation l'ensemble des réactions chimiques complexes et lentes au cours desquelles les hydrocarbures réagissent avec l'oxygène moléculaire dissout (Prabhashankar et Badkas 1961). Les réactions d'oxydation se propagent de façon spontanée. On parle d'auto-oxydation. Les produits de dégradation issus de l'oxydation de l'huile entraînent un changement de couleur et d'odeur puis une apparition de dépôts accompagnée d'une augmentation de la viscosité. Il se forme dans un premier temps des produits de décomposition solubles (aldéhydes, cétones, acides organiques), puis, par condensation et polymérisation, des dépôts insolubles (boues). L'oxydation de l'huile est une fonction croissante de la température et de la concentration en oxygène. De plus, elle peut être catalysée par certains métaux comme le cuivre, le fer, le plomb, ou par des composés corrosifs présents dans l'huile comme les sulfures.

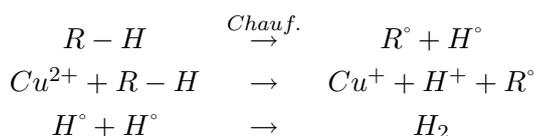
Mécanisme

La réaction d'oxydation se déroule en plusieurs étapes : l'initiation, la propagation, la ramification et la terminaison. Elle répond à un mécanisme de réactions en chaîne faisant intervenir des radicaux libres, espèce chimique très réactive.

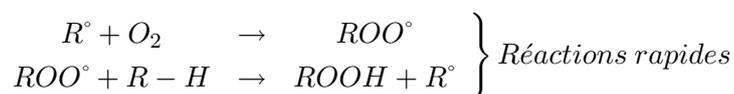
La réaction d'oxydation est dite *autocatalytique*, c'est à dire que les produits formés par oxydation servent de catalyseurs. La réaction d'initiation peut être déclenchée par une température élevée, un rayonnement UV, un cisaillement mécanique et des champs électriques élevés.

Les réactions de base de l'auto-oxydation sont données ci-après.

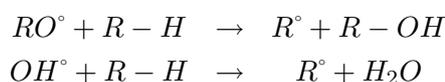
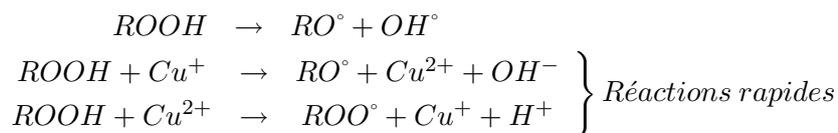
1. Initiation



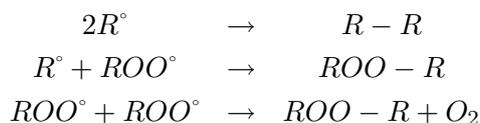
2. Propagation



3. Ramification de chaîne



4. Terminaison de chaîne

**Facteurs influençant l'oxydation**

Les principaux facteurs qui influencent l'oxydation sont :

- la température ;
- l'oxygène ;
- les métaux catalyseurs.

L'action de l'eau sur l'oxydation des huiles est mal connue. Elle agit de façon moindre que les facteurs précédents. La lumière et le champ électrique peuvent aussi avoir une influence sur l'oxydation.

Conséquences de l'oxydation

Les effets de l'oxydation se répercutent non seulement sur les propriétés physico-chimiques (acidité, coloration...), mais aussi sur les propriétés électriques (résistivité, rigidité diélectrique, $\tan \delta$,...). Il apparaît que l'oxydation augmente les pertes diélectriques et la conductivité de l'huile (Lamarre *et al.* 1987). De plus, l'oxydation de l'huile entraîne une dégradation plus rapide de l'isolation cellulosique. Cette détérioration est activée par les produits de dégradation de l'huile, notamment les acides et les produits polaires qui sont absorbés par le papier ou le carton. La formation de boue augmente la viscosité du liquide isolant, ce qui entraîne une moins bonne efficacité thermique des huiles. Cela peut aboutir à la formation de points de surchauffe, appelés points chauds.

Inhibiteurs d'oxydation

Deux types d'huiles existent sur le marché : les huiles inhibées et non inhibées. Les huiles non inhibées contiennent des inhibiteurs naturels, destructeurs de peroxydes. Ce sont des hétérocycles soufrés et des hydrocarbures polyaromatiques. Les additifs inhibiteurs d'oxydation les plus courants sont du type phénol comme le DBPC (2,6-ditertiobutylparacresol) ou le TMP (triméthylphénol)(figure 2.13). Ils sont utilisés à des teneurs de 1000 à 5000 ppm. Leur rôle est de bloquer les radicaux libres formés de façon intermédiaire dans la réaction en chaîne d'oxydation. Il existe aussi des passivants ou désactivants dont le rôle est d'empêcher la formation ou de bloquer les sels métalliques qui catalysent la réaction d'oxydation. Ils sont du type triazoles (exemple : le benzotriazole, appelé couramment BTA). Les azoles peuvent également avoir un effet sur le phénomène d'électrisation par écoulement. Ce point sera discuté dans la partie III.

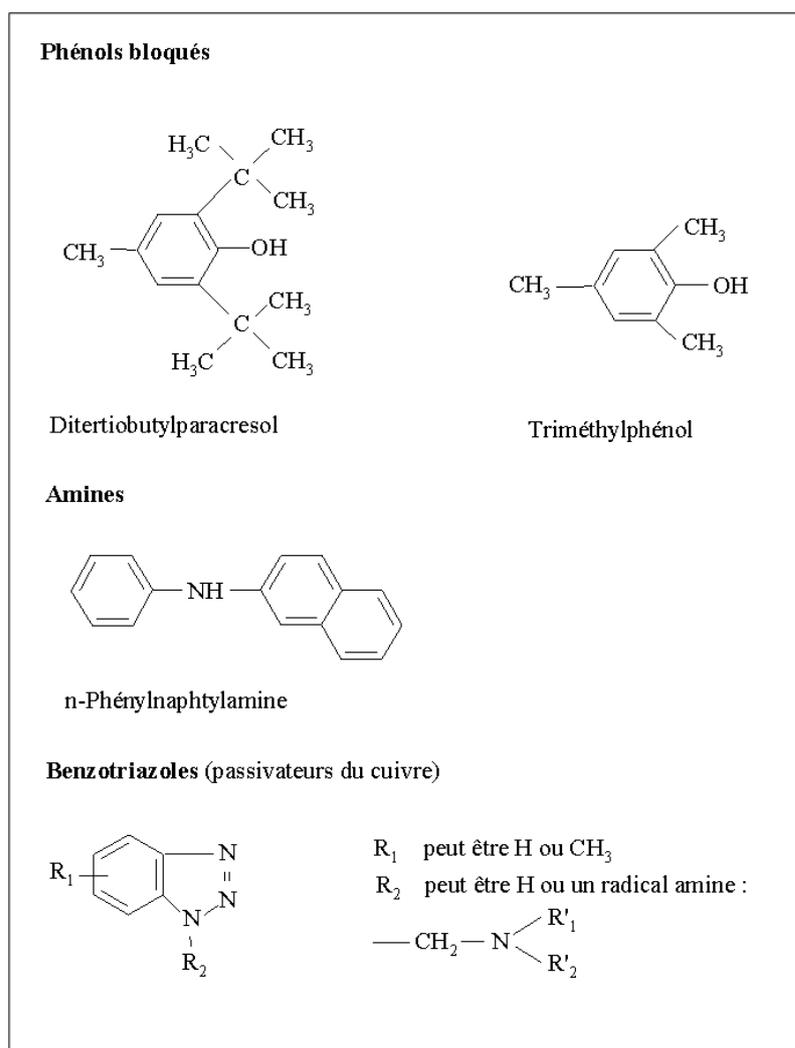


FIG. 2.13 – Les types d'inhibiteurs d'oxydation de l'huile.

Récapitulatif des caractéristiques de l'huile DIALA S

Les valeurs moyennes des principales caractéristiques physiques et diélectriques de l'huile minérale SHELL DIALA S utilisée dans les différents travaux présentés dans la partie expérimentale sont répertoriées dans le tableau 2.5. L'huile DIALA S est non inhibée.

2.3 Le complexe papier-huile ou carton-huile

Le couple huile/matériau cellulosique est l'élément clef de l'isolation électrique dans un transformateur de puissance. Le couple huile-papier permet d'isoler les fils de cuivre conducteurs entre eux. Les cartons imprégnés d'huile permettent de séparer mécaniquement les enroulements les uns des autres. Ils isolent ces derniers ainsi que les connections des parties reliées à la terre. Nous nous intéresserons ici particulièrement au couple huile-carton, sujet de notre étude.

Masse volumique à 20°C (kg/m^3)	836,9
Viscosité cinématique à 20 °C (mm^2/s)	17,4
Viscosité dynamique à 20 °C ($Pa.s$)	3333
Point d'écoulement (°C)	-51
Point d'éclair (°C)	160
Indice de neutralisation (mg_{KOH}/g)	0,01
Tension de claquage :	
Huile neuve non traitée (CEI 156) (kV)	> 50
Huile neuve séchée et filtrée (CEI 296) (kV)	> 70
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C ($\tan \delta$)	0,0026

TAB. 2.5 – Caractéristiques types de l'huile Diala S.

2.3.1 Mise en oeuvre

Après que le carton et l'huile ont été séchés séparément, le carton est imprégné d'huile sous vide afin de limiter sa reprise en humidité. Le vide doit être important et bien contrôlé, car les valeurs de tension de claquage du carton dépendent fortement de la qualité du vide durant l'imprégnation. La pression recommandée par le fabricant pendant l'imprégnation est d'au plus 1 Torr ($0,13 \cdot 10^{-2}$ bar) (Moser 1979). Le temps d'imprégnation d'un carton dépend du volume de carton à imprégner et de la température à laquelle se fait l'imprégnation. Par exemple, le temps d'imprégnation est divisé par 10 quand la température de l'huile passe de 20 à 90 °C.

2.3.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du carton TIV imprégné d'huile minérale sont données par le fabricant (documentation technique Weidmann) (tableau 2.6).

Propriétés	Valeurs
Résistance à la traction, sens machine (N/mm^2)	129
Résistance à la traction, sens travers (N/mm^2)	94
Elongation, sens machine (%)	3,3
Elongation, sens travers (%)	3,4

TAB. 2.6 – Données techniques du carton Transformerboard TIV d'épaisseur 3 mm, séché puis imprégné d'huile, à 20°C. On se reportera au lexique pour la définition de « sens machine » et « sens travers ».

2.3.3 Propriétés diélectriques

Les huiles paraffinique et naphénique ont une constante diélectrique de 2,2. La cellulose pure a une constante diélectrique d'environ 5,1. Grâce à leur structure fibreuse,

les cartons de transformateurs sont poreux. L'huile peut remplir un certain nombre de pores, et le matériau diélectrique résultant du couplage huile/carton possède une constante diélectrique qui va dépendre de la densité du carton employé. Par exemple, pour le carton de haute densité Weidmann TIV ($1,18 \text{ g/cm}^3$) imprégné d'huile, la valeur de la constante est de 4,35 (Moser 1979). Elle peut descendre à 3,6 pour des cartons de plus faible densité ($0,8 \text{ g/cm}^3$).

Les caractéristiques diélectriques du carton Transformerboard TIV imprégné d'huile minérale sont regroupées dans la tableau 2.7.

Propriétés	Valeurs
Permittivité relative (T=20°C)	4.35
Rigidité diélectrique à 50 Hz (kV/mm)	95
Facteur de dissipation diélectrique (T=90°C)	$\leq 6.10^{-3}$
Résistivité (T=20°C)	10^{16}

TAB. 2.7 – Données diélectriques du carton Transformerboard TIV d'épaisseur 3 mm imprégné d'huile minérale (documentation technique Weidmann).

2.3.4 Vieillessement du couple huile-carton

La vie d'un transformateur dépend essentiellement de celle de son isolation solide. Les transformateurs haute tension sont en général surveillés par des prélèvements d'huile à intervalles réguliers (semi-annuels) pour une analyse des gaz dissous (DGA) contenus dans l'huile (hydrogène, acétylène, méthane, éthane...). La plupart de ces gaz sont produits par l'huile et rendent peu compte de l'état de l'isolation solide. L'objectif de nombreuses recherches passées et présentes est de trouver des paramètres mesurables dans l'huile permettant de connaître l'état des papiers et des cartons. Un des composés issus de la dégradation du matériau lignocellulosique est le 2-furaldéhyde (ou furfural). Il peut être dosé dans l'huile par chromatographie (HPLC).

Un des paramètres importants du matériau isolant est son degré de polymérisation (DP) qui indique le nombre d'unités monomères par chaîne de cellulose. Plus le matériau est vieux, plus le DP est faible, ceci étant dû à la dégradation progressive des polysaccharides soumis à différentes réactions (hydrolyse, oxydation, pyrolyse...). Plusieurs auteurs ont tenté de corréliser le DP aux taux de furanes (furfurales et dérivés) dosés dans l'huile (Emsley *et al.* 2000b ; Griffin *et al.* 1994), mais les résultats sont à interpréter avec prudence. En effet, nous allons voir que les traceurs furaniques sont essentiellement caractéristiques de la dégradation des hémicelluloses et non de la cellulose.

Plusieurs auteurs rapportent des essais de vieillissement en température effectués en laboratoires (Shroff et Stannett 1985 ; Moser et Dahinden 1987 ; Emsley *et al.* 2000c ; Lundgaard *et al.* 2004). Les paramètres à considérer sont :

- la température ;
- l'oxygène ;

– l'eau.

La température est l'un des facteurs les plus influents dans le vieillissement du couple huile-matériaux cellulosique (Montsinger 1930 ; Fabre et Pichon 1960). D'autres facteurs peuvent avoir un rôle dans des proportions moins importantes :

- l'acidité ;
- le champ électrique ;
- les contraintes de pression statique et dynamique.

a) Processus de dégradation de l'huile

Action de l'oxygène

L'oxygène est un paramètre qui affecte principalement l'huile. Le processus d'oxydation des molécules d'huile et ses conséquences ont été présentés précédemment.

Vieillessement thermique de l'huile

Le laboratoire de recherche de la société Weidmann à Rapperswil (Suisse) a étudié en détail le vieillissement de l'huile sous contrainte thermique dans des récipients ouverts et fermés, à des températures de 90°C, 105°C, 120°C et 135°C (Moser et Dahinden 1987). Pendant le vieillissement de l'huile, les produits les plus abondamment formés sont de l'eau, des acides, du monoxyde et du dioxyde de carbone et des boues.

La formation d'eau, de composés acides, et l'assombrissement de la couleur de l'huile sont le résultat de la dissociation d'impuretés qui sont présentes même dans de l'huile très pure. L'étude du facteur de perte diélectrique ($\tan \delta$) et de la résistivité volumique (ρ) de l'huile en fonction du temps montre que ces paramètres sont aussi influencés par le vieillissement en température. Les pertes des propriétés isolantes de l'huile s'accompagnent de la formation d'une grande quantité d'ions. Ils sont issus de la dissociation d'impuretés mais aussi des produits de décomposition qui sont formés lors de la dégradation thermocinétique des molécules d'huile et lors des réactions avec l'oxygène en présence de catalyseurs comme le cuivre ou l'acier.

b) Processus de dégradation du matériau lignocellulosique

Nous avons vu que les matériaux lignocellulosiques utilisés dans les transformateurs (papiers de guippage, cartons) sont fabriqués à partir de pâte kraft de résineux non blanchie. Ils contiennent de la cellulose en majorité, des hémicelluloses et de la lignine. Les propriétés mécaniques de ces matériaux reposent essentiellement sur l'état de la cellulose. Lorsque les liaisons entre les unités des chaînes de cellulose sont rompues, la valeur du DP diminue et la résistance mécanique de la cellulose décroît. Le DP_v (degré de polymérisation moyen viscosimétrique mesuré dans la curpiéthylènediamine) d'un matériaux cellulosique neuf est compris entre 1200 et 1600. La mesure de la limite élastique à la traction d'un papier diélectrique a été corrélée par Shroff et Stannett (1985). Lorsque le DP_v atteint 250, le papier présente une perte totale des propriétés mécaniques. Le vieillissement du

matériau lignocellulosique est essentiellement un processus de dépolymérisation, engendré par des réactions d'hydrolyse acide, d'oxydation et de pyrolyse. La présence de cuivre et des produits d'oxydation de l'huile a une influence difficilement appréciable sur le phénomène. Les parties amorphes de la cellulose sont plus facilement rompues que les parties cristallines ; de même les hémicelluloses sont propices aux attaques chimiques. Pour retarder le vieillissement, des procédés permettent d'améliorer la tenue thermique du papier (thermally upgraded papers). L'un d'eux consiste à greffer des substituants comme des groupes cyanoethyl éther sur les groupes OH des polysaccharides.

Action de l'eau en milieu acide

Lorsqu'un matériau lignocellulosique est placé dans un environnement acide, l'hydrolyse acide de la liaison glycosidique des polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) et la coupure de la liaison éther α - et β -aryl de la lignine ont lieu. Ces réactions d'hydrolyse sont souvent accompagnées de transformations chimiques supplémentaires, comme des réactions de déshydratation, de dégradation, de condensation.

Les polysaccharides La dégradation des polysaccharides dépend de leur structure physique, de la conformation des sucres qui les composent, et de la nature du milieu acide. L'hydrolyse acide des polysaccharides, et particulièrement de la cellulose est le sujet de nombreuses études (Painter 1973 ; Nevell et Zeronian 1985 ; Hon et Shiraishi 2001). L'hydrolyse acide est catalysée spécifiquement par les acides et est unimoléculaire. Cela veut dire que cette réaction est catalysée exclusivement par des ions hydronium provenant des acides dissociés. Les acides carboxyliques non dissociés ne dépolymérisent pas la cellulose. C'est donc la concentration en H_3O^+ qui va être importante, et non la concentration en acides totaux (donnée par l'indice de neutralisation). L'eau, qui permet la dissociation des acides carboxyliques, va donc avoir un rôle important dans le processus de vieillissement de la cellulose. Lorsque une liaison inter-unités des polysaccharides est hydrolysée par un acide, une molécule d'eau est consommée. Cette réaction est représentée sur la figure 2.14.

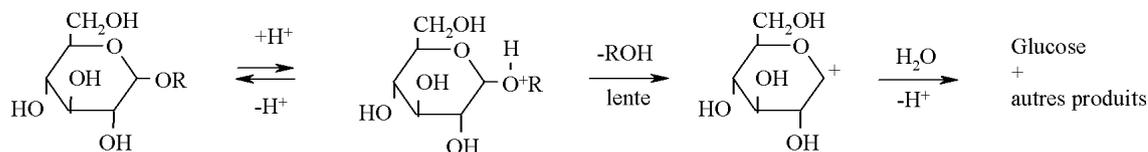


FIG. 2.14 – Hydrolyse acide d'une liaison glycosidique.

Et lorsque l'activité de l'eau est très faible, et que la température est élevée ($\geq 100^\circ C$), l'hydrolyse acide des liaisons internes est suivie rapidement par une série de déshydratations catalysées par les acides, aboutissant à la production de produits furaniques et phénoliques. La formation des composés furaniques est présentée sur la figure 2.15. Les pentoses (sucres en C5), et majoritairement le xylose, forment du 2-furaldéhyde

(ou furfural). Les hexoses (sucres en C6) sont plus stables que les pentoses, et leur produit de dégradation est le 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde (HMF). On peut remarquer que la réaction de déshydratation des sucres produit trois molécules d'eau. Le 2-furaldéhyde et le 5 HMF peuvent être dégradés en composés acides comme le montre la figure 2.16. Ces acides produits vont augmenter l'acidité du milieu et accélérer la part du vieillissement qui est dû aux réactions d'hydrolyse acide et de déshydratation catalysée par les acides. Aux températures élevées, l'acide formique se dissocie en eau et en monoxyde de carbone. L'acide lévulinique polymérise rapidement et forme un polymère acide marron foncé (appelé «caramel»). Ce polymère, associé aux fibrilles ou autres résidus solides du matériau cellulosique, constitue une partie des boues qui s'accumulent dans les huiles usagées des transformateurs (Lundgaard *et al.* 2004).

Certains composés phénoliques formés par la déshydratation et la condensation des sucres sont donnés figure 2.17. Vu leur structure moléculaire, ces composés sont certainement des inhibiteurs d'oxydation de l'huile.

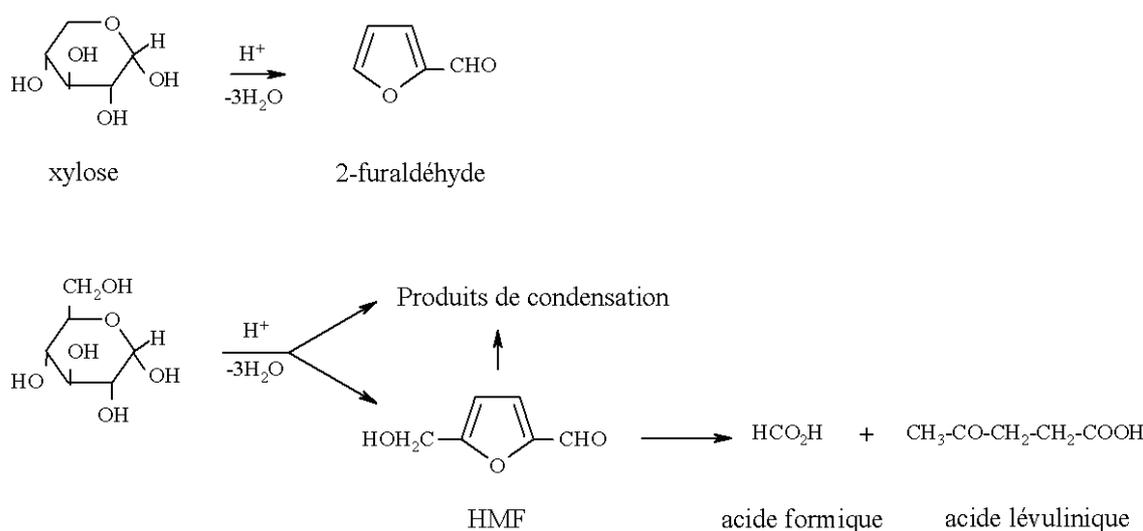


FIG. 2.15 – Formation par catalyse acide du 2-furaldéhyde, du 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde et de l'acide lévulinique à partir de monosaccharides.

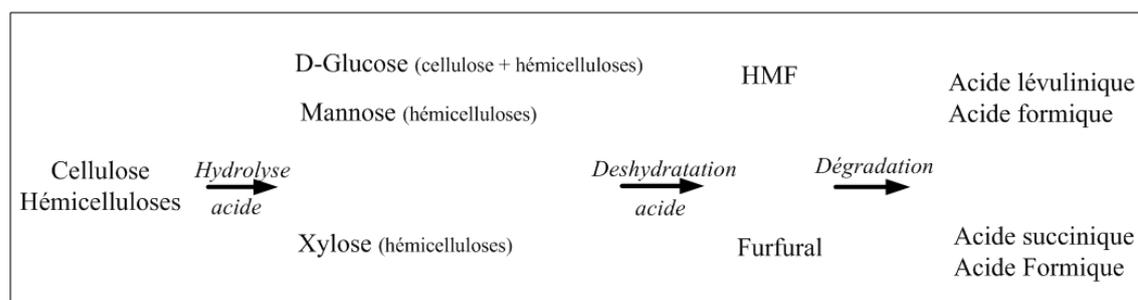


FIG. 2.16 – Produits de dégradation de la cellulose.

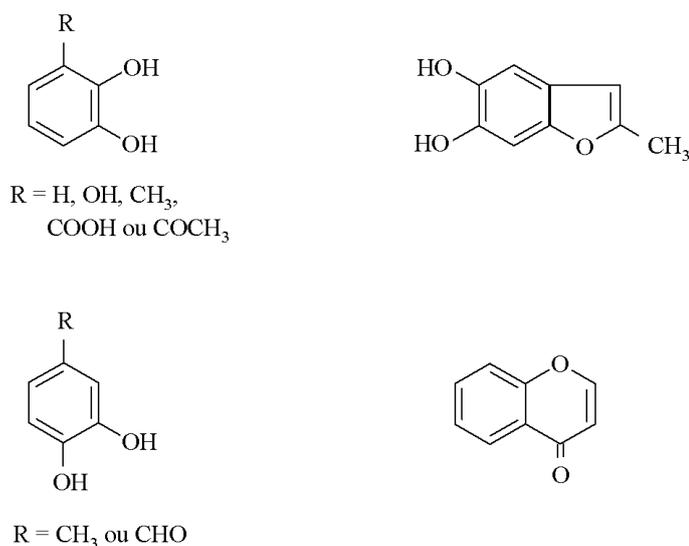


FIG. 2.17 – Composés phénoliques typiques produits par déshydratation et condensation des sucres.

A l'issue des réactions d'hydrolyse acide et de déshydratation, il y a une production nette de 2 molécules d'eau par unité. Le vieillissement du matériau lignocellulosique entraîne donc une augmentation de la teneur en eau du système.

La dégradation de la cellulose est caractérisée par deux phases distinctes : une réaction initiale rapide, suivie par un processus lent. Cette dégradation peut être suivie par la mesure de la perte de poids de la cellulose, ou par mesure du DP. La phase initiale rapide qui présente une forte réduction du DP a été attribuée à la dégradation des régions accessibles de la cellulose. La dégradation lente est caractérisée par une faible variation du DP, surtout lorsque la valeur palier a été atteinte. Cette valeur palier ne semble pas dépendre des conditions hydrolytiques mais des caractéristiques de la structure de la cellulose (Nelson et Tripp 1953). Par exemple, la cellulose du bois est hydrolysée deux fois plus vite que celle du coton.

La lignine Les réactions de dégradation acide de la lignine ont lieu au niveau des liaisons éther α - et β -aryl. Les réactions ne seront pas détaillées ici, mais l'on pourra se reporter au manuel de Hon et Shiraishi (2001).

Action de l'oxygène

L'oxygène réagit de manière non sélective avec les fonctions alcool du motif anhydroglucose (Nevell et Zeronian 1985). Ces oxydations peuvent provoquer une ouverture du cycle pyranique ou une coupure des liaisons glycosidiques. Des fonctions carbonyle et carboxyle sont alors formées (Shafizadeh et Bradbury 1979). Les mécanismes d'oxydation de la cellulose font intervenir des radicaux hydroxyle (OH^\bullet) et peroxyde (ROO^\bullet). Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) provient de réactions entre la matière organique et l'oxygène cata-

lysées par des métaux de transition (Cu^{2+}/Cu^{+} ; Fe^{3+}/Fe^{2+}). La figure 2.18 donne les étapes de la réduction de l'oxygène.

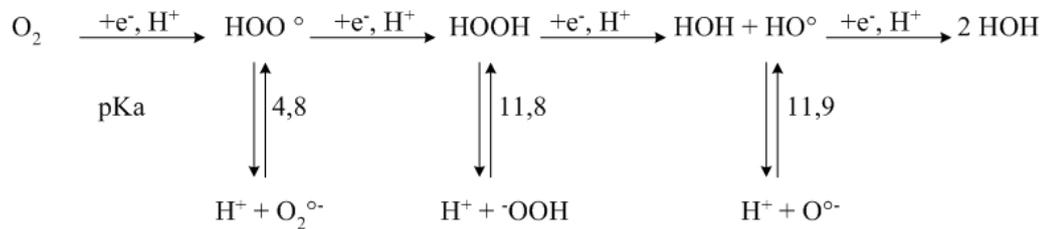


FIG. 2.18 – Réduction de l'oxygène conduisant à la génération de peroxyde d'hydrogène.

Si la cellulose est complètement oxydée, il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone. Il y a cependant un certain nombre de produits intermédiaires dans le processus d'oxydation. Trois de ces composés sont également générés lors des réactions d'hydrolyse et de deshydratation de la cellulose et des hémicelluloses décrites dans le paragraphe précédent. Ce sont le 2-furfuraldéhyde, le 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde et le monoxyde de carbone. Les autres composés produits exclusivement par oxydation sont le 5-méthyl-2-furaldéhyde, le 2-acétylfurane et le 2-hydroxyméthylfurane (alcool furfurylique).

c) Vieillessement en température du complexe huile-carton

Les processus de vieillissement ayant lieu dans le complexe huile-carton sous contrainte thermique sont dus à des réactions chimiques dans le complexe diélectrique. Lors de la dégradation de la cellulose par pyrolyse, des processus de clivage sont initiés et cela entraîne la formation de composés tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone, de l'eau, de l'hydrogène et du méthane en moindre proportion. Ces molécules peuvent se retrouver dans l'huile et former des boues, des composés acides, des gaz dissous, etc. On pourra se reporter à l'étude complète sur le vieillissement du couple huile-carton réalisée par Vergne (1992).

Les tests de vieillissement du complexe huile-carton présentés par Moser et Dahinden (1987) dans Transformerboard II ont été effectués avec du carton T IV ($1,18 \text{ g/cm}^3$) et T III ($0,84 \text{ g/cm}^3$) et de l'huile minérale. Les vieillissements ont été effectués à 90, 105, 120 et 135°C pendant 600 jours, et les caractéristiques mécaniques et diélectriques les plus importantes des isolants ont été suivies. Nous résumerons ici les principaux résultats obtenus.

Le **degré de polymérisation** diminue faiblement à 90°C (perte de 300 points sur 600 jours) et fortement à 135°C (variation de 1600 à 200 en 300 jours). Les deux cartons TIII et TIV sont fabriqués à partir de la même pâte, mais les procédés de fabrication diffèrent. Le TIV est extrêmement comprimé par pressage à chaud, alors que le TIII est moins comprimé. La diminution du DP en fonction du temps de vieillissement est quasiment la même pour les deux cartons, et ce pour chaque température. Le procédé de production

des cartons n'a donc pas d'influence sur leur vieillissement, au niveau de la longueur des chaînes de cellulose.

Le **facteur de perte diélectrique** et la **résistivité volumique** ont été également mesurés durant ces tests de vieillissement. La résistivité du complexe huile-carton n'est pas une caractéristique de la structure moléculaire de l'huile ou de la cellulose. Elle est due aux composés ioniques. Des ions sont présents dans l'huile et dans les cartons, avant même tout vieillissement. Ils sont issus des procédés de production. D'autres composés ioniques sont produits au cours de la dégradation de l'huile et de la cellulose. La concentration en ions augmente donc au cours du vieillissement. Les cartons imprégnés d'huile ayant été vieillis voient leur résistivité et leur facteur de perte se modifier. La résistivité volumique diminue de façon importante avec la température imposée pendant le vieillissement. De plus, le facteur de perte augmente au cours du vieillissement, assez peu pour des températures de 90 et 105 °C, beaucoup plus pour une température de 120 ou 135 °C. Par exemple, au bout de 200 jours de vieillissement, le facteur de perte du carton vieilli à 90°C n'a pas évolué par rapport à sa valeur initiale (environ $5 \cdot 10^{-3}$), alors que le carton vieilli à 135°C présente un facteur de perte de 0,2. Ces mesures ont été faites à une température de 90°C et une fréquence de 50Hz. Il a été remarqué également que dans le cas de l'huile vieillie avec le carton, l'augmentation du facteur de perte et la diminution de la résistivité sont faibles par rapport aux valeurs obtenues lors du vieillissement de l'huile seule. Cela s'explique par le fait que le carton adsorbe les particules dissociées de l'huile et ainsi, diminue le nombre de porteurs de charges responsables de la diminution de la résistivité de l'huile et de l'augmentation de $\tan \delta$.

En ce qui concerne la **constante diélectrique**, elle reste stable au cours d'une contrainte thermique inférieure à 120 °C pendant 600 jours. Par contre, elle augmente si la température de vieillissement est supérieure ou égale à 135 °C (cf. tableau 2.8).

	T IV imprégné	T III imprégné
$\leq 120^\circ C$	$\epsilon = 4,35$ (inchangée)	$\epsilon = 3,15$ (inchangée)
$\geq 135^\circ C$	$\epsilon = 5,3$	$\epsilon = 3,75$

TAB. 2.8 – Valeurs de la constante diélectrique des cartons imprégnés T IV et T III après vieillissement.

La **rigidité diélectrique** (ou la tension de claquage) du matériau imprégné d'huile a été mesurée pour les deux cartons (électrodes sphériques distante de 25mm). La valeur de la rigidité n'est pas modifiée par le vieillissement thermique. Même les échantillons vieillis dans les conditions extrêmes ne montrent pas de diminution de la rigidité diélectrique, y compris lorsque les caractéristiques mécaniques ont atteint leur minimum.

L'évolution de la **teneur en eau** dans le carton imprégné et dans l'huile dépend fortement de la température imposée au cours du vieillissement. Les variations d'humidité ont été suivies à la fois dans le carton imprégné et dans l'huile en équilibre avec le carton. Quelques résultats sont présentés dans le tableau 2.9.

	Conditions du vieillissement	Humidité initiale	Humidité finale
Carton	600 jours - 90°C	0,2 %	0,3 %
	200 jours - 135°C	0,2 %	0,7 %
Huile	600 jours - 90°C	$\approx 2ppm$	20 ppm
	200 jours - 135°C	$\approx 2ppm$	140 ppm

TAB. 2.9 – Variation de l’humidité des cartons imprégnés T IV et de l’huile vieillie avec ces cartons. Influence de la température.

d) Méthodes de diagnostic du couple huile-matériau cellulosique

Différentes techniques d’analyse ont été utilisées pour étudier la dégradation de la cellulose. Emsley et Stevens (1994), entre autres, donnent une revue des indicateurs chimiques issus de la dégradation de la cellulose et leur dosage. La méthode la plus connue pour décrire l’état isolant est la mesure du degré de polymérisation de la cellulose par méthode viscosimétrique. D’autres techniques ont été expérimentées, comme par exemple la chromatographie d’exclusion stérique (Emsley *et al.* 2000a), la RMN du proton et du carbone 13 (Ali *et al.* 1996). Ces méthodes demandent un prélèvement d’isolant et ne sont donc pas applicables dans le cas de transformateurs en service.

L’huile, contrairement à l’isolant solide, peut être analysée au cours du fonctionnement du transformateur. L’analyse des gaz dissous de l’huile permet d’avoir des renseignements sur l’état de l’huile (norme CEI 60599). Les teneurs en dérivés furaniques (norme NF EN 61198) et autres composés organiques (sucres, acides...) mesurés par HPLC, permettent d’avoir des renseignements sur l’état de vieillissement du carton et du papier de guipage (Lundgaard *et al.* 2004) (Pahlavanpour et Eklund 2003) (Varl et Koncan-Gradnik 2005). Certains auteurs présentent des corrélations entre le taux de 2-furaldéhyde dosé dans l’huile et le DP du matériau cellulosique. Or, nous avons vu que le 2-furaldéhyde provient majoritairement de la déshydratation des sucres composant les hémicelluloses. La dégradation des hémicelluloses n’est pas prise en compte dans la mesure du DP. Ce traceur ne peut donc pas rendre compte de façon précise de l’évolution du DP de la cellulose.

Le tableau 2.10 donne des gammes de valeurs typiques observées dans les transformateurs de puissance de plus de 4 réseaux électriques (transformateurs dont le volume d’huile est supérieur à 5000 L). Ces valeurs reflètent plus de 20 000 analyses de gaz dissous.

Gaz	<i>$\mu\text{l/l/année}$</i>
Hydrogène (H_2)	35-132
Monoxyde de carbone (CO)	260-1060
Dioxyde de carbone (CO_2)	1700-10000
Méthane (CH_4)	10-120
Ethane (C_2H_6)	5-90
Ethylène (C_2H_4)	32-146

TAB. 2.10 – Gammes de valeurs typiques de concentration observées dans des transformateurs de puissance (Norme-CEI-60599 2006).

Chapitre 3

Phénomène d'électrisation par écoulement dans les transformateurs de puissance

Le phénomène d'Électrisation Statique est connu depuis l'antiquité. La méthode d'électrisation la plus simple, déjà connue par Thalès de Milet six cents ans avant J.-C., consistait à mettre en contact (éventuellement à frotter) deux corps isolants de nature différente : de l'ambre avec de la laine, par exemple. Lorsqu'on les sépare, un des deux corps gagne des électrons - il se charge négativement ; l'autre en perd - il se charge positivement. Depuis la fin du XIXème siècle, le phénomène d'électrisation statique a été observé lors de l'écoulement de liquides isolants dans des conduites. Ce phénomène d'électrisation statique peut également être appelé «électrisation par écoulement». Le phénomène a tout d'abord été remarqué dans l'industrie pétrolière. Des explosions se produisirent après remplissage d'avions ou de bateaux restés en potentiel flottant (Klinkenberg et Van Der Minne 1958). Les solutions adoptées ont été de rendre les hydrocarbures plus conducteurs et de mettre à la terre les canalisations et les réservoirs. C'est à partir des années 70 que le phénomène d'électrisation par écoulement a été suspecté être la cause d'avaries de transformateurs. Malgré de nombreuses études, ce problème reste à l'heure actuelle encore mal compris et mal maîtrisé. Les explosions et les incendies engendrés par des phénomènes électrostatiques (accumulation de charges et décharges) touchent également de nombreux procédés industriels (silos, transports de produits chimiques inflammables...). De ce fait, de nombreux produits et procédés doivent être testés vis à vis du risque électrostatique (Von Pidoll 2004 ; Glor 2005).

3.1 Description des aspects électriques en chimie de surface

Lorsqu'un liquide est en contact avec une paroi solide, le complexe liquide-solide initialement neutre se polarise sous l'effet d'un phénomène physico-chimique à l'interface. Dans le cas d'une surface de silice contenant des groupements silanol SiOH, des protons

H^+ peuvent être libérés, laissant des SiO^- sur la surface. Cette dissociation dépend des espèces présentes dans la solution qui est en contact avec le matériau, de son pH, etc.

3.1.1 La double couche électrique

D'importants phénomènes électriques sont liés à la nature de la distribution des ions en solution en présence d'un champ électrique. Considérons une surface plane chargée positivement et uniformément en contact avec une solution contenant des ions positifs et négatifs. Le potentiel électrique à la surface est ψ_0 . Il diminue lorsque l'on s'éloigne de la surface. En tout point, le potentiel ψ définit une énergie potentielle $ze\psi$ de l'ion dans le champ électrique, où z est la valence de l'ion et e la charge de l'électron. La probabilité de trouver un ion en un point particulier sera proportionnelle au facteur de Boltzmann $e^{-ze\psi/kT}$. Dans le cas d'un électrolyte constitué de deux sortes d'ions de charge égale et de signe opposé ($+z$ et $-z$), on peut écrire :

$$n^- = n_0 e^{ze\psi/kT} \quad (3.1)$$

$$n^+ = n_0 e^{-ze\psi/kT} \quad (3.2)$$

Les charges positives sont repoussées par la surface tandis que les charges négatives y sont attirées. Le système total est électriquement neutre, donc loin de l'interface, on a :

$$n^- = n^+ \quad (3.3)$$

Cependant, près de l'interface, il va y avoir un excès d'ions négatifs. De ce fait, une charge nette existe. La charge nette totale de la solution est équilibrée par la charge nette de la surface, égale en valeur absolue et de signe contraire. Enfin, il faut noter que le potentiel local est affecté par la densité locale de charge. La relation entre les deux paramètres est donnée dans l'équation 3.4.

$$\rho = ze(n^+ - n^-) = -2n_0 z e \sinh \frac{ze\psi}{kT} \quad (3.4)$$

L'intégrale de ρ jusqu'à l'infini donne l'excès de charge totale dans la solution, par unité d'aire, et est égale en amplitude mais de signe contraire à la densité de charge surfacique :

$$\rho_S = - \int \rho dx \quad (3.5)$$

La situation est celle d'une double couche de charge, l'une localisée à la surface de la plaque, l'autre développée dans une région diffuse s'étendant dans la solution. Un autre théorème, donné par l'équation de Poisson, relie la divergence du gradient de potentiel électrique en un point à la densité de charge à ce point donné :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (3.6)$$

Avec, ∇^2 l'opérateur de Laplace, et ϵ la constante diélectrique du milieu. Plusieurs formes de solutions aux équations 3.4 et 3.6 ont été étudiées par Gouy (1910, 1917), Chapman (1913) et Debye et Hückel (1923). Le modèle de Gouy-Chapman fait intervenir une couche diffuse possédant des propriétés différentes de celles de la solution électrolytique. Au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), les propriétés de la couche diffuse deviennent égales aux propriétés de la solution (potentiel nul, concentration en ions identique). La principale hypothèse qui est faite dans ce modèle est d'assimiler les ions à des points chargés. Cette hypothèse n'est pas satisfaisante, surtout lorsque l'on se rapproche de la surface chargée. Il a donc été indispensable de définir un modèle tenant compte du diamètre fini des ions.

Ce modèle a été développé par Stern (1924) en 1924. Cet auteur a proposé de diviser la région proche de la surface en deux parties. La première est constituée d'ions adsorbés à la surface et formant une couche compacte qui s'étend de la surface du solide (plan interne d'Helmholtz) jusqu'au centre des ions adsorbés (plan externe d'Helmholtz). La deuxième est constituée de la couche diffuse de Gouy Chapman. Celle-ci commence à partir du plan externe d'Helmholtz (OHP) appelé également «plan d'approche maximum». La couche diffuse s'étend jusqu'au sein du liquide. Ce modèle est représenté sur la figure 3.1.

3.1.2 Phénomène d'électrisation par écoulement

Lorsqu'un liquide est en contact avec un solide (chargé ou non chargé), le complexe liquide-solide se polarise. Le système peut être considéré en équilibre quand il n'y a plus de transfert de charge à l'interface (courant de paroi nul) : la réaction chimique est arrêtée ou bien stationnaire, compensée par d'éventuelles fuites vers la terre via l'interface. La mise en mouvement du liquide perturbe cet état d'équilibre dynamique. Le processus physico-chimique à l'interface génère un nouveau transfert de charge compensant le transport convectif de la couche diffuse, ce courant générateur est par ailleurs égal aux courants créés par la fuite et l'accumulation transitoire des charges à la paroi, la couche compacte restant solidaire de la paroi (Touchard 1978). La plupart des travaux sur le sujet (Abedian 1979 ; Walmsley 1981) ont concerné des fluides diélectriques s'écoulant dans des canalisations métalliques dont le comportement est fort différent de celui d'une paroi poreuse et non conductrice telle que le carton. Le courant d'écoulement, appelé en anglais «streaming current», est dû à la convection des charges provenant de la couche diffuse à l'intérieur du liquide. Il dépend des propriétés de la double couche : épaisseur de la couche diffuse, densité de charge d'espace à la paroi, et temps de développement de la double couche. L'épaisseur de la couche diffuse est en général assimilée à la longueur de Debye et peut s'exprimer comme suit (Touchard et Dumargue 1975) :

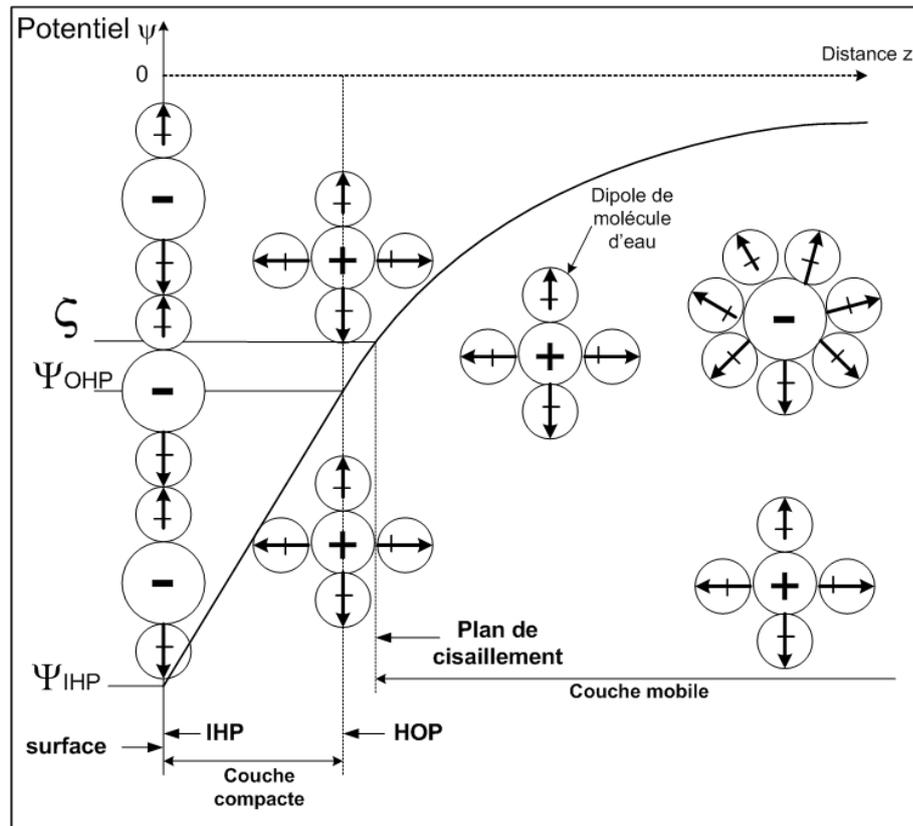


FIG. 3.1 – Représentation schématique de la double couche à l'interface entre un liquide et un solide. Cas où le solide porte des charges négatives.

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{\epsilon D}{\sigma}} \quad (3.7)$$

avec σ la conductivité électrique du liquide, ϵ la constante diélectrique et D un coefficient moyen de diffusion.

3.2 Électrisation par écoulement dans les transformateurs de puissance

Dans le cas des cartons et papiers isolants pour transformateur imprégnés d'huile minérale, il a été observé dans la plupart des cas que le carton se charge négativement et l'huile positivement. Déterminer la nature et la provenance des porteurs de charge a été le principal axe de recherche adopté dans ces travaux.

3.2.1 Description du phénomène

L'huile du transformateur arrive quasiment neutre en bas de cuve et se charge progressivement positivement au fur et à mesure de son passage dans les veines de refroidissement

en carton jusqu'au plenum supérieur, zone où le temps de résidence important permet la relaxation des charges via la cuve vers la terre (cf. figure 3.2). Au contact de l'huile en mouvement, les cartons se chargent progressivement négativement. Les charges accumulées dans des cartons très isolés peuvent conduire à des potentiels élevés et initier des décharges rampantes (Crofts 1988).

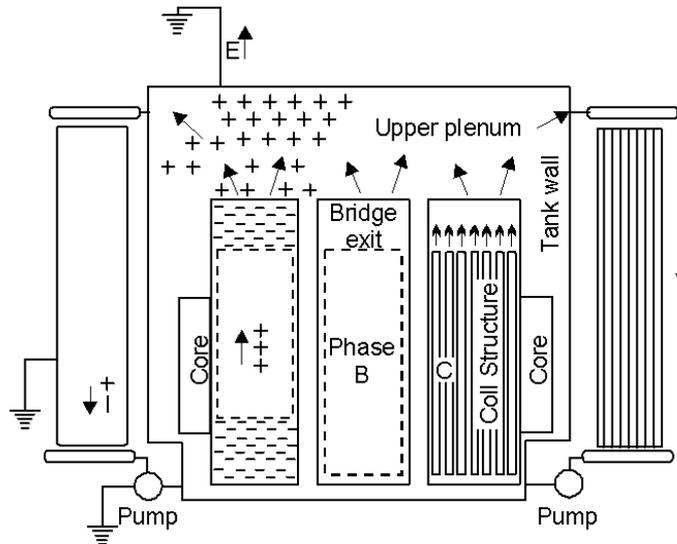


FIG. 3.2 – Processus d'électrification par écoulement dans un transformateur haute tension.

Les arborescences constatées sur les appareils avariés correspondent aux zones de charges à fort champ, à impédance de fuite importante (partie très isolée à potentiel flottant) et où l'écoulement est fortement perturbé par les chicanes de distribution des flux d'huile. Les arborescences électriques sont des structures filamenteuses ramifiées constituées de microcanaux creux susceptibles de se propager sur des distances de plusieurs millimètres en volume et en sub-surface d'isolant. Le diamètre interne des filaments peut varier du micron à quelques centaines de microns en fonction de la nature des isolants et des conditions de développement de l'arborescence. Les arborescences constituent une dégradation permanente des matériaux et sont étroitement associées au claquage (cf. figure 3.3).

Les deux types de transformateurs (cuirassé et colonne) ont été victimes de phénomènes d'électrification par écoulement. La figure 3.4 montre une pièce en carton provenant d'un transformateur colonne. Ce carton a été détérioré par une succession d'activité électrique due à un jet d'huile impactant. De plus, dans le cas des transformateurs cuirassés, il a été constaté que la partie inférieure des cartons entre galettes (cf. figure 3.5) est la zone principalement affectée par les décharges rampantes. On peut en effet supposer que les charges accumulées dans cette zone conduisent, sous l'effet de la montée du potentiel, à des décharges partielles en direction du circuit magnétique référencé à la terre. Par contre, les parties internes aux bobinages, présentant une impédance de fuite plus faible via les cales et les conducteurs, sont quasiment épargnées par ce phénomène.

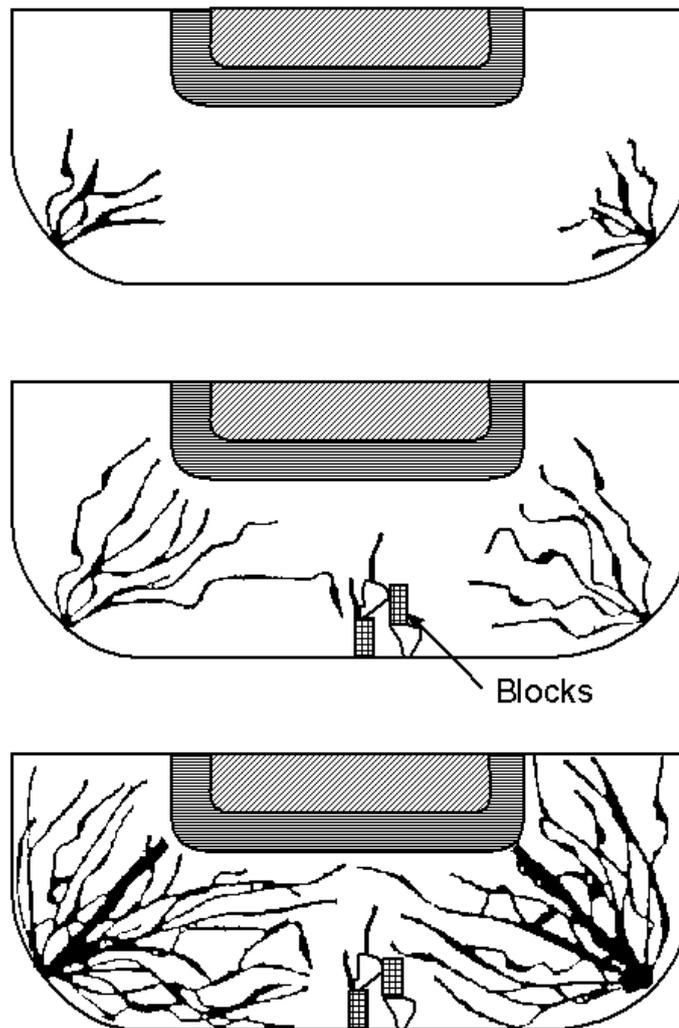


FIG. 3.3 – Développement des arborescences en partie inférieure des bobinages

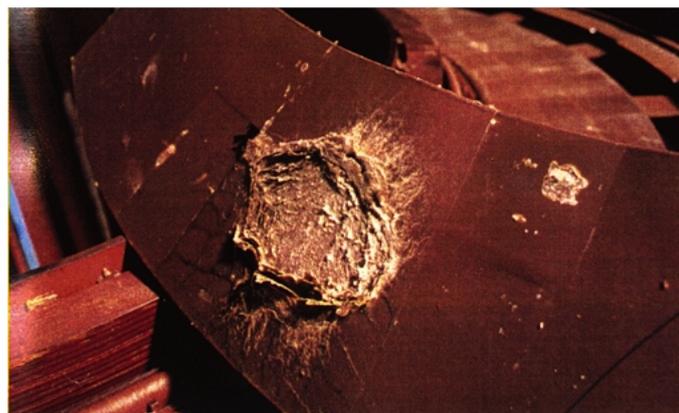


FIG. 3.4 – Détérioration d'un carton due à des décharges partielles dans un transformateur colonne

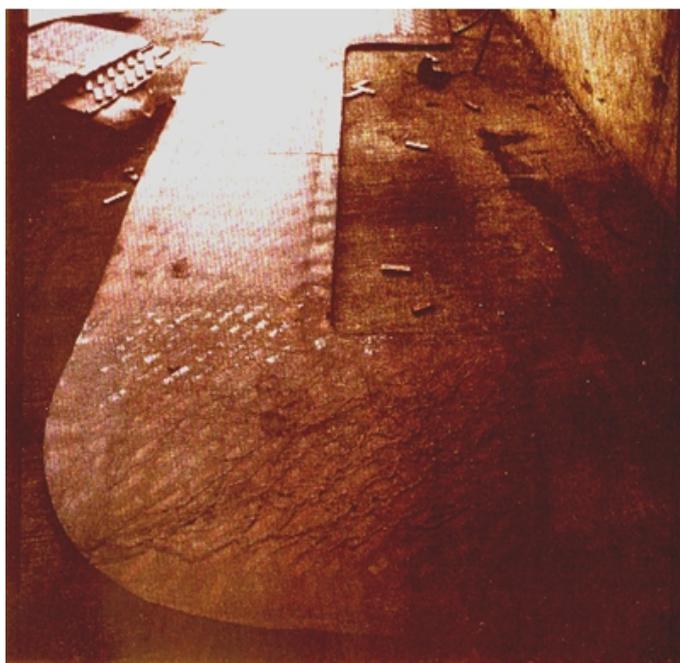


FIG. 3.5 – Galette présentant des arborescences en partie inférieure

3.2.2 Paramètres influents sur le phénomène d'électrisation par écoulement

Les différentes études menées dans les pays touchés par le phénomène ont permis de déterminer les différents facteurs ayant une influence sur l'électrisation par écoulement dans les transformateurs de puissance (Crofts 1988).

La vitesse d'écoulement de l'huile

Des études menées au Japon ont montré que la tendance à la charge («charging tendency») augmente lorsque le débit d'huile augmente (Okubo 1979). D'autres montrent que les conditions d'écoulement (régime laminaire ou turbulent) ont aussi un fort impact sur le courant d'écoulement («streaming current») (Higaki *et al.* 1979 ; Tanaka *et al.* 1985). Les études effectuées au LEA montrent également que la charge accumulée dans le carton augmente quand la vitesse d'huile augmente.

La nature de l'huile

Suivant leur nature (paraffinique, naphthénique...) mais aussi suivant différents facteurs (nature du brut, procédés de raffinage, additifs...) la tendance à la charge varie d'une huile à une autre. La viscosité de l'huile a aussi une grande influence. De plus, une huile neuve aura une tendance à la charge très faible par rapport à une huile usagée. Cela s'explique par le fait qu'une huile usagée contient beaucoup plus d'impuretés provenant de la dégradation du matériau cellulosique et de l'huile, qu'elle est plus visqueuse, etc.

La conductivité de l'huile

Dans l'industrie pétrolière, la conductivité du fluide est considérée comme un des paramètres les plus influents sur le phénomène d'électrisation, et le plus facilement contrôlable pour en atténuer les effets (Klinkenberg et Van Der Minne 1958). Il a été remarqué que le courant d'écoulement augmente avec la conductivité dans un premier temps, puis passe par un maximum et diminue (Nelson et Lee 1990). Cette tendance s'explique par le fait que le courant d'écoulement est une fonction de la densité volumique de charge à la paroi et de la vitesse de convection de ces charges.

On rappelle que l'épaisseur de la couche diffuse est :

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{\epsilon D}{\sigma}} \quad (3.8)$$

Pour un profil de vitesse donné (régime laminaire), si la conductivité σ est très grande, l'épaisseur de la couche diffuse est petite, les charges sont concentrées à la paroi, là où la vitesse est faible. La densité volumique de charge à la paroi est grande, mais leur vitesse de convection est petite, ce qui donne un courant d'écoulement petit. Si la conductivité est très faible, l'épaisseur de la couche diffuse est grande. Les charges, peu nombreuses, sont soumises à des vitesses élevées. La vitesse est grande mais la densité volumique de charge est faible, donc le courant est faible. Entre ces deux extrêmes, il existe une conductivité critique pour laquelle le courant est maximal.

L'humidité

Des études ont été effectuées pour mesurer l'impact de l'humidité sur le phénomène d'électrisation mais celui-ci reste encore mal connu. Il a été cependant rapporté par Oommen (1988) que la tendance à la charge de l'huile augmente quand le taux d'humidité de l'huile diminue. Il remarqua également que des variations du taux d'humidité du papier-filtre ou de l'humidité atmosphérique n'engendrent pas d'effet sur la tendance à la charge. Ce dernier point sera approfondi dans la partie expérimentale de cette thèse.

La température de l'huile

La température intervient directement sur la valeur de la viscosité, sur la conductivité électrique et sur le taux d'humidité. Une diminution de la viscosité peut entraîner une transition d'un régime laminaire à un régime turbulent. La relation entre la température et l'humidité dans l'huile et dans le carton est une donnée très importante mais très complexe. Plusieurs études ont proposé des courbes d'équilibre entre l'humidité de l'huile et celle du papier en fonction de la température (Fabre et Pichon 1960 ; Oommen 1983). L'article de Du *et al.* (1999) fait une synthèse des connaissances sur ce sujet. Des travaux proposant des méthodes de mesure de l'humidité dans les isolants des transformateurs ont été effectués au M.I.T. (Von Guggenberg 1993 ; Sheiretov 1994). Ces travaux avaient pour objectif de développer des capteurs pour la mesure en continue de l'humidité dans l'huile et dans les matériaux cellulosiques.

Certaines mesures expérimentales rapportent que le courant d'écoulement global augmente avec la température de l'huile jusqu'à 40 °C avant de décroître après un maximum situé entre 40 et 60 °C (Shimizu *et al.* 1979). Des études récentes effectuées au LEA concernant l'influence de la température sur le courant de génération de charge ne semblent pas confirmer cette tendance (Edzegue et Mas 2005). Le courant de génération de plusieurs huiles a été mesuré pour différentes températures comprises entre 25 et 70°C. Il apparaît que la génération de charge est une fonction croissante de la température.

Le champ électrique

Il a été observé que les courants d'écoulement dans les transformateurs sont augmentés de manière significative lorsqu'un champ extérieur est appliqué à l'écoulement (Tanaka *et al.* 1985 ; Tamura *et al.* 1980). Il semble probable que cela résulte d'une injection d'ions à l'interface solide-liquide et du changement de distribution de charge qui en résulte. En effet, une espèce initialement neutre d'un point de vue électrique peut se dissocier en des espèces chargées sous l'action d'un champ électrique. Ce phénomène peut concerner :

- l'isolant lui-même : les porteurs de charge résultent de la dissociation de la molécule de l'isolant et d'un transfert de proton et/ou d'électron par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Ces mécanismes sont possibles dans les polymères contenant des ions ou des espèces susceptibles de s'ioniser ;
- des additifs et impuretés qui peuvent se dissocier, éventuellement suite à des réactions électrolytiques. Les charges électriques sont dans ce cas liées à une espèce non engagée dans des liaisons chimiques fortes avec l'isolant lui-même. Ces espèces se déplacent donc par migration à travers la structure par percolation de site en site.

Il faut cependant garder en mémoire que le phénomène d'électrisation par écoulement est apparu dans des transformateurs déconnectés du réseau. La présence du champ électrique extérieur n'est donc pas un paramètre nécessaire pour que le phénomène se produise.

Chapitre 4

Dispositifs de mesure du phénomène d'électrisation par écoulement

4.1 Introduction

Les dispositifs mis au point pour mesurer le phénomène d'électrisation par écoulement ne sont pas très nombreux et peu standardisés. Dans l'industrie, la méthode acoustique reste la plus utilisée pour détecter une activité électrique anormale des transformateurs. D'autres dispositifs sont développés dans les laboratoires de recherche suivant le besoin des études. Deux familles de dispositifs sont cependant assez répandues : les dispositifs de mesure de la tendance à la charge électrostatique (ECT : Electrostatic Charging Tendency) et les boucles d'écoulement d'huile dans un canal de carton pour la mesure de la charge accumulée dans le carton. Le Ministatic Tester, établi par Westinghouse Electric Corporation (Oommen et Petrie 1984), a été élaboré pour mesurer l'ECT des huiles minérales. Par la suite, certains perfectionnements ont été apportés par différents auteurs afin d'améliorer la précision du protocole et de garantir la reproductibilité des mesures (Isaka *et al.* 1999 ; Mas *et al.* 2000). Le test ECT est utilisé majoritairement pour caractériser le risque lié à l'électrisation par écoulement d'une huile. Il permet de comparer entre elles plusieurs huiles (neuves ou usagées) par rapport à leur tendance à générer des charges. D'autres dispositifs ont été élaborés comme par exemple l'électrode cylindrique tournante (Washabaugh et Zahn 1996 ; Kedzia 1989).

4.2 Mesure de la tendance à la charge électrostatique

4.2.1 Le Ministatic Tester (Westinghouse Electric Corporation, 1984)

Le principe de la mesure est de faire circuler un volume d'huile connu à travers un papier-filtre cellulosique maintenu dans un porte-filtre en acier inoxydable. Le débit

préconisé est de 100 mL/min. Le test est réalisé avec le dispositif représenté sur la figure 4.1.

Lors de l'écoulement de l'huile à travers le papier-filtre, des charges électriques sont créées à la fois dans l'huile et dans le papier. Le porte-filtre et le béccher collecteur sont chacun reliés à un micro-ampèremètre. Les charges mesurées au niveau du porte-filtre sont négatives, et celles mesurées dans le béccher sont positives. Cette mesure permet de comparer des huiles entre elles, vis à vis du risque d'électrisation par écoulement. Cela est fait indépendamment du matériau cellulosique du transformateur, le diagnostic portant sur l'huile.

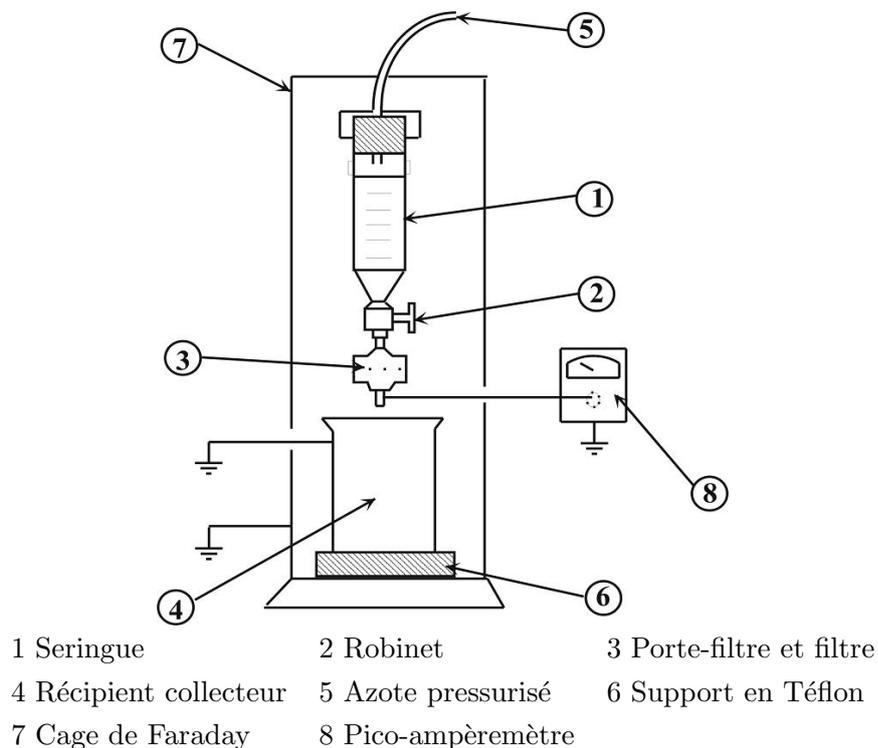
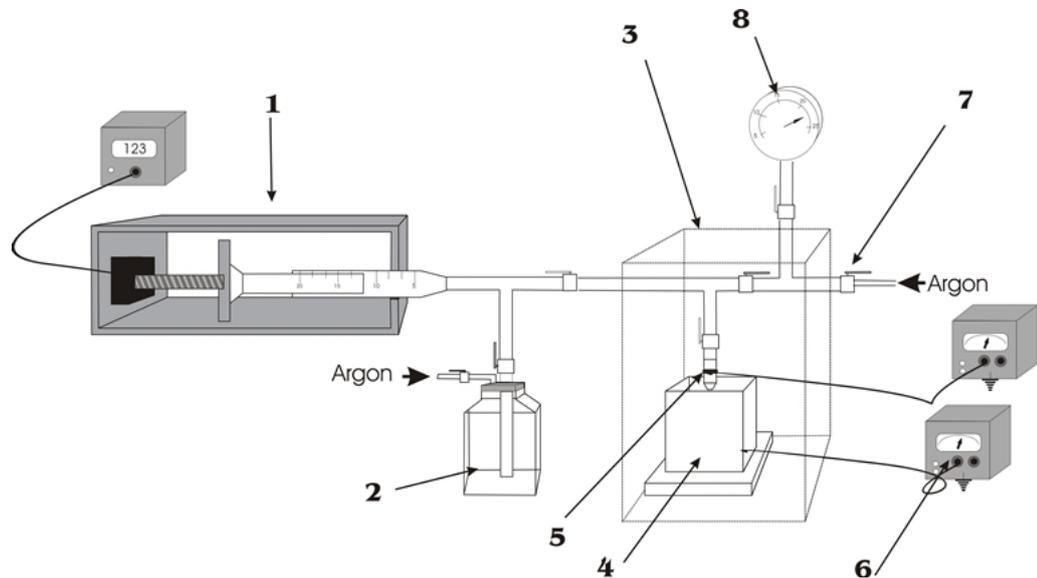


FIG. 4.1 – Le Ministatic Tester.

Le protocole du Ministatic Tester ne tient pas compte d'un certain nombre de facteurs pouvant influencer la mesure d'ECT. Par exemple, l'huile est mise en contact avec l'air avant d'être injectée dans la bouteille, le débit d'injection est contrôlé par la pression d'argon imposée, ce qui ne permet pas d'avoir un débit totalement constant... Des modifications du Ministatic Tester ont été apportées par différents auteurs (Mas *et al.* 2000 ; Isaka *et al.* 1999). Un dispositif de mesure ECT a été mis au point au LEA à Poitiers pour tenter d'améliorer le montage et le protocole du Ministatic Tester (Mas *et al.* 2000). Il permet une répétabilité de mesure plus importante qu'avec le Ministatic Tester. De plus, il a été conçu pour que l'huile ne rentre pas en contact avec l'air ambiant au cours des manipulations.

4.2.2 Le dispositif de mesure ECT du LEA

Le dispositif est présenté sur la figure 4.2 et sur les photos 4.3 et 4.4.



- | | | |
|-------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| 1 Seringue et pousse-seringue | 2 Bouteille d'huile à analyser | 3 Cage de Faraday |
| 4 Récipient collecteur | 5 Porte-filtre et filtre | 6 Pico-ampèremètres |
| 7 Robinets | 8 Manomètre | |

FIG. 4.2 – Le dispositif de mesure ECT du LEA.



FIG. 4.3 – Photographie du dispositif de mesure ECT du LEA, pousse-seringue à gauche, bouteille d'huile au centre et cage de Faraday (ouverte) à droite.



FIG. 4.4 – Photographie du dispositif de mesure ECT, pico-ampèremètres Keithley, bouteille d'argon et ordinateur permettant l'enregistrement des courants.

L'écoulement se fait grâce à un pousse-seringue automatisé programmable, qui assure un débit d'huile constant. Le débit préconisé est de 100 mL/min. Le volume d'huile d'une injection est 50 mL. Les charges générées sur le papier-filtre sont collectées sur le porte-filtre en acier inoxydable et peuvent être mesurées grâce au pico-ampèremètre relié au porte-filtre. De même, les charges collectées dans le béccher de récupération sont mesurées. Les courbes obtenues à l'issue d'un test ECT sont semblables aux courbes présentées sur la figure 4.5. Une série de cinq injections successives d'huile est effectuée sur un même papier filtre. La mesure du courant lors de la première injection d'huile n'est pas prise en compte, le papier-filtre n'étant pas encore imprégné d'huile. Les 4 mesures suivantes sont conservées et le courant moyen est calculé. La valeur du courant pour chaque courbe est relevée sur le palier de la courbe. Si le palier n'est pas très marqué, il faut alors prendre une valeur moyenne du courant. Il faut compter une heure pour analyser un couple huile-papier (test reproduit trois fois sur des disques provenant du même papier-filtre).

Le papier-filtre préconisé par Westinghouse est le papier Whatman 541, fabriqué à base de linters de coton blanchis. Ce type de papier-filtre est utilisé au LEA pour les tests ECT destinés au suivi des huiles vieilles. Cependant, ce type de papier ne représente pas la nature chimique exacte des papiers et cartons utilisés dans les transformateurs de puissance. En effet, ces derniers sont fabriqués à partir de pâte kraft. Les constituants chimiques de ces pâtes diffèrent, de par leur nature ou quantité, des constituants des linters de coton. La conception d'un nouveau papier-filtre plus représentatif des matériaux utilisés dans les transformateurs constituait donc le premier objectif de cette thèse. Ces résultats sont présentés dans la deuxième partie, au chapitre 2.

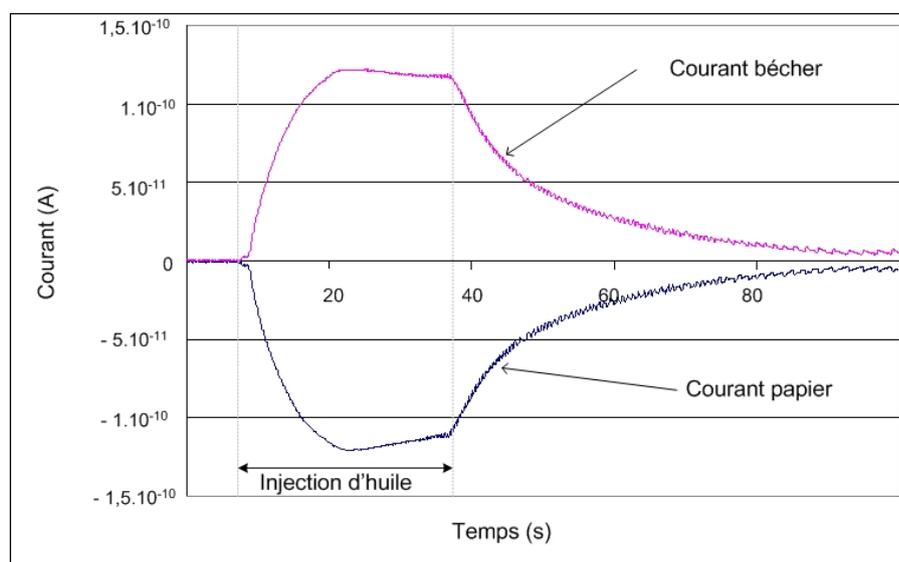


FIG. 4.5 – Courants types d'une mesure ECT.

4.2.3 Conclusion

Le dispositif de mesure ECT permet d'avoir accès à la quantité de charges électriques générées au cours de l'écoulement d'huile. Par la suite, on appellera le courant mesuré «courant de génération de charge» ou, plus simplement, «courant de génération». La mesure de l'ECT permet de comparer la tendance à la génération de charge d'une huile circulant à travers un papier donné. Les mesures dépendent donc à la fois des paramètres physico-chimiques de l'huile (température, viscosité, teneur en eau, teneur en acides...) et de ceux du papier-filtre (nature chimique, épaisseur, teneur en eau...). Les effets de ces paramètres ont été étudiés au cours de cette thèse.

4.3 Boucle d'essais du LEA pour la mesure de l'accumulation de charge

4.3.1 Dispositif expérimental

Un dispositif expérimental a été mis au point au LEA en collaboration avec EDF pour simuler à échelle réduite l'environnement de l'huile dans un transformateur. Le dispositif est composé d'une boucle principalement en acier inoxydable, et d'un capteur composé d'une veine de carton pour transformateur isolée et instrumentée pour la mesure des courants d'accumulation et de fuite de charge électrique. Ce dispositif a été conçu à la suite d'un premier prototype beaucoup plus volumineux (la «grande boucle») qui mettait en jeu un grand volume d'huile et de carton. La petite boucle ne contient plus qu'une douzaine de litres d'huile et une veine en carton de 30 cm. Cela facilite les phases de remplissage de l'huile et le changement de la veine. Les matériaux utilisés pour la fabrication de la

veine ont été choisis de manière à limiter la pollution liée à la corrosion des matériaux par l'huile. Les parties isolantes sont en Téflon, les membranes et joints sont en Viton et le débitmètre est constitué de verre. Le dispositif est présenté sur les photos 4.6, 4.7 et sur la figure 4.8.



FIG. 4.6 – Boucle et capteur partie supérieure.

L'huile est mise en circulation grâce à la pompe (5) et le débit est réglé grâce à un débitmètre à flotteur en aval de la pompe. L'échangeur de chaleur (3) est associé à un bain thermostaté qui permet de fixer la température de l'huile entre 5 et 90 °. Cet échangeur joue le rôle de zone de relaxation pour les charges générées dans l'huile après passage dans la veine en carton (8). Cette veine est insérée dans une jaquette en Téflon (9) dans laquelle deux électrodes planes ont été placées. Ces électrodes, qui ne sont pas en contact avec le carton, permettent de mesurer l'accumulation des charges électriques dans la veine de carton (courant capacitif). Enfin, un réservoir (2) équipé d'une membrane en Viton permet d'appliquer une légère surpression dans le circuit d'huile. Le protocole de préparation de la boucle est donné en annexe. Les mesures se font pour un ordre donné de température et de débit. Trois débits sont étudiés pour chaque température d'huile imposée : 132 L/h, 220 L/h et 308 L/h. Ces débits correspondent aux vitesses d'huile suivantes : 40 cm/s, 67 cm/s et 95 cm/s. Le régime imposé par ces trois débits est laminaire. Le nombre de Reynolds calculé avec le diamètre hydraulique équivalent est compris entre 100 et 400. Les températures étudiées sont, dans l'ordre : 20°C, 10°C, 20°C, 40°C, 60°C, 80°C et retour à 20°C. L'enregistrement est lancé avant la mise en route de la pompe pour visualiser



FIG. 4.7 – Boucle et capteur partie inférieure.

le régime transitoire dans son ensemble. L'enregistrement se prolonge après l'arrêt de la pompe pour mesurer la relaxation des charges (décharge).

Le détail du capteur est donné en figure 4.9, la photo des éléments constitutifs en figure 4.10. Le capteur se présente sous la forme d'un canal en carton de section rectangulaire de $3 \times 30\text{mm}$ et de longueur 30 cm. Ce canal est fabriqué à partir de carton de 3 mm d'épaisseur. Deux plaques de $300\text{mm} \times 50\text{mm}$ et deux entretoises de $300\text{mm} \times 10\text{mm}$ sont assemblées, avec ou sans collage, pour former la veine de carton qui est ensuite introduite dans la jaquette en Téflon qui contient les électrodes.

4.3.2 Explication du phénomène

Lorsque l'huile est mise en contact avec le carton, des charges négatives sont créées à la surface du carton, et des charges positives apparaissent dans l'huile. Si l'huile est laissée au repos suffisamment longtemps, un équilibre s'établit. Il correspond à une double couche développée à l'interface huile-carton. Quand l'huile est mise en mouvement, cet équilibre est perturbé. La couche diffuse de la double couche est balayée. Le flux d'huile emporte les charges positives du liquide qui étaient à l'interface. Pour compenser ces charges convectées et retrouver un état d'équilibre, de nouvelles charges positives sont produites à l'interface. Le carton, de son côté, voit son nombre de charges négatives accumulées augmenter. Une partie de ces charges négatives accumulées va fuir vers les parties amont et aval de la conduite mise à la terre (conduites en acier inoxydable séparées de la conduite en carton par un joint en Viton). Un équilibre s'instaure quand la fuite des charges négatives compense

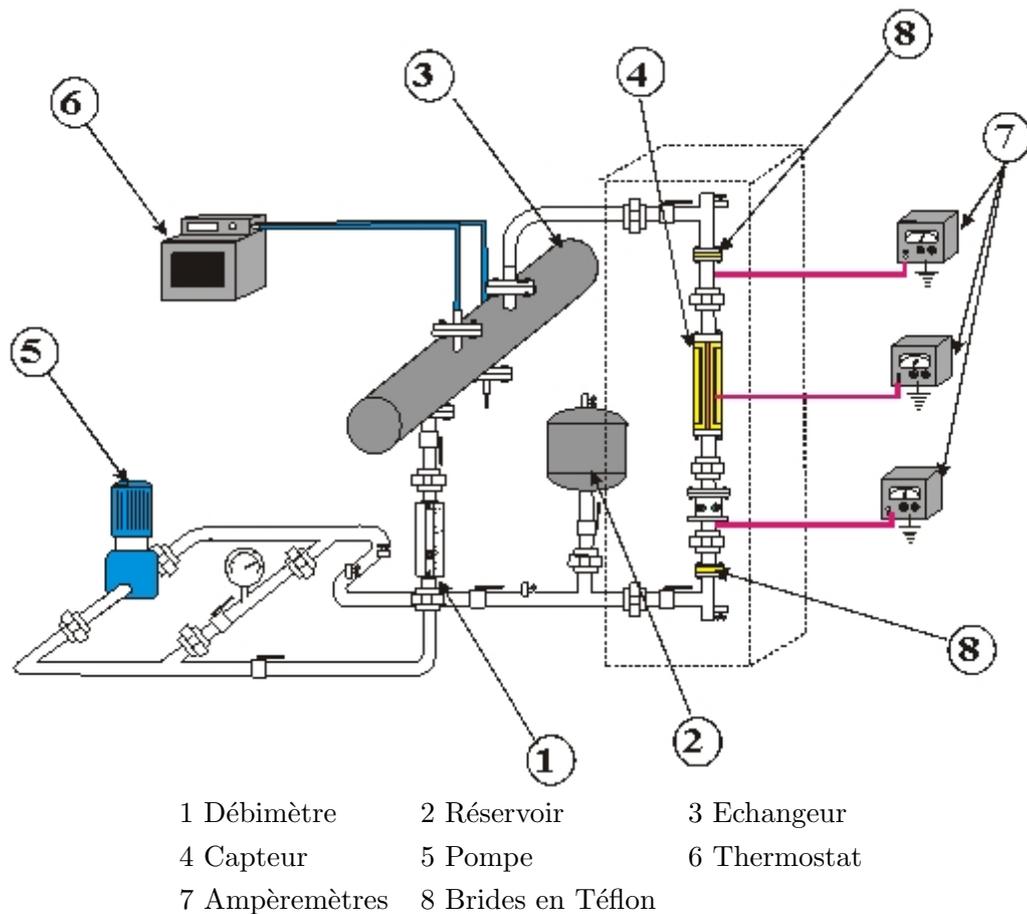
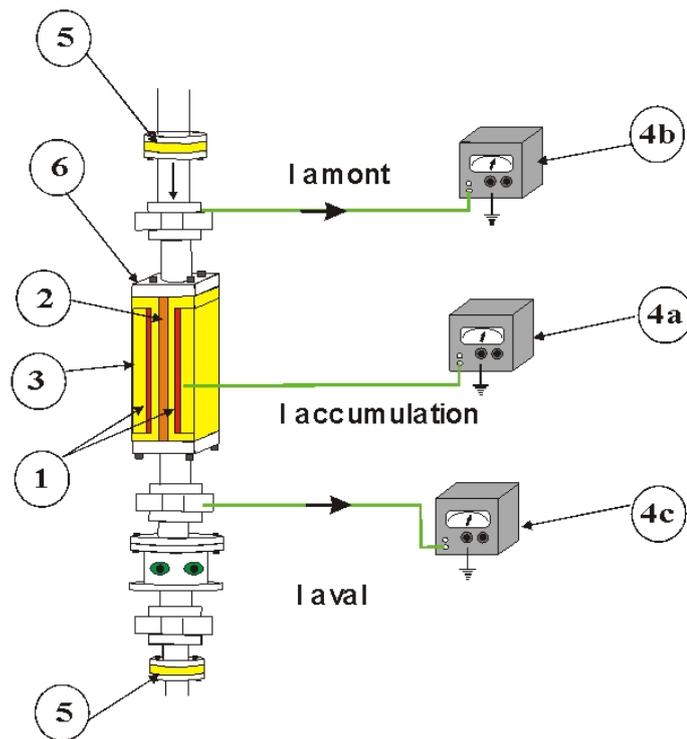


FIG. 4.8 – Boucle d'essai du LEA pour la mesure du courant d'accumulation.

totalemment la génération. On atteint alors le régime stationnaire.

4.3.3 Principe de la mesure

L'accumulation de charges dans le carton est mesurée grâce aux électrodes placées dans la veine en Téflon. Ces électrodes sont reliées à la terre et permettent de mesurer la variation de la quantité de charges négatives à la surface du carton (charge image). Une partie des charges négatives accumulées peut migrer vers les extrémités de la veine. Deux pico-ampèremètres reliés à la conduite métallique mesurent ces courants de fuite amont et aval. Ces courants ne sont pas de même amplitude, car ils dépendent de la résistance de fuite et du développement de la double couche, paramètres qui ne sont pas constants sur la longueur de la boucle. La double couche est davantage développée en fin de veine qu'au début, ce qui explique qu'en général, le courant de fuite amont est inférieur au courant de fuite aval. La bride aval est dimensionnée de manière à s'affranchir au maximum de la relaxation des charges positives convectées par l'huile.



- | | | |
|-----------------|-------------------|----------------------|
| 1 Electrodes | 2 Veine en carton | 3 Jaquette en Téflon |
| 4a Ampèremètres | 5 Brides Téflon | 6 Brides inox |

FIG. 4.9 – Détail de la partie de la boucle permettant la mesure du courant d’accumulation et des courants de fuite amont et aval.

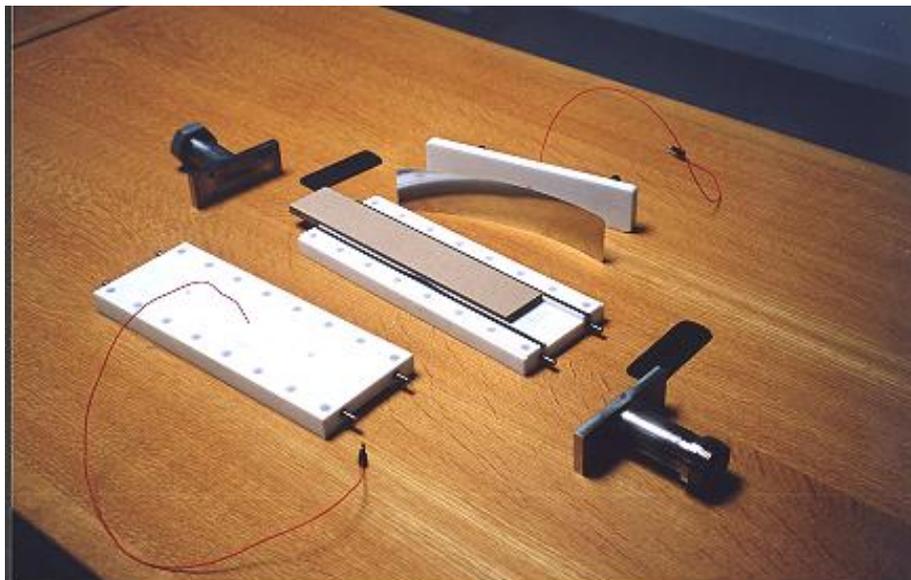


FIG. 4.10 – Vue éclatée du capteur d’accumulation de charges.

4.3.4 Caractéristiques des enregistrements

Les couples huile-carton étudiés présentent généralement les mêmes caractéristiques. Un exemple de courbes typiques est donné sur la figure 4.11. Lors de la mise en route de la pompe (dans les deux premières secondes), un premier pic apparaît sur la courbe du courant d'accumulation. Il correspond à l'onde de pression et/ou à l'arrachement de la double couche initialement présente à l'interface. Ce pic est ensuite masqué par l'extremum (minimum car courant négatif) que le courant d'accumulation atteint après un temps plus ou moins long. Après ce minimum, le courant d'accumulation tend vers zéro tandis que les courants de fuite atteignent un régime permanent mettant en jeu les même constantes de temps. Les courants de fuites sont eux aussi négatifs. Quand on arrête l'écoulement, le système doit retrouver un état d'équilibre. Les charges négatives continuent à fuir, mais elles sont de moins en moins nombreuses. Des charges positives se recréent à l'interface, pour compenser les charges négatives du carton. Cette augmentation de charges positives à la paroi explique le signe positif du courant d'accumulation. Le système a retrouvé un état d'équilibre lorsque les courants sont de nouveau nuls.

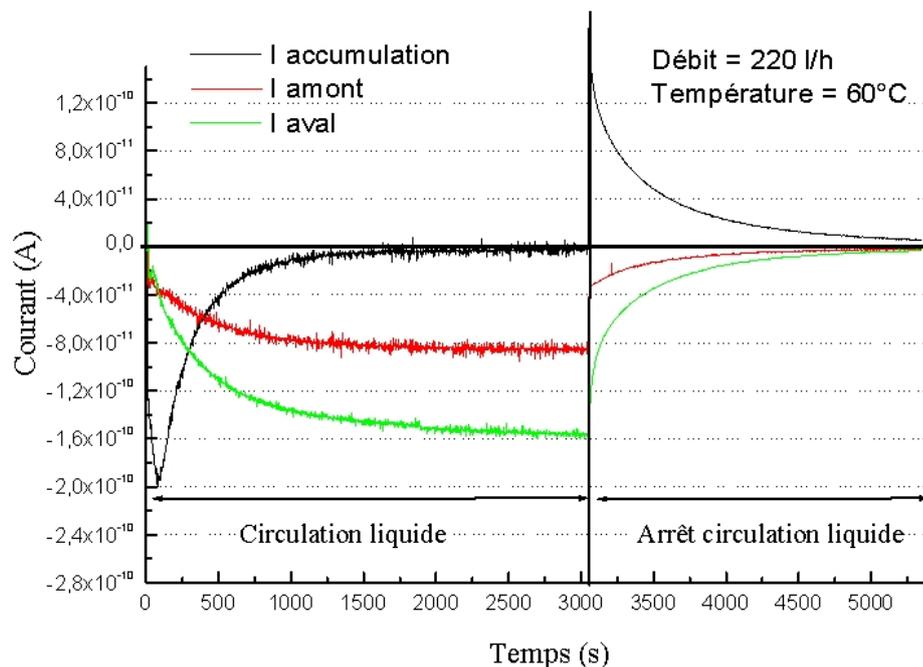


FIG. 4.11 – Courant d'accumulation et courants de fuite pendant la charge et la décharge du carton.

4.4 Calcul du courant de génération

Le courant de génération de charge peut être calculé à partir de la somme du courant d'accumulation et des courants de fuite. Cette hypothèse a été vérifiée par l'expérience en plaçant, en sortie de veine, un récipient de relaxation qui permet de mesurer le courant d'écoulement de l'huile. Les valeurs des amplitudes du courant d'écoulement sont identiques à celles calculées à partir des courants d'accumulation et de fuite.

4.5 Conclusion

Les deux dispositifs du LEA ont été présentés. L'un permet de mesurer la génération de la charge produite lors d'un écoulement d'huile à travers un papier (dispositif ECT), l'autre permet de mesurer l'accumulation et la génération de la charge dans le carton lorsque l'huile circule à sa surface (boucle). La boucle reste cependant le dispositif le plus représentatif de la configuration d'un transformateur, mais sa mise en oeuvre est longue (il faut compter plus d'une semaine par couple huile-carton). Le test ECT permet d'obtenir assez rapidement la tendance à la charge d'une huile (une heure par couple papier-huile). Le protocole ECT-kraft, conçu au cours de cette thèse et présenté dans le chapitre deux de la partie II, permet de mesurer la tendance à la charge de matériaux identiques à ceux utilisés dans les transformateurs. En revanche, seule la génération de charge est étudiée par ce type de dispositif, et aucune information sur l'accumulation ne peut être obtenue. La boucle et l'ECT restent donc complémentaires pour la caractérisation complète d'un couple huile-matériau cellulosique.

Deuxième partie

Influence des propriétés physico-chimiques du matériau ligno-cellulosique sur le phénomène d'électrisation par écoulement

Introduction

La physico-chimie du phénomène de génération de charge à l'interface entre un isolant liquide et un isolant solide est très complexe. Les matériaux isolants concernés par cette étude, à savoir l'huile minérale et les matériaux ligno-cellulosiques (cartons et papiers de guipage) sont chacun impliqués dans le phénomène. Les principales caractéristiques influentes de l'huile sont la viscosité, la température, la vitesse d'écoulement, son taux d'impureté, etc... Celles du carton ou papier comprennent l'état de surface, les groupements fonctionnels, le raffinage des fibres, et certainement d'autres paramètres. L'huile a été l'objet des premières études cherchant à comprendre le processus de création de charges et à y remédier (Ieda *et al.* 1988 ; Oommen et Petrie 1984 ; Miyamoto *et al.* 1990). Ce choix s'explique par le fait que l'huile est le seul moyen d'action sur un transformateur en service. Cependant, l'huile est un matériau très complexe, et mal connu. Elle contient un nombre évolutif d'impuretés différentes, en quantité parfois si faible qu'il n'est pas possible de toutes les qualifier et quantifier. De plus, l'huile varie dans sa composition suivant la nature du pétrole brut d'origine.

Les cartons de transformateur sont des matériaux dont la fabrication est bien maîtrisée. Il est possible, grâce à différentes analyses, de connaître leur composition chimique avec précision. L'étude du matériau cellulosique permet la connaissance des constituants réactifs du carton, et de ce fait, cela peut fournir des renseignements pour l'identification des espèces réactives de l'huile. Des travaux réalisés au LGP2 ont montré que les caractéristiques physico-chimiques du matériau cellulosique ont une influence sur le phénomène d'électrisation par écoulement. Ces caractéristiques seront détaillées à partir d'expériences réalisées sur les deux moyens d'essais à notre disposition au LEA, à savoir le dispositif ECT et la boucle d'essai permettant la mesure du courant d'accumulation.

Chapitre 1

Mesures de la charge électrique accumulée avec la boucle d'essai

1.1 Introduction

Nous proposons dans cette partie une synthèse des études antérieures dans lesquelles avaient été développées l'influence de la nature chimique de la pâte, ainsi que l'influence de son degré de raffinage sur la charge accumulée dans le carton. Cette étude regroupe des résultats obtenus sur la petite boucle d'essai du LEA avec différents cartons.

1.2 Influence de la nature chimique de la pâte

Les cartons isolants utilisés dans les transformateurs sont fabriqués à partir de pâte kraft non blanchie contenant les trois constituants de base : la cellulose (70-75%), les hémicelluloses (20-25%) et la lignine (3-5 %). On rappelle que la cellulose est constituée de zones cristallines et de zones amorphes. Les hémicelluloses sont des macromolécules amorphes contenant des sucres élémentaires comme le mannose, le xylose, le galactose et l'arabinose, et des acides uroniques. La lignine est un polymère complexe de nature phénolique. Elle contient de nombreux groupements fonctionnels (acide, alcool) et différents types de liaisons chimiques (éther, simple et double liaison C-C). Ces trois constituants de base sont donc assez différents, de part leur structure et leur nature chimique. Nous allons donc nous intéresser à l'influence de ces trois constituants sur la charge accumulée mesurée dans la boucle d'essai.

1.2.1 Matières premières

L'huile utilisée est de nature paraffinique. C'est un produit commercial répondant à la norme standard IEC 60296 pour les huiles de transformateur.

Dans cette étude, différents types de cartons ont été utilisés. Des cartons industriels comme le Transformerboard TIV (pâte kraft non blanchie) et le Cotton board (50% coton

et 50% pâte kraft non blanchie) produits par Weidmann, et des cartons réalisés au LGP2 à partir de trois pâtes :

- ASPA : pâte kraft de résineux non blanchie contenant 3,7% de lignine ($\kappa = 23$), raffinée (32°SR) ;
- TOFTE 90 : pâte kraft de résineux blanchie provenant d'un fournisseur français (rafinée à 32 °SR et non raffinée) ;
- LINTERS : pâte de linters de coton (cf. lexique) blanchie fournie par un fabricant français, raffinée (32°SR).

La pâte kraft blanchie (TOFTE 90) est obtenue par une dégradation complète de la lignine grâce à l'action d'oxydants (H_2O_2 , $ClO_2...$). Elle ne contient donc que de la cellulose et des hémicelluloses. Le blanchiment entraîne une légère dégradation de quelques propriétés mécaniques ainsi qu'un coût supplémentaire. Par conséquent, ces pâtes ne sont pas utilisées pour les cartons de transformateurs. Les cartons Cotton Board de la société Weidmann ont été fabriqués dans la période 1960-2000. Ils furent essentiellement employés par des constructeurs anglais. Leur coût de fabrication plus élevé et le manque de demande ont engendré l'arrêt de production de ce produit. Pourtant, comme nous allons le voir, ce carton semble être meilleur que le Transformerboard TIV vis à vis du risque électrostatique.

Les pâtes employées pour la fabrication industrielle des cartons de transformateurs subissent un stade de raffinage. Une mesure du degré Schopper Riegler effectuée sur de la pâte provenant de chez Weidmann a donné un résultat d'environ 31,5°SR. Les pâtes utilisées pour la fabrication des cartons de laboratoire ont donc été légèrement raffinées jusqu'à 32°SR. Il faut cependant être prudent dans la comparaison des deux pâtes au niveau de leur raffinage, car le fait qu'elles aient un indice Schopper similaire (indice d'égouttage) ne garantit pas que le raffinage ait engendré les mêmes modifications morphologiques des fibres. L'effet du raffinage dépend du type de raffineur, des matériaux qui le composent, du temps de raffinage, de la concentration de la pâte, etc.

La composition chimique des différents cartons utilisés est donnée dans le tableau 1.1.

1.2.2 Résultats expérimentaux

Sur la figure 1.1 sont représentées les courbes donnant la charge accumulée en fonction du débit pour une température de 60°C, pour les cartons TIV et ASPA. On compare les cartons à cette température car elle est proche de la température moyenne d'un transformateur. Les charges accumulées dans le carton sont négatives (les axes des ordonnées seront gradués négativement vers le haut sur les graphiques présentés). La charge accumulée dans le carton TIV est faible et varie peu en fonction du débit. En revanche, celle du carton ASPA est plus élevée et augmente quand le débit augmente.

La figure 1.2 permet de comparer les deux cartons contenant des linters de coton. Les charges accumulées avec ces deux cartons sont inférieures aux charges accumulées mesurées sur les cartons de pâte kraft. Les enregistrements des courants montrent des transitoires très courts pour ces deux cartons. Il faut cependant prendre en compte le fait que les cartons fabriqués au laboratoire sont différents des cartons industriels. Les cartons

	Linters	Tofte 90	Aspa	TIV
Type de pâte	Linters de coton	Pâte kraft blanchie	Pâte kraft non blanchie	Pâte kraft non blanchie
Taux de cendre (%)	0,06	0,09	0,31	0,33
Cation (ppm)				
Zn	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Mg	25	20	189	145
Ca	80	170	1147	1224
Cu	≤ 1	≤ 1	≤ 1	3
Fe	5	7	9	13
K	≤ 1	≤ 1	10	20
Na	40	320	31	40
Mn	≤ 1	3	-	-
Constituants majoritaires	Cellulose	Cellulose Hémicelluloses	Cellulose Hémicelluloses Lignine	Cellulose Hémicelluloses Lignine
Lignine (% sur pâte sèche)	0	0	3,7	4,3
Groupements carboxyliques (meq/100g)	0,1	5	9,1	11,2

TAB. 1.1 – Composition chimique des cartons étudiés.

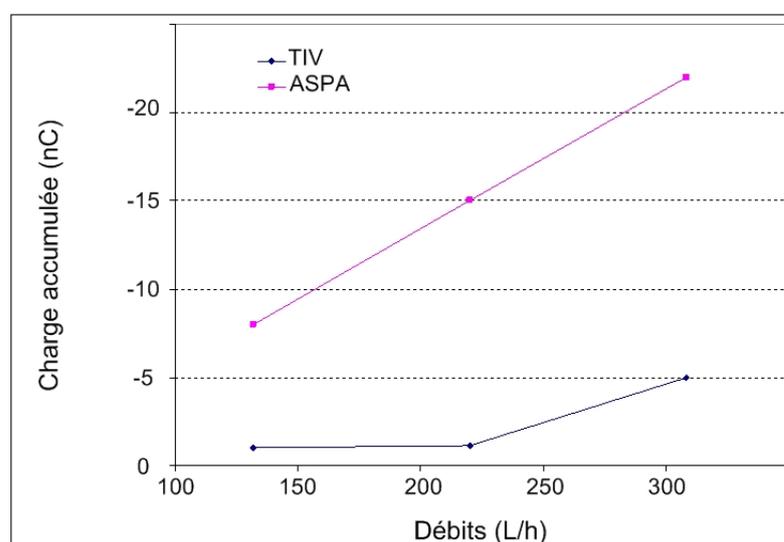


FIG. 1.1 – Pâte kraft : Effet de la nature chimique de la pâte sur la charge accumulée. Étude en fonction du débit pour une huile à 60°C.

Weidmann TIV possèdent une centaine de couches bien soudées entre elles (pressage à chaud), alors que les cartons du laboratoire sont constitués d'une douzaine de couches plus ou moins bien soudées entre elles. La porosité au mercure a été mesurée pour les

cartons TIV, Aspa et Tofte. La porosité du TIV est de 19.6 % alors qu'elle est de 23% pour le carton Tofte et 24.8% pour le carton Aspa.

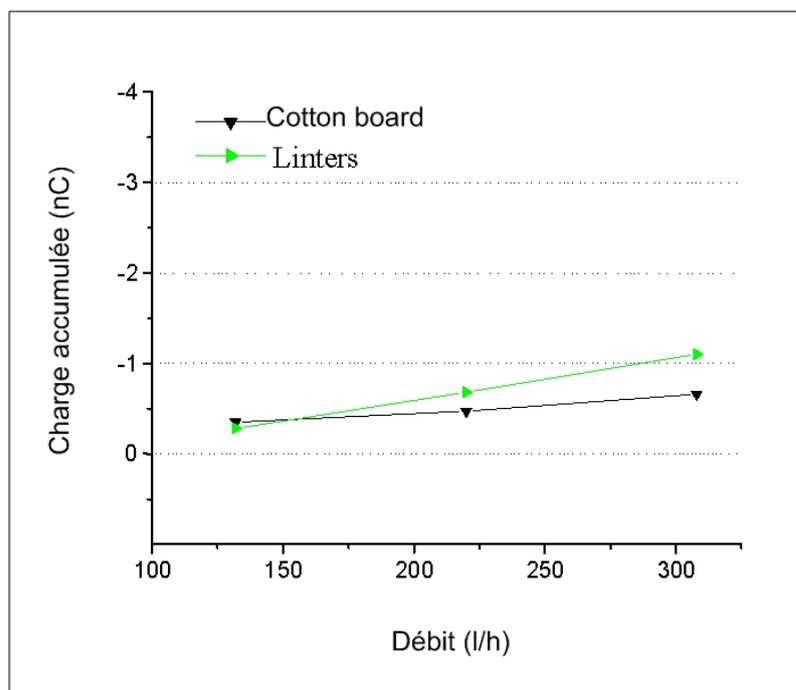


FIG. 1.2 – Pâte de linters : Effet de la nature chimique de la pâte sur la charge accumulée. Étude en fonction du débit pour une huile à 60°C.

1.2.3 Conclusion

La charge accumulée est plus importante sur les cartons fabriqués à partir de pâte kraft à 100%. Les cartons fabriqués avec des fibres de coton engendrent une faible charge accumulée, et il est apparu qu'ils présentent des transitoires très courts par rapport aux autres cartons. D'après ces résultats, il apparaît que les linters de coton (purs ou mélangés à de la pâte kraft) ont un effet inhibiteur de l'accumulation de charge. Il est cependant difficile de conclure à un effet unique des groupements fonctionnels, car bien que les fibres de coton ne contiennent pratiquement pas de groupes ionisables, elles présentent des différences morphologiques comparées aux fibres de bois.

1.3 Influence du raffinage de la pâte

Les effets du raffinage ont été présentés dans la partie I, chapitre I. Nous rappelons que le raffinage hydrate, fibrille et coupe les fibres. Une des conséquences de ce procédé est l'augmentation de la surface des fibres et une augmentation des points de contact entre les fibres (enchevêtrement).

1.3.1 Matières premières

L'effet du raffinage sur la charge accumulée a été mesuré avec des cartons fabriqués avec la pâte TOFTE 90. Un premier carton est fait avec la pâte non raffinée (environ 16°SR), l'autre est fait avec la même pâte mais cette dernière a subi une étape de raffinage. Le degré Schopper Riegler de la pâte raffinée est de 32. Cela correspond à un niveau standard de raffinage appliqué aux pâtes pour cartons de transformateurs.

1.3.2 Résultats expérimentaux

Les valeurs de la charge accumulée pour différents débits sont présentées sur la figure 1.3.

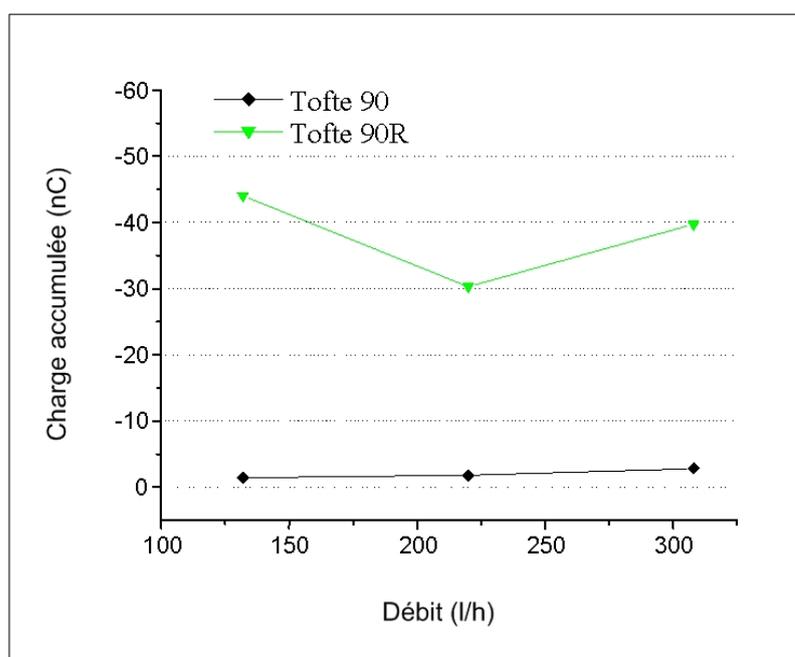


FIG. 1.3 – Pâte TOFTE 90 : Effet du raffinage sur la charge accumulée. Température de l'huile 60°C.

Le raffinage engendre une forte augmentation de la charge accumulée dans le carton. Les deux cartons TOFTE et TOFTE R ont été conçus tous les deux en laboratoire, ils sont donc similaires au niveau des propriétés mécaniques déterminées par la fabrication (nombre de couche, épaisseur...). Grâce à la figure 1.4, on peut observer que l'effet du raffinage est visible surtout pour une température supérieure à 40 °C. Comme dans le cas de la comparaison TIV/ASPA, la température de 60°C semble être une température seuil pour un ou plusieurs phénomènes. L'effet du raffinage est accentué par l'augmentation de la température. L'accessibilité aux groupements fonctionnels déjà augmentée par le raffinage est peut être amplifiée par la diminution de la viscosité de l'huile pénétrant mieux dans les pores et dans les parois des fibres.

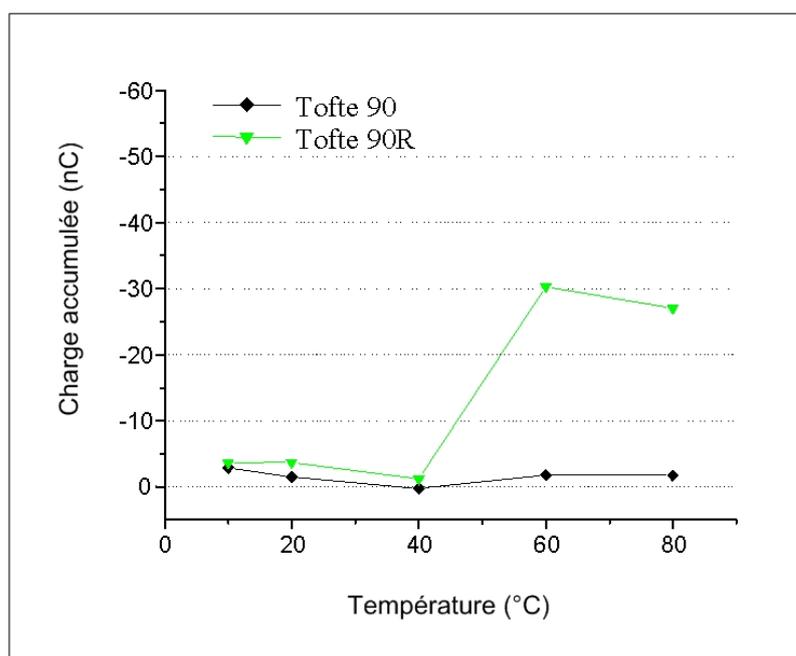


FIG. 1.4 – Pâte TOFTE 90 : effet du raffinage sur la charge accumulée. Débit 220 l/h.

Dans le cas de la Tofte, le taux de raffinage appliqué engendre une augmentation de la charge accumulée pour une température supérieure à 40°C. Le raffinage de la pâte des cartons TIV est certainement un facteur qui augmente la tendance à l'accumulation de charge. En toute rigueur, il faudrait comparer un carton TIV à un carton fabriqué dans les mêmes conditions mais à partir de pâte non raffinée.

1.4 Conclusion

Le tableau 1.2 permet de comparer les valeurs de la charge accumulée dans les différents cartons étudiés.

Nature de la pâte	Nom du carton	Charge accumulée (nC)
Kraft non blanchie	ASPA	-15
Kraft non blanchie	TIV	- 1,13
Kraft blanchie non raffinée	TOFTE 90	-1,19
Kraft blanchie	TOFTE 90 R	-30
Coton (100%)	LINTERS	-0,68
Kraft non blanchie + coton (50 % coton)	Cotton board	-0,1

TAB. 1.2 – Charge accumulée à 60 °C, 220 l/h : comparaison des pâtes kraft non blanchies, des pâtes kraft blanchies et des pâtes de coton. Les pâtes sont raffinées sauf mention du contraire.

L'effet de la nature chimique de la pâte a été démontré. Le carton kraft TIV produit une charge accumulée plus grande que le carton Cotton board contenant 50% de coton. La même tendance a été observée avec les cartons Linters et Aspa fabriqués au LGP2. La présence de groupements fonctionnels (acides carboxyliques, phénol, ...) dans le carton kraft peut expliquer le fait qu'il produise et accumule davantage de charges. D'autre part, le raffinage est une action qui augmente considérablement la charge accumulée. Cela semble dû à la fois à une meilleure perméabilité au liquide, et à une meilleure accessibilité des groupements fonctionnels dû à la fibrillation. La comparaison entre les cartons Weidmann et les cartons fabriqués au LGP2 reste cependant limitée par le fait que les procédés de fabrication des cartons sont très différents.

1.5 Influence des fonctions hydroxyle et carboxyle

L'étude précédente révèle que certains groupements fonctionnels des pâtes kraft semblent jouer un rôle dans le phénomène d'accumulation de charge. Afin de caractériser le rôle des groupements hydroxyle et carboxyle vis à vis du phénomène d'accumulation de charge, des modifications chimiques ont été apportées sur différents cartons. Ces traitements n'ont pas modifié la structure physique des cartons. Le détail des modifications chimiques est exposé succinctement dans la partie « Matériel et Méthodes ».

1.5.1 Réaction sur les groupements hydroxyle

Le but des réactions a été de masquer les fonctions hydroxyle des cartons TIV. Ceci a été réalisé par réaction des fonctions -OH de la cellulose avec le phényl isocyanate d'une part, et le dimère alkylcetène (AKD) d'autre part. L'addition des produits chimiques se fait dans l'huile à 80°C. Le carton a été préalablement imprégné d'huile neuve à cette température. Les deux réactions rendent la surface du carton hydrophobe.

1.5.2 Réaction sur les groupements carboxyles

Les fonctions carboxyle du carton ont été masquées sans que les fonctions hydroxyle ne soient affectées. Ceci a été réalisé grâce à l'utilisation de surfactant portant des ammonium quaternaires (chaîne en C18).

1.5.3 Création de groupements carboxyle sur les linters de coton

Les fibres de linters de coton ne contiennent qu'une faible quantité d'hémicelluloses. La majorité des groupements présents dans les linters sont des groupements hydroxyle. L'objectif est donc de synthétiser sur cette pâte des groupements carboxyles. La pâte de linters est traitée par le métapériodate de sodium afin de créer, dans un premier temps, des fonctions aldéhydes en position 2 et 3 des unités anhydroglucose. Les fonctions aldéhydes sont ensuite oxydées en carboxyle par une solution de chlorite de sodium. La pâte est finalement traitée par le borohydrure de sodium, ceci afin de réduire en fonctions alcool

les groupements carbonyle initialement présents dans la pâte, et les aldéhyde qui pourraient ne pas avoir réagi avec le chlorite de sodium. La quantité de fonctions carboxyle créées varie en fonction du temps de réaction lors de l'oxydation de la pâte par le métapériodate de sodium.

Sans oxydation, les linters de coton contiennent environ 0,5 meq/100g de pâte. Après la réaction d'oxydation maintenue 30 minutes, le taux de groupements carboxyle est de 8,8 meq/100g de pâte. Ce taux est comparable à celui de la pâte ASPA et du carton TIV.

1.5.4 Résultats

Les résultats des mesures de la charge accumulée dans les différents cartons traités sont présentés dans la figure 1.5. Deux lots de cartons y figurent. Le premier lot est composé des cartons TIV, comprenant le carton de référence et les cartons modifiés par des traitements de surface. Le deuxième lot regroupe les cartons linters fabriqués au laboratoire.

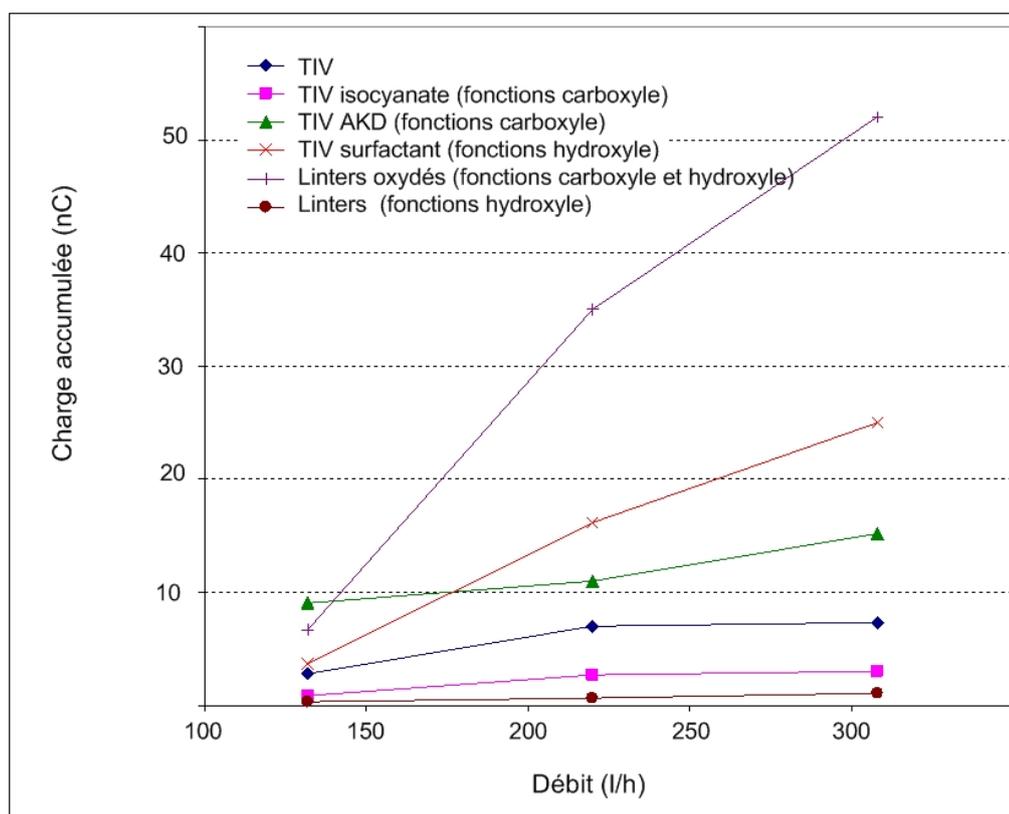


FIG. 1.5 – Charge accumulée en fonction du débit pour une température de 60°C. Influence des groupements hydroxyles et carboxyles.

Si l'on compare les cartons TIV, on remarque que les traitements à l'AKD et aux surfactants augmentent la charge accumulée, alors que le traitement à l'isocyanate la diminue. Pourtant, le traitement à l'isocyanate engendre les mêmes modifications que le traitement à l'AKD (masquage des groupements hydroxyles). Le masquage des groupements carboxyles

par les surfacants ne donne pas de diminution de la charge accumulée. La molécule utilisée (en C18) est certainement trop grosse ou mal adaptée au masquage complet des fonctions carboxyliques.

La morphologie des cartons fabriqués au laboratoire n'est pas comparable à celle du carton TIV. On ne peut donc pas comparer les résultats des cartons TIV avec ceux des cartons linters. Par contre, on remarque que la charge accumulée est beaucoup plus importante pour le linters oxydé que pour le non oxydé (50 fois plus grande à un débit de 308 l/h). L'effet des groupements carboxyles sur la charge accumulée est donc bien visible.

1.5.5 Conclusion

En dépit de résultats parfois incertains du fait de différences morphologiques entre cartons industriels et cartons de laboratoire, les résultats précédents nous amènent à conclure que la composition en groupements fonctionnels des pâtes est un paramètre important dont l'effet sur la charge accumulée a été démontré. En particulier, l'augmentation du taux de groupements carboxyle sur la pâte de Linters a engendré une augmentation considérable de la charge. Il faut cependant se rappeler que les résultats obtenus concernent la charge accumulée, qui est égale à la charge générée moins la charge qui fuit en amont et en aval de la veine de carton. Une augmentation de la charge accumulée peut donc provenir soit d'une augmentation de la génération de charge, soit d'une diminution de la fuite de charge. Le dispositif ECT permet d'étudier le phénomène de génération de charge. Au vu des résultats obtenus sur la boucle, il est apparu nécessaire d'étudier l'influence de la nature physico-chimique des pâtes sur la génération de charge.

Chapitre 2

Nouvelle mesure de la Tendance à la Charge Électrostatique : ECT-kraft

2.1 Introduction

Le papier-filtre Whatman 541, préconisé dans le protocole du Ministatic Tester et utilisé jusqu'à ce jour dans les différents dispositifs de mesure ECT, est fabriqué à partir de linters de coton. La composition chimique des fibres de ces filtres présente des différences avec les fibres de la pâte kraft utilisée pour la fabrication des cartons et papiers isolants pour transformateurs. En effet, le coton est une source de cellulose hautement cristalline naturellement pure (pureté $\geq 95\%$ dans les pâtes de linters de coton blanchie) alors que la pâte kraft contient les trois constituants de base : la cellulose (70-75%), les hémicelluloses (20-25 %) et la lignine (3-5%).

Avec le dispositif ECT-Whatman, seule l'huile peut être caractérisée vis à vis du risque électrostatique. Le dispositif du LEA de Poitiers est fréquemment utilisé pour mesurer la tendance à la charge d'huiles provenant de différents transformateurs en fonctionnement. Cela permet de suivre l'évolution de la tendance à la charge d'une huile au cours de son vieillissement. Il n'existe pas de valeur seuil officielle indiquant qu'une huile est bonne ou mauvaise vis à vis de sont ECT, car la méthode et le dispositif de mesure ne sont pas standardisés. La valeur seuil utilisée à ce jour par EDF est basée sur des mesures effectuées par un constructeur qui a étudié l'évolution de l'ECT et de la $\tan \delta$ au cours du vieillissement de l'huile. La valeur de $\tan \delta$ maximale admise est de 0,1, ce qui correspond en général à un ECT de l'ordre de $600 \mu C.m^{-3}$. Les huiles présentant un ECT supérieur à cette valeur sont considérées comme non acceptables. A l'inverse, une valeur d'ECT inférieure à $250 \mu C.m^{-3}$ sera caractéristique d'une « bonne » huile.

Les études réalisées sur la boucle d'essais de LEA (et présentées au chapitre précédent) ont montré que les propriétés physico-chimiques du carton sont des paramètres très influents sur le phénomène d'électrisation par écoulement (Paillat *et al.* 2002, 2003). Il est

donc apparu nécessaire de faire des mesures ECT en utilisant des papiers de composition plus proche de celle des cartons de transformateurs. Enfin, le dispositif ECT est facile à mettre en œuvre par rapport à la boucle qui demande plusieurs jours de préparation. Il est intéressant de vérifier si les résultats obtenus avec la boucle d'essais sont corrélables à la mesure de génération de charge.

Plusieurs pâtes vont être utilisées pour la fabrication de papiers qui seront testés avec le dispositif ECT. Le premier objectif est d'obtenir des papiers de même perméabilité. La perméabilité est en effet un critère proportionnel à la surface spécifique hydrodynamique balayée par l'écoulement d'huile percolant à travers le papier. Ensuite, la porosité de ces papiers sera caractérisée (rayon moyen de pore, nombre de pores, surface capillaire) grâce au modèle du pore équivalent basé sur la théorie de Kozeny Carman. Enfin, l'influence de la nature chimique et du raffinage des pâtes sur la tendance à la charge électrostatique sera étudiée. Le dispositif ECT utilisé avec des papiers fabriqués au LGP2 (papier de pâte kraft dans la plupart des cas) sera dorénavant appelé ECT-kraft.

2.2 Matières premières pour le test ECT-kraft

2.2.1 L'huile minérale

L'huile isolante employée est fournie par Shell (Diala S) et est de nature paraffinique. Sa viscosité dynamique est de $1,46.10^{-2} Pa.s$ à 20 °C. Sa masse volumique est de $836,9 kg.m^{-3}$ à 20 °C. Cette huile est non inhibée.

2.2.2 Les papiers-filtres

L'influence de la nature de la pâte employée pour la fabrication des papiers-filtres sur le courant de génération a été vérifiée avec le dispositif ECT. Trois types de pâtes industrielles ont été utilisés pour la fabrication des papiers :

- NORKRAFT : pâte kraft écru provenant d'un fournisseur canadien ($\kappa=23$) ;
- TOFTE 90 : pâte kraft blanchie provenant d'un fournisseur français ;
- LINTERS : pâte de linters de coton provenant d'un fournisseur français.

Ces pâtes ont déjà été employées pour la fabrication de cartons testés lors de mesures de courant d'accumulation et de courant de fuite sur la boucle. Nous signalons toutefois que la pâte kraft utilisée lors de ces essais était de la pâte ASPA, similaire à la pâte NORKRAFT employée ici. Le tableau 2.1 redonne succinctement les propriétés des pâtes employées.

	Linters	Tofte 90	Norkraft (\approx Aspa)
Type de pâte	Linters de coton	Pâte kraft blanchie	Pâte kraft non blanchie
Constituant majoritaire	Cellulose	Cellulose Hémicelluloses	Cellulose Hémicelluloses Lignines

TAB. 2.1 – Constituants majoritaires des différentes pâtes employées pour la fabrication des papiers pour le test ECT.

2.3 Étude préliminaire : élaboration de papiers filtres pour le test ECT-kraft

2.3.1 Objectifs

Plusieurs formettes de différent grammage ont été confectionnées avec les pâtes décrites ci-dessus. On appelle «formette» la feuille de papier fabriquée au laboratoire à partir d'une suspension fibreuse. La description de la fabrication de formette est donnée dans la partie Matériel et Méthodes. Chaque formette est caractérisée par son grammage, ainsi que par son épaisseur (mesurée au micromètre électronique). Ces deux paramètres permettent de calculer la masse volumique du papier, puis la porosité du papier, par la formule suivante :

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_o} \quad (2.1)$$

avec :

- ϵ : porosité ;
- ρ : masse volumique du papier ($kg.m^{-3}$) ;
- ρ_o : masse volumique de la cellulose ($1,52.10^3 kg.m^{-3}$).

Afin de comparer ces papiers entre eux et avec le papier Whatman 541, il était nécessaire de trouver un ou plusieurs paramètres physiques représentatifs de leur comportement en tant que filtre. Le paramètre retenu a été la perméabilité à l'air, mesurée avec le dispositif du vase de Mariotte (cf. partie Matériel et Méthodes). La perméabilité traduit la facilité avec laquelle un fluide traverse un milieu poreux. En écoulement forcé laminaire ($Re_{pore} \leq 1$), elle est donnée par la loi de Darcy :

$$Bo = \mu_a \times q \times e \quad (2.2)$$

Avec :

- Re : nombre de Reynolds ;
- Bo : perméabilité (m^2) ;
- μ_a : viscosité dynamique de l'air ($Pa.s$) ;
- $q = \frac{V_{air}}{(A \times \Delta P \times t)}$: débit spécifique sous une pression unitaire ($m/(Pa.s)$) ;
- V_{air} : volume d'air qui traverse l'échantillon pendant la mesure (m^3) ;

- A : surface de l'échantillon soumis au passage de l'air (m^2);
- ΔP : différence de pression entre les deux faces du papier (Pa);
- t : durée de la mesure (s);
- e : épaisseur de l'échantillon (m).

L'objectif premier sera donc de pouvoir comparer les différents papiers à perméabilité équivalente. Une petite étude sera ensuite nécessaire pour déterminer les critères caractéristiques de chaque papier. Après comparaison des papiers suivant leur nature chimique, le type de filtre le plus adapté au test ECT (nature de la pâte, grammage, épaisseur, raffinage...) sera choisi pour être utilisé dans la suite de l'étude.

2.3.2 Mise en oeuvre

La pâte de linters de coton

La première pâte utilisée pour la fabrication de formettes est la pâte de linters de coton blanchie et purifiée. Elle se présente en plaque industrielle. Des formettes de différent grammage sont réalisées, puis leur perméabilité à l'air est mesurée. La perméabilité des papiers de linters étant très grande, les appareils employés habituellement (Bendsen NF Q03-076 et Gurley NF ISO 5636-5) ne sont pas adaptés. Seul le dispositif du Vase de Mariotte permet de mesurer la perméabilité de ces papiers (cf. partie Matériel et Méthodes). La perméabilité élevée est essentiellement due au fait que les formettes sont parsemées de trous macroscopiques, visibles à l'œil nu, répartis de façon aléatoire. Cette caractéristique engendre aussi un problème de dispersion élevée dans les mesures effectuées sur une seule et même formette. Les résultats des mesures de perméabilité avec les formettes de linters de coton sont donnés sur la figure 2.1. Le point relatif au papier-filtre Whatman est également placé sur la figure. Son grammage est de 75 g/m^2 et sa perméabilité de $7,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$, donc nettement inférieure, à grammage égal, à celle des linters du laboratoire.

Pour éliminer la présence des trous et diminuer un peu la perméabilité, la pâte de linters est raffinée. Le raffinage va libérer les microfibrilles et ainsi augmenter les points de contact entre fibres. L'accroissement des liaisons inter-fibres s'accompagne d'une diminution de la porosité et d'un accroissement de la densité. Les mesures de perméabilité après raffinage sont plus homogènes qu'avant raffinage. La courbe de la figure 2.2 montre l'évolution de la perméabilité en fonction du degré Schopper ($^{\circ}\text{SR}$). Ces mesures ont été réalisées sur des formettes de 62 g/m^2 .

Les pâtes kraft

Des formettes de différent grammage ont été fabriquées avec les pâtes Tofte et Norkraft. Ces pâtes ne sont pas raffinées (le degré Schopper de la pâte Norkraft est de 16). Les mesures effectuées montrent que ces deux papiers ont des valeurs de perméabilité similaires pour un grammage donné. Voici quelques valeurs reportées dans le tableau 2.2.

Pour un grammage équivalent à celui des formettes de linters étudiées pour l'influence

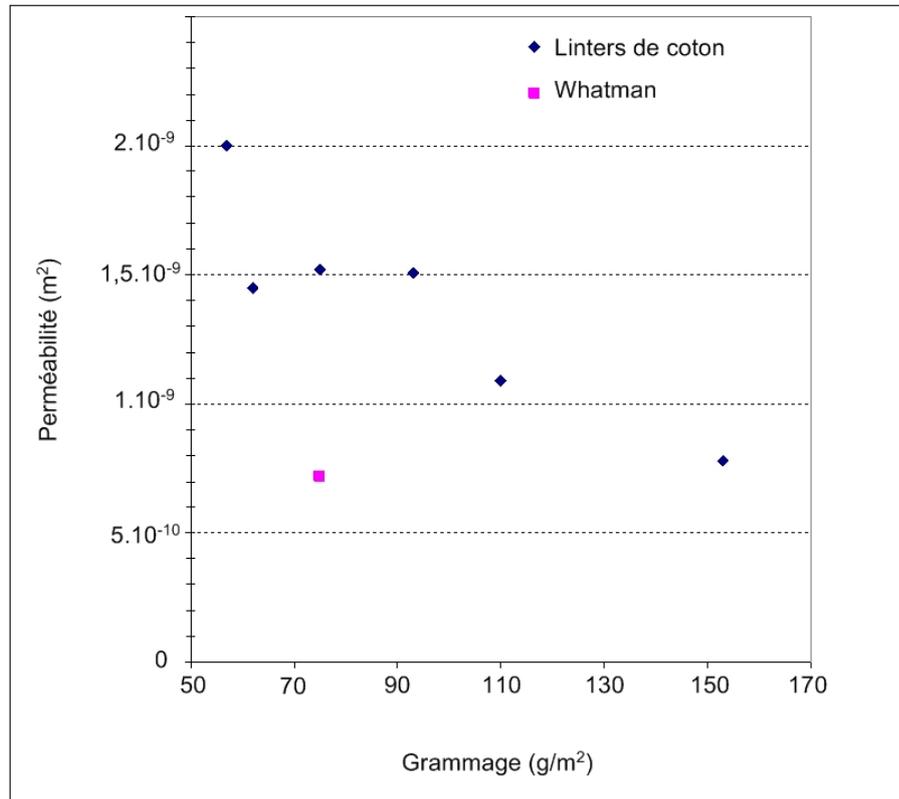


FIG. 2.1 – Évolution de la perméabilité à l'air en fonction du grammage.

Grammage (g/m^2)	Perméabilité Tofte (m^2)	Perméabilité Norkraft (m^2)
35	6×10^{-10}	$5,8 \times 10^{-10}$
60	$2,9 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-10}$
75	$2,1 \times 10^{-10}$	2×10^{-10}
100	$1,9 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-10}$

TAB. 2.2 – Perméabilité en fonction du grammage pour des formettes de pâte Tofte et Norkraft non raffinées.

du raffinage sur la perméabilité (62 g/m^2), les formettes Tofte et Norkraft présentent une perméabilité comprise entre 2×10^{-10} et $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2$. Ces valeurs sont nettement plus faibles que celles des formettes de linters non raffinées ou faiblement raffinées. La courbe de la figure 2.2 permet de trouver le degré de raffinage des linters qui engendre une perméabilité comparable à celle mesurée sur les formettes kraft. Ce degré de raffinage est compris entre 32 à 35 °SR. Pour pouvoir comparer, à perméabilité équivalente, les formettes Norkraft et Tofte avec les formettes de Linters de coton, il a été choisi de raffiner la pâte de linters de coton à 32 °SR. Des formettes de différent grammage ont donc été réalisées avec les pâtes précédemment citées. Le courant de génération de charge a été mesuré avec ces formettes (cf. figure 2.3).

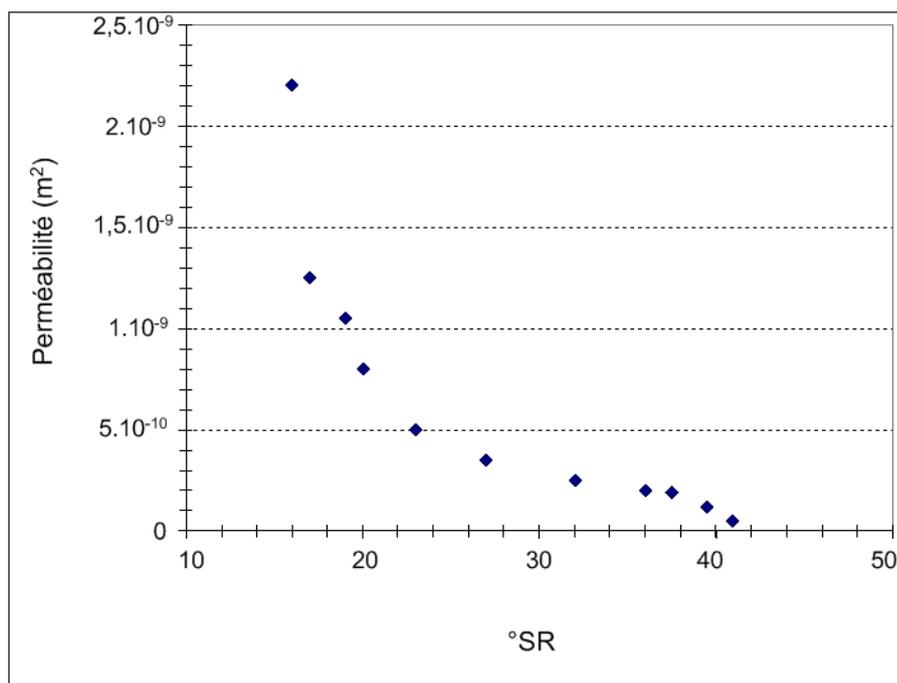


FIG. 2.2 – Évolution de la perméabilité à l'air en fonction du raffinage. Papier de linters de coton de 62 g/m^2 .

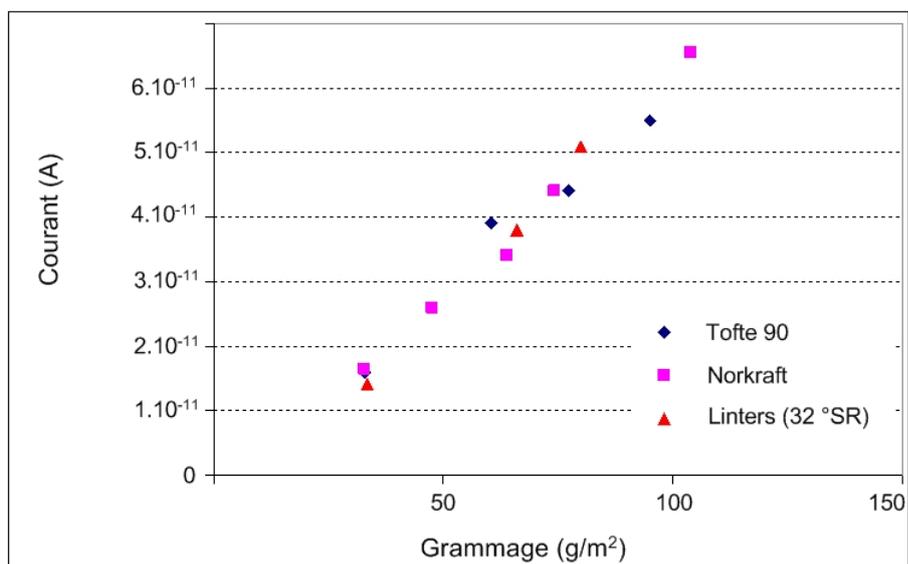


FIG. 2.3 – Mesure du courant de génération de charge (ECT) pour des papiers réalisés à partir de trois pâtes différentes. Influence du grammage.

Il apparaît que le courant de génération augmente quand le grammage (et donc l'épaisseur) augmente. La valeur du courant est donc liée en partie à la quantité de matière fibreuse en contact avec l'huile pendant l'écoulement. Cette quantité de matière est représentée par

la surface totale des capillaires S_c dans lesquelles l'huile circule. Pour pouvoir calculer la surface S_c , il est nécessaire de calculer le rayon de pore moyen, ainsi que le nombre de pores présents dans le volume de papier étudié. La surface totale de capillaire sera calculée au moyen du modèle du pore équivalent décrit dans le paragraphe suivant.

2.4 Modèle du pore équivalent

Le phénomène d'électrisation par écoulement dépend de la géométrie du matériau poreux concerné par l'écoulement d'huile. Il est donc nécessaire de caractériser la porosité des différents papiers utilisés (diamètre, longueur et nombre de pores...). Cette caractérisation a été faite en utilisant le modèle du pore équivalent fondé sur la modélisation simple et conventionnelle de Kozeny Carman (Kozeny 1927 ; Carman 1937).

On considère que les papiers-filtres sont des milieux poreux homogènes et isotropes. Chaque papier, couche poreuse d'épaisseur L , est assimilée à un faisceau de N capillaires identiques, de diamètre d_c , de longueur L_c et de section circulaire constante. L_c est toujours supérieur à L du fait du parcours tortueux du fluide dans la couche poreuse. Ces deux grandeurs sont reliées par le coefficient de tortuosité τ égal à 1,66 pour un empilement de fibres cellulosiques ($\tau = L_c/L$) (Dullien 1979). La loi de Poiseuille, pour un écoulement laminaire (Reynolds calculé de l'ordre de 10^{-3} dans le cas du dispositif ECT), s'applique à travers les tubes capillaires :

$$\frac{\Delta P}{L_c} = 32\mu \frac{u_c}{d_c^2} \quad (2.3)$$

avec

- ΔP : différence de pression entre les deux faces du papier-filtre (Pa) ;
- u_c : vitesse du fluide dans le tube ($m.s^{-1}$) ;
- μ : viscosité du fluide (Pa.s).

La vitesse du fluide dans un capillaire peut être calculée à partir de la vitesse en fut vide u_0 , de la porosité et de la tortuosité (relation de Dupuit modifiée). En effet, $u_c = u_0\tau/\epsilon$. Le débit d'huile imposé Q_0 est constant et la différence de pression entre les deux faces du papier est mesurée. La valeur du diamètre des capillaires peut donc être estimée, pour chaque papier d'épaisseur L , par :

$$d_c = \sqrt{\frac{32\mu Q_0 \tau^2 L}{\Delta P S \epsilon}} \quad (2.4)$$

On suppose que le débit total du liquide Q_0 traversant le filtre est égal à la somme de N débits élémentaires de fluide Q_{el} circulant dans un capillaire :

$$Q_0 = N Q_{el} \quad (2.5)$$

Or, le débit élémentaire s'exprime par :

$$Q_{el} = u_c \pi d_c^2 / 4 \quad (2.6)$$

La valeur de N peut être calculée à partir des deux dernières égalités :

$$N = \frac{4S\epsilon}{\tau\pi d_c^2} \quad (2.7)$$

Les valeurs des paramètres intervenant dans les équations précédentes sont regroupées dans le tableau 2.3.

Paramètres	Sigle	Valeurs
Viscosité de l'huile à 20 °C (<i>Pa.s</i>)	μ	$1,46 \times 10^{-2}$
Débit de l'huile ($m^3.s^{-1}$)	Q_0	$1,67 \times 10^{-6}$
Surface du papier-filtre (m^2)	S	$11,3 \times 10^{-5}$

TAB. 2.3 – Données concernant l'huile DIALA S et le papier-filtre

Chaque papier fabriqué au LGP2 est de ce fait caractérisé par son grammage (g), son épaisseur (L), le nombre de pores équivalents qu'il contient (N), et leur diamètre (r_c). Les valeurs de ces paramètres sont données dans les tableaux 2.4 à 2.8. Les diamètres de pore varient entre 4 et 12 μm pour les papiers fabriqués à partir de la pâte Tofte et Norkraft. Ils varient entre 6 et 15 μm pour les papiers de Linters de coton non raffinés. Les épaisseurs des papiers-filtres sont comprises entre 68 et 180 μm pour la pâte Tofte et Norkraft, et entre 218 et 418 μm pour le Linters. Pour le filtre Whatman, le rayon moyen de pore est de 3,9 μm . Cette valeur est cohérente avec les valeurs des rayons de pore mesurées sur les photos prises au Microscope Electronique à Balayage (cf. Figure 2.4). Les valeurs des tableaux 2.6 et 2.7 montrent l'impact du raffinage sur les propriétés physiques du papier. Par exemple, la formette de Linters non raffinée de grammage 84 $g.m^{-2}$ présente une épaisseur de 218 μm , alors que pour un grammage similaire (80 $g.m^{-2}$) le Linters raffiné présente une épaisseur de 162 μm . A grammage constant, le raffinage tend à diminuer la porosité.

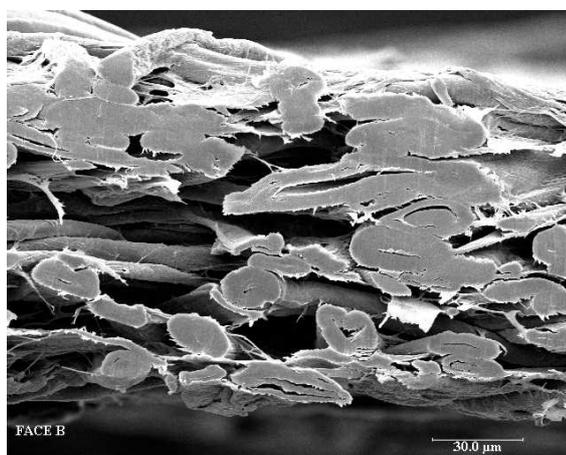


FIG. 2.4 – Filtre Whatman 541 : photo M.E.B.

formette	g ($g.m^{-2}$)	L (μm)	ϵ	r_c (μm)	N (10^6)	Sc ($10^{-3} m^2$)	I ($10^{-11} A$)	Q_e ($C.m^{-3}$)
7	95	170	0,64	1,8	4,1	13,4	5,5	$3,29 \cdot 10^{-5}$
9	77.4	144	0,65	1,9	4	11,3	4,4	$2,63 \cdot 10^{-5}$
10	60.5	116	0,66	2,1	3,1	8,1	3,9	$2,34 \cdot 10^{-5}$
13	33	68	0,69	4,9	0,6	2,2	1,6	$9,58 \cdot 10^{-6}$

TAB. 2.4 – Tofte 90 : Caractéristiques physiques.

formette	g ($g.m^{-2}$)	L (μm)	ϵ	r_c (μm)	N (10^6)	Sc ($10^{-3} m^2$)	I ($10^{-11} A$)	Q_e ($C.m^{-3}$)
12	104	180	0,63	1,9	3,8	13,4	6,5	$3,92 \cdot 10^{-5}$
7	74	134	0,64	2,1	3,2	9,3	4,4	$2,63 \cdot 10^{-5}$
2	64	120	0,65	2,3	2,8	7,8	3,4	$2,04 \cdot 10^{-5}$
9	48	92	0,65	2,6	2,1	5,1	2,6	$1,56 \cdot 10^{-5}$
13	33	70	0,69	3,5	1,3	3,2	1,6	$9,82 \cdot 10^{-6}$

TAB. 2.5 – Norkraft : Caractéristiques physiques.

formette	g ($g.m^{-2}$)	L (μm)	ϵ	r_c (μm)	N (10^6)	Sc ($10^{-3} m^2$)	I ($10^{-11} A$)	Q_e ($C.m^{-3}$)
3+	169	418	0,73	5,4	52,8	12,1	1,4	$8,36 \cdot 10^{-6}$
10	136	341	0,74	6,1	43,6	9,5	1	$5,87 \cdot 10^{-6}$
9-	89	230	0,75	12,1	11	3,2	0,43	$2 \cdot 10^{-6}$
10-	84	218	0,75	8,3	23,3	4,3	0,46	$2,75 \cdot 10^{-6}$

TAB. 2.6 – Linters non raffiné (12°SR) : Caractéristiques physiques.

formette	g ($g.m^{-2}$)	L (μm)	ϵ	r_c (μm)	N (10^6)	Sc ($10^{-3} m^2$)	I ($10^{-11} A$)	Q_e ($C.m^{-3}$)
11	80	162	0,68	1,7	5,2	14,8	5,1	$3 \cdot 10^{-5}$
5	66	139	0,68	2,1	3,3	10,1	3,8	$2,28 \cdot 10^{-5}$
7	33	85	0,74	7,4	2,9	2	1,4	$8,38 \cdot 10^{-6}$

TAB. 2.7 – Linters raffiné (32°SR) : Caractéristiques physiques.

formette	g ($g.m^{-2}$)	L (μm)	ϵ	r_c (μm)	N (10^6)	Sc ($10^{-3} m^2$)	I ($10^{-11} A$)	Q_e ($C.m^{-3}$)
wh	75	150	0,68	4,5	1,3	7	2,6	$1,5 \cdot 10^{-5}$

TAB. 2.8 – Whatman : Caractéristiques physiques.

2.4.1 Influence de la nature chimique et du raffinage de la pâte

Pour chaque papier-filtre, le courant de génération de charge électrique est mesuré. La densité volumique de charge convectée Q_e est également calculée. Elle s'exprime par :

$$Q_e = \frac{I}{Q_0} \quad (2.8)$$

avec :

- I : courant de génération de charge (A) ;
- Q_0 : débit d'huile ($m^3.s^{-1}$).

Nous avons vu que le courant de génération de charge augmente lorsque le grammage de la feuille augmente. La quantité de charges générées est donc proportionnelle à la surface des fibres qui vont être en contact avec l'écoulement d'huile. Cette surface correspond à la surface totale des capillaires Sc définie par :

$$Sc = 2\pi r_c N L_c \quad (2.9)$$

La figure 2.5 présente l'évolution de Q_e en fonction de Sc pour les différentes pâtes testées.

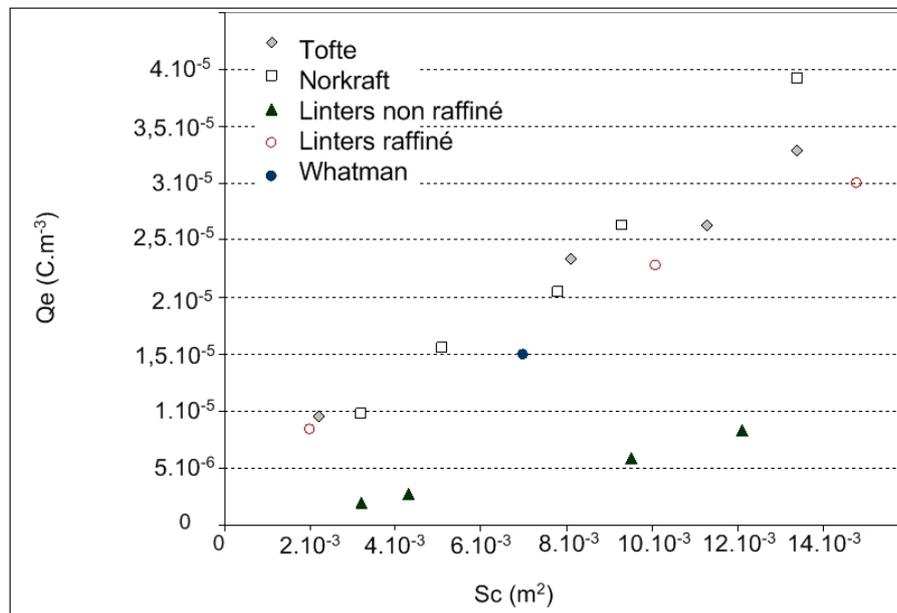


FIG. 2.5 – Influence de la surface de capillaire sur la densité volumique de charge convectée.

Les valeurs de Q_e sont similaires pour les papiers de pâte Tofte et Norkraft. Ce résultat montre que la présence de lignine n'a pas d'influence notable sur le courant de génération de charge. Par contre, les charges engendrées par le papier composé de linters non raffinés sont beaucoup plus faibles que les charges engendrées par les deux pâtes kraft. Ce résultat est cohérent avec les études qui ont montré que les fibres de linters de coton engendrent

une très faible électrisation statique (Botaro et Gandini 1998). Cela rejoint également les résultats des travaux antérieurs effectués au LEA qui ont été présentés dans le premier chapitre de cette partie. De plus, d'après l'expérience réalisée avec les linters oxydés, nous pouvons affirmer que les fonctions mises en jeu sont les acides carboxyliques.

Dans 100 g de pâte, le nombre de molles de groupements carboxyliques portés par les hémicelluloses est d'environ 5×10^{-3} . Les linters de coton en contiennent cinq fois moins. Si l'on compare la charge générée au nombre de groupements carboxyle présents dans la pâte, on se rend compte que le nombre de sites mis en jeu pour produire la charge est négligeable devant le nombre total de sites. Par exemple, la formette de linters non raffinés « 10- » du tableau 2.6 contient 9×10^{-8} mol de groupements carboxyle. La charge générée par ce papier est de $1,5 \times 10^{-9}$ C, ce qui correspond à $1,6 \times 10^{-14}$ mol d'électron. Même si l'on considère que seulement 1% des sites carboxyliques totaux sont accessibles à l'huile (ce qui donne 9×10^{-10} mol), le nombre de charges générées reste très petit par rapport au nombre de sites carboxyliques. On peut donc en conclure que le phénomène de génération de charge n'est pas limité par le nombre de sites carboxyliques, même dans le cas où la pâte en contient peu.

Le phénomène est certainement limité par l'accessibilité aux sites. Cette hypothèse est confirmée par les résultats obtenus avec la pâte de linters raffinée : la génération de charge est plus importante. Si l'on compare deux formettes présentant une surface capillaire similaire (la formette « 10 » du linters non raffiné et la formette « 5 » du linters raffiné), on remarque que la charge générée par la formette raffinée est quatre fois plus importante que la charge générée par la formette non raffinée. Plusieurs effets engendrés par le raffinage peuvent expliquer cette augmentation. Tout d'abord, le raffinage augmente la fibrillation. Cette fibrillation augmente la surface mouillée par l'huile (la surface des fibrilles n'est pas prise en compte dans la surface hydrodynamique S_c). Davantage de sites sont donc accessibles. Le deuxième effet influent du raffinage est l'augmentation de l'hydratation des fibres. Comme nous allons le voir dans la suite du manuscrit, l'eau participe à la dissociation des groupements carboxyle, et donc à la génération de charge. L'augmentation de l'hydratation des fibres participe donc certainement à l'augmentation de la génération de charge.

La valeur de Q_e calculée pour le filtre Whatman est de $1,4 \times 10^{-5} \text{ C.m}^{-3}$. Cette valeur est proche de celle du papier de Linters raffinés. La pâte servant à fabriquer le papier-filtre Whatman a certainement été raffinée pour donner une meilleure résistance physique au papier.

Enfin, des formettes ont été réalisées avec de la pâte kraft raffinée (30°SR) et de la pâte fournie par Weidmann. Il n'a pas été possible de faire des mesures ECT car le raffinage a rendu ces pâtes beaucoup moins perméables à l'huile. La pression mesurée dans le dispositif était supérieure à 4 bars, alors qu'elle est de 2 dans des conditions « normales ». La montée en pression dans la seringue en verre risque de casser celle-ci. De plus, des fuites apparaissent dans le montage au niveau des joints et robinets. L'effet du raffinage n'a donc pas pu être étudié sur des formettes de pâte kraft.

2.4.2 Différenciation des effets de la nature chimique des fibres et des effets structuraux

Pour synthétiser les résultats précédents, on peut dire que trois facteurs rentrent en jeu dans le phénomène de génération de charge : la nature chimique de la pâte, la surface totale de capillaires (Sc) et la texture de la paroi.

Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence l'influence spécifique de la texture et de la nature chimique du milieu poreux à surface hydrodynamique Sc égale. Il apparaît ainsi que les pâtes chimiques Norkraft et Tofte engendrent une génération de charge plus élevée que la pâte de linters non raffinée. Ces pâtes sont constituées de différents composants (cellulose, hémicelluloses, et lignine pour la Norkraft), ce qui leur procure une nanostructure hétérogène. Les parois de leurs fibres sont moins compactes que celles des linters, ce qui favorise une meilleure mouillabilité. Les sites carboxyliques sont donc certainement plus accessibles dans le cas des pâtes kraft que dans le cas de la pâte de linters.

La pâte de linters raffinée présente un courant du même ordre de grandeur que ceux des pâtes Tofte et Norkraft. La part de courant produite à cause du raffinage équivaut à la part de courant engendrée par la physico-chimie des deux pâtes kraft.

Cependant, à composition chimique égale, l'effet textural du milieu apparaît très important lorsque l'on compare les courbes des pâtes de Linters raffinés et non raffinés. La surface spécifique est calculée à partir du rayon hydrodynamique de pore, elle ne prend donc pas en compte l'espace interne des parois. A surface de capillaire hydrodynamique égale, le papier de linters non raffiné est plus compact, les parois des fibres sont moins ouvertes, moins mouillantes. La quantité d'interface est donc moindre, ce qui peut expliquer le courant plus faible obtenu avec ce papier. Une mesure de surface BET aurait été pertinente pour compléter les résultats. Ainsi, le raffinage (augmentant l'état de fibrillation des parois, leur rugosité et l'hydrophilie des fibres) apparaît comme fortement contributeur du développement de la charge convectée (Q_e).

2.5 Conclusions et choix du papier pour le dispositif ECT-kraft

Les mesures de la Tendance à la Charge Électrostatique effectuées sur des papiers de composition physico-chimique différente ont révélé que les papiers contenant des hémicelluloses (Tofte et Norkraft) engendrent une densité volumique de charge plus élevée que les papiers fabriqués à partir de cellulose pure (linters de coton). Cela semble dû à l'accessibilité des groupements ionisables au sein des parois fibreuses, groupements essentiellement portés par les hémicelluloses (acides uroniques).

L'accessibilité des groupements est liée à la mouillabilité des parois, qui est différente suivant le type de pâte. La présence de lignine n'a pas d'effet sur la valeur du courant. Le raffinage d'une pâte de linters augmente considérablement son aptitude à la génération de

charge. Cela semble dû à une meilleure accessibilité des groupements fonctionnels dans la pâte raffinée. Ces résultats montrent que la tendance des mesures du courant de génération de charge (ECT) concorde avec celle du courant d'accumulation obtenue sur la boucle d'essais.

Enfin, ces tests ont mis en évidence que la génération de charge est dépendante du couple huile-carton. Le choix du papier-filtre Whatman comme référence pour la mesure d'ECT est discutable. Le papier-filtre Whatman, composé de cellulose pure, est peu représentatif du carton utilisé dans les transformateurs.

Le papier choisi pour la suite des tests ECT est un papier fabriqué avec de la pâte Norkraft. Cette pâte est davantage représentative du matériau utilisé pour la fabrication des cartons de transformateur. Par contre, cette pâte n'est pas raffinée, pour des raisons de perméabilité à l'huile trop faibles. De même, la pâte fournie par Weidmann ne peut pas être utilisée pour la conception des formettes à cause de son degré de raffinage. Le grammage des formettes sera compris entre 70 et 95 g/m^2 . Le montage ECT, lorsqu'il sera employé avec des filtres fabriqués en laboratoire à partir de pâte kraft, sera appelé «ECT-kraft ».

Troisième partie

Étude d'additifs pour une meilleure compréhension du phénomène d'électrisation par écoulement

Introduction

Le phénomène d'électrisation par écoulement dans les transformateurs de puissance est étudié depuis une trentaine d'années, mais à l'heure actuelle, aucun additif n'a permis de l'éradiquer. L'additif idéal serait un additif soluble dans l'huile qui agirait sur la paroi des cartons et papiers pour inhiber la génération de charges électriques à l'interface. Cet additif ne devrait pas modifier la conductivité de l'huile, ni ses autres propriétés diélectriques et physico-chimiques. Il faudrait également que cet additif soit stable et efficace dans le temps, et qu'il n'accélère pas le vieillissement des matériaux isolants. Afin de pouvoir trouver l'additif adéquat, il est nécessaire de comprendre le processus de génération de charge à l'interface. Un grand nombre de questions se posent.

- Quels sont les molécules de l'huile et du papier qui interagissent ?
- Quels sont les types d'interactions (réactions chimiques, interactions ioniques...)?
- Quels sont les paramètres qui limitent le phénomène (diffusion, migration, cinétique des réactions...)?

Pour pouvoir répondre à ces questions, nous avons choisi de modifier le papier ou l'huile par l'ajout d'additifs ayant des propriétés différentes (sels, surfactants, acides, bases...). Les effets observés ont permis de proposer un certain nombre d'hypothèses quant au mécanisme de génération de charge à l'interface. Ces hypothèses seront présentées dans la quatrième partie.

La troisième partie concerne les résultats obtenus avec les différents additifs. Le premier chapitre de cette partie sera consacré à un état de l'art concernant la rétention de composés ioniques par des fibres de pâtes kraft. Le deuxième chapitre présentera les études réalisées sur la boucle du LEA. L'influence d'additifs ajoutés dans l'huile sur la charge accumulée dans le carton et sur le courant de génération a été mise en évidence. Dans un troisième et quatrième chapitre seront présentés les résultats des tests ECT-kraft obtenus avec des papiers et des huiles additivés. Enfin, le cinquième chapitre mettra en relief l'influence de l'humidité du papier sur le courant de génération de charge.

Chapitre 1

Rétention d'additifs à la surface des fibres de pâte kraft

1.1 Origine des charges sur les fibres cellulosiques

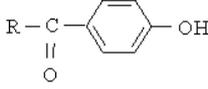
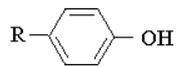
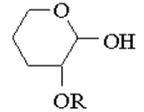
1.1.1 Généralités

Les constituants majeurs du bois, c'est à dire la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et d'autres polysaccharides présents en faible quantité, contiennent des groupements ionisables. Parmi eux, seuls les groupements carboxyle portés par les hémicelluloses sont ionisés dans des conditions de pH neutre ou légèrement acide. Les groupements phénoliques de la lignine, quant à eux, ne sont pas très influents. Ce sont des acides très faibles (pK_a compris entre 7 et 11, en moyenne autour de 10) et leur ionisation demande des conditions alcalines. Les alcools, particulièrement ceux des polysaccharides, sont des acides si faibles ($pK_a \approx 13$) qu'ils sont ionisés seulement en présence d'une base forte. Lors des différents procédés de fabrication de la pâte (chimiques ou mécaniques, stades de blanchiments...), l'accessibilité et le nombre de groupements acides carboxyliques changent. Les travaux de Sjostrom (1989) décrivent les différents groupements acides du bois (cf. tableau 1.1) et des pâtes suivant leur procédé de fabrication.

Différentes méthodes existent pour déterminer la quantité totale des groupements anioniques ionisables. Les groupes concernés sont majoritairement les fonctions acides carboxyliques, et les fonctions sulfoniques (RSO_3H) dans le cas de pâtes issues du procédé au bisulfite. Fardim *et al.* (2002) ont comparé ces différentes techniques de dosage. Il apparaît d'après cette étude que les deux meilleures méthodes sont le dosage par conductimétrie et le dosage par adsorption de bleu de méthylène. Les taux de groupements anioniques de pâtes kraft non blanchies sont données dans le tableau 1.2.

1.1.2 Les groupements carboxyliques

Les groupements acides uroniques des xylanes sont les principaux porteurs de charge (acides carboxyliques), dans le bois et dans les différents types de pâtes. Les pâtes kraft

Groupement	Structure	pKa (25°C)	Degré d'ionisation à pH=7 (%)
Carboxylique	R-COOH (minorité)	4 - 5	99 - 99,9
	R-CH(OR')COOH	3 - 4	99,9 - 99,99
Phénolique		7 - 8	10 - 50
		9,5 - 10,5	0,03 - 0,3
Alcool	R-CH(OH)-R' (minorité)	15 - 17	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁶
	R-CH(OR')CH(OH)-R''	13,5 - 15	10 ⁻⁶ - 3.10 ⁻⁵
Hémiacetal		12 - 12,5	10 ⁻³ - 3.10 ⁻⁴

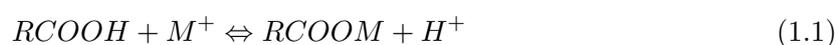
TAB. 1.1 – Les groupements acides du bois

Pâte	Dosage Conductimétrique	Adsorption de Bleu de méthylène
Bouleau	124 ± 2	115 ± 3
Pin	79 ± 2	81 ± 2
Eucalyptus	105 ± 3	104 ± 5

TAB. 1.2 – Groupements anioniques totaux ($\mu\text{mol}/g$) dans les pâtes kraft de différentes espèces de bois déterminés par la méthode conductimétrique et par la méthode au bleu de méthylène.

contiennent également des acides formés au cours de la cuisson alcaline (acides héménuro-niques).

Tous les groupements acides carboxyliques ne participent pas au phénomène d'échange d'ions, car certains sont situés dans des régions inaccessibles, et d'autres sont sous forme stable de lactones (cf. lexique) ou d'esters. La plupart des méthodes qui permettent de déterminer le taux de groupements carboxyle dans les matériaux cellulosiques sont basées sur l'échange de cation (M^+) suivant l'équation 1.1 :



L'augmentation des ions H^+ ou la diminution des cations M^+ est mesurée. Certaines conditions sont nécessaires pour que l'équilibre soit déplacé vers la droite. Une comparai-

son des méthodes a été faite par Whistler et BeMiller (1963). Trois méthodes se révèlent satisfaisantes : une méthode alcalimétrique, une méthode par échange de calcium, et une méthode employant le colorant bleu de méthylène (Davidson 1948). Le bleu de méthylène est un chlorure d'une base forte. Sa formule est représentée sur la figure 3.1. Le bleu de méthylène s'adsorbe sur les groupements carboxyliques à pH 7,8. Le pH est fixé en utilisant une solution de tampon barbital (acide barbiturique). A l'équilibre, la quantité de molécules de bleu de méthylène adsorbées est égale à la quantité de groupements carboxyliques de la suspension fibreuse étudiée. La détermination de la concentration du colorant se fait par méthode spectrophotométrique à 625 nm (cf. Matériel et Méthodes).

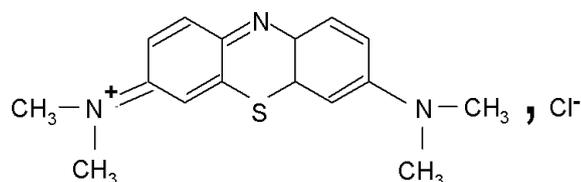


FIG. 1.1 – Formule chimique du bleu de méthylène

1.2 Adsorption de composés ioniques sur les fibres celluloses

1.2.1 Généralités

Beaucoup d'études ont porté sur l'adsorption de cations métalliques par différents matériaux adsorbants, particulièrement dans le domaine du traitement des eaux usées. Des matériaux végétaux comme la tourbe, la sciure de bois, mais aussi la silice, le charbon actif et le kaolin ont été étudiés Ulmanu *et al.* (2003) ; Mckay et Porter (1997) ; Ritchie *et al.* (1999). Dans une étude concernant le piégeage du cuivre par du gel de silice, certains auteurs ont montré que le pH de la solution pour lequel il y a une diminution rapide du cuivre est compris entre 3,75 et 5,75. Dans cette gamme de pH, il apparaît que le cation est absorbé en tant qu'espèce monovalente hydrolysée (Ha *et al.* 2000). Une autre étude sur le cas du cuivre (Ulmanu *et al.* 1996) a montré que pour différents substrats adsorbants, le temps de contact maximal est compris entre 1 et 3 heures. Le meilleur résultat est obtenu avec un substrat de cendre alimentaire, le moins bon avec un gel de silice. La concentration en cuivre de la solution à traiter est aussi un paramètre important, ainsi que la nature du contre-ion.

1.2.2 Les fibres celluloses

Il a été vu ci-dessus que les fibres de bois portent des charges négatives. Ces charges proviennent de certains groupements fonctionnels liés de façon covalente aux polymères constitutifs du bois. Ces groupes ont un caractère acide, et peuvent être ionisés sous certaines

conditions, générant une charge. Le contre-ion positif, qui maintient l'électroneutralité, peut s'échanger avec un autre cation présent dans la solution environnante. Ceci explique le fait que les fibres cellulosiques sont des échangeurs de cations.

L'interaction entre des ions métalliques et une pâte kraft délignifiée par l'oxygène en milieu alcalin a été étudiée par Athley et Ulmgren (2001). Les propriétés acido-basiques ont été attribuées aux groupements acides carboxyliques et ont été décrites par une constante d'équilibre et une valeur de capacitance pour la double couche électrique. Dans le cas d'un cation divalent Me^{2+} en présence de groupements carboxyliques, le modèle du complexe $Me(COO)^+$ est celui qui a été retenu, par rapport à $Me(COO)_2$. Cependant, pour une pâte modifiée contenant beaucoup de groupements carboxyliques (200 à 400 mmol/kg de pâte), il est envisageable d'avoir le complexe $Me(COO)_2$. La pâte kraft utilisée dans notre étude contient environ 100 mmol/kg.

Une étude portant sur l'échange d'ions de pâtes kraft utilisant la théorie de Donnan a été proposée par Towers et Scallan (1996). Lorsque les fibres de la pâte sont placées dans une solution électrolytique, les anions acides des groupements des fibres entraînent une distribution inégale des espèces ioniques entre l'intérieur de la paroi fibreuse et la solution externe aux fibres. Le théorème de Donnan prédit de façon précise la distribution de cations entre la paroi fibreuse et la solution externe pour différents pH. L'auteur trouve une bonne corrélation entre la théorie et l'expérimental.

1.2.3 Exemple de l'adsorption du cuivre (II) par des composés cellulosiques ou lignocellulosiques

De nombreux travaux se sont focalisés sur l'adsorption de cations métalliques, et en particulier du cuivre, sur des substrats cellulosiques. De nombreux domaines font intervenir l'affinité des matériaux organiques pour les cations métalliques. Comme nous l'avons vu plus haut, certains matériaux cellulosiques sont utilisés dans le traitement de l'eau pour le piégeage des métaux lourds. Les produits chimiques à bases de cuivre sont utilisés en tant que conservateurs du bois depuis des dizaines d'années. Ils sont aussi utilisés dans les produits ignifuges.

Quelques résultats de travaux sur l'adsorption du cuivre sont présentés à la suite. Le cuivre est étudié de façon plus approfondie car il est un des additifs qui a été le plus employé au cours de cette thèse.

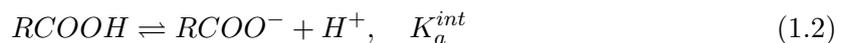
Michie (1961) a étudié la sorption du cuivre par différents matériaux cellulose et a montré que le taux d'ions cuivriques adsorbés est proportionnel aux taux de groupements carboxyle du matériau.

Les travaux de Farrah et Pickering (1978) montrent l'effet du pH et l'effet de la présence de ligands (cf. lexique) sur la sorption de métaux lourds par la cellulose (poudre de cellulose pour chromatographie). Une gamme de pH allant de 3,5 à 11 a été étudiée. Il semble que le nombre de cations métalliques adsorbés augmente lorsque le pH augmente, ceci étant dû à l'augmentation de l'ionisation des groupements acides. Deux types de groupes acides jouent un rôle dans l'adsorption des cations métalliques étudiés : le premier groupe a un

pKa de 4,4 et se trouve en concentration de 22 meq/kg (certainement des groupements carboxyliques), et le deuxième a un pKa de 7 et se trouve en concentration de 15 meq/kg. Le deuxième groupe d'acides ne devient significatif qu'en présence de ligands empêchant la précipitation des espèces pour un pH supérieur à 6. La source de ces groupes acides dans le matériau utilisé n'est pas clairement définie. Il est possible que la poudre de cellulose pour chromatographie employée ne soit pas pure et contienne des hémicelluloses ou autres impuretés contenant des groupes acides.

Acemioglu et Alma (2001) ont étudié l'adsorption du sulfate de cuivre penta-hydraté sur de la poudre lignocellulosique (fabriquée à partir de pâte au sulfite), à pH fixé et pour différentes températures et concentrations. L'auteur remarque que, lorsque la concentration en cuivre dans la solution augmente, la quantité absolue d'ions adsorbés par unité d'adsorbant augmente, mais le pourcentage d'adsorption diminue. L'étude cinétique montre que l'adsorption obéit à un modèle réversible du premier ordre. Les isothermes d'adsorption suivent les modèles de Freundlich et de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques du procédé d'adsorption (énergie libre standard, enthalpie standard et entropie standard) ont été déterminés. Il apparaît que la réaction d'adsorption en milieu aqueux des ions cuivre(II) par le matériau lignocellulosique est exothermique. La température n'a pas beaucoup d'influence sur l'état d'équilibre, mais une augmentation de celle-ci entraîne une diminution de la constante de la réaction d'adsorption. Enfin, cet auteur présume que le cuivre est lié à trois groupes hydroxyle de la cellulose grâce à des liaisons de type Van der Waals.

Enfin, une étude très complète sur la sorption des ions cuivriques en milieu aqueux par un substrat lignocellulosique issu du son de blé a été publiée par Ravat *et al.* (2000). Cet auteur propose une modélisation basée sur le modèle de complexation de surface pour décrire l'adsorption des protons et des ions cuivriques sur les groupes carboxyliques et phénoliques du matériau. Les prédictions du modèle s'accordent bien avec les données expérimentales obtenues. L'auteur souligne que l'adsorption de métaux sur des solides organiques dépend de la charge électrique de ces solides. Plusieurs approches modélisent les liaisons entre les protons et les métaux avec des supports solides, mais les modèles utilisés le plus souvent (modèle de Langmuir, de Freundlich, modèle d'échange d'ion, modèle du coefficient de partage) négligent l'influence électrostatique des surfaces chargées. Le modèle de complexation de surface choisi par Ravat tient compte des forces électrostatiques existantes dans la double couche à l'interface solide-liquide. Suivant ce modèle, l'équilibre de dissociation d'une fonction acide s'écrit :



La constante intrinsèque K_a^{int} est définie par :

$$K_a^{int} = \frac{\{RCOO^-\} \{H_s^+\}}{\{RCOOH\}} \quad (1.3)$$

$$= \frac{[RCOO^-] \{H^+\} e^{-\Psi F/RT}}{[RCOOH]} \quad (1.4)$$

où R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$), F est la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), T la température absolue (K), Ψ est le potentiel à la surface (V). H_s^+ représente un proton relâché à la surface mais pas encore transporté dans le volume de la solution. $[]$ représente des concentrations, $\{ \}$ représente des activités.

Le potentiel à la surface Ψ est relié à la densité de charge surfacique ρ_S à la paroi par la relation :

$$\rho_S = \sqrt{8RT\epsilon\epsilon_0 I \cdot 10^3} \sinh \frac{Z\Psi F}{2RT} \quad (1.5)$$

où ϵ est la constante diélectrique de l'eau, ϵ_0 est la permittivité du vide, Z est la valence de l'électrolyte et I la concentration molaire de l'électrolyte (M). La sorption du cation métallique (M^{2+}) est régit par l'équation de la réaction de complexation à la surface :



La constante intrinsèque de complexation de surface $K_{S,M}^{int}$ est définie par :

$$K_{S,M}^{int} = \frac{\{RCOOM^+\} \{H^+\}}{\{RCOOH\} \{M^{2+}\}} \quad (1.7)$$

C'est grâce à un programme informatique (FITEQL 3.2, Westall et Herlin, 1996) que l'auteur a optimisé le calcul des valeurs des constantes intrinsèques, à partir de données expérimentales. Il apparaît que les sites phénoliques ont plus d'affinité pour le cuivre que les sites carboxyliques. L'adsorption dépend du pH, et elle est maximale pour un pH compris entre 5 et 6. La force ionique de l'électrolyte support utilisé ($NaNO_3$) présente une petite influence sur l'équilibre de fixation. L'adsorption des cations semble meilleure si la force ionique est faible. L'effet de la présence de calcium sur la rétention du cuivre a également été étudiée. Il est confirmé que le cuivre est liée au substrat de façon plus forte que le calcium.

Pour conclure, les résultats des études citées précédemment sont résumés dans le tableau 1.3.

1.2.4 Conclusions

Les fibres de bois, ou autres composés lignocellulosiques, ont une grande affinité pour les cations, en particulier les cations métalliques (Pb, Cu, Zn, Cd...). Cette propriété d'échange d'ion a été attribuée à la présence de fonctions acides existant dans la cellulose, ou dans les autres constituants comme la lignine et les hémicelluloses. Ces sites responsables de l'adsorption des cations sont des groupements acides (hydroxyle, carboxyle et phénoliques). Suivant le type de matériaux (cellulose pure, substrat lignocellulosique...), ces groupes se trouvent en plus ou moins grande proportion. Il apparaît que le cuivre se fixe sous forme de complexe monodentate et que l'adsorption est maximale pour un pH compris entre 5 et 6. Les travaux présentés ont tous été réalisés en milieux aqueux, nous n'avons pas de quantification en milieu apolaire (huile).

	Farrah et Pickering (1978)	Acemioglu et Alma (2001)	Ravat <i>et al.</i> (2000)
Type de substrat	cellulosique	lignocellulosique	lignocellulosique
$[Cu^{2+}]$ (mol/l)	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
pH	5	5	5,6
[<i>suspension</i>] (%)	0,3	1	0,1
Temps de contact	24 h	14 min	20 h
Méthode dosage de Cu(II)	AAS* sur filtrat	Spectroscopie UV vis. sur filtrat	AAS* sur filtrat
$[Cu(II)]_{adsorbé}$ ($mg \cdot g^{-1}$) ($mol \cdot g^{-1}$)	0,76 $1,2 \cdot 10^{-5}$	3,66 $5,7 \cdot 10^{-5}$	18 $28,3 \cdot 10^{-5}$

TAB. 1.3 – Adsorption d’ions cuivriques par différents substrats organiques.
*AAS=spectroscopie d’absorption atomique

1.3 Interactions non ioniques à la surface des fibres

L’adsorption de surfactants non ioniques sur la cellulose en milieu aqueux n’est pas un sujet très répandu dans la littérature. Encore moins de travaux se sont focalisés sur les interactions entre surfactant non ionique et cellulose en milieu apolaire (huile ou autre). L’adsorption de surfactant non ionique à une interface solide - liquide en milieu aqueux va dépendre du type de surfactant (longueur de chaîne, nature de la tête polaire, concentration) et de la surface (hydrophilie). La silice est le matériau qui a été le plus étudié en tant qu’adsorbant hydrophile. Voici un résumé de ce qui a été observé sur les surfaces de silice avec des surfactants non ioniques de type poly(éthylène oxide) alkylkethers, dénotés C_nE_m . Pour une concentration basse de surfactant, l’adsorption est régie par l’attraction entre les têtes polaires et la surface, et la quantité adsorbée reste faible. Cela implique que les interactions sont faibles. Pour une concentration en surfactant proche de la concentration micellaire critique (CMC), l’adsorption augmente fortement et atteint une valeur plateau. Cette augmentation de l’adsorption est due aux attractions hydrophobes entre les chaînes hydrocarbonées des molécules de surfactant adsorbées. La concentration pour laquelle l’adsorption augmente fortement indique le début de la formation d’agrégats à la surface. Au niveau du plateau, la quantité de surfactants adsorbés et la structure de la couche qu’ils forment à l’interface dépendent des tailles relatives de la tête et de la queue hydrophobe de la molécule. Plus la tête est petite et plus la chaîne alkyle est longue, plus la valeur du plateau augmente. Concernant la structure de la couche adsorbée, la tendance est que les surfactants de petite tête forment des structures cylindriques étendues parallèlement à la surface. Lorsque la tête est plus grande, il se forme des agrégats de plus petite surface. Étant donné que l’attraction entre les groupes de tête et la surface est faible, il faut considérer le phénomène comme un auto-assemblage induit par la surface.

Torn *et al.* (2005) a étudié l’adsorption de surfactants non ioniques à la surface de cellulose microcristalline. L’étude est effectuée à 22°C et à pH=5, avec une solution de NaCl

à $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$ comme électrolyte. L'auteur conclut de ses résultats que l'affinité des surfactants est plus grande pour la cellulose que pour une surface hydrophile typique, comme la silice. La partie aliphatique (apolaire) et la partie oxyde d'éthylène (polaire) ont toutes deux une influence sur l'affinité du surfactant pour la cellulose. Pour une faible concentration, les molécules de surfactant sont couchées sur la surface gonflée de la cellulose. Pour une concentration plus élevée, l'attraction latérale entre les molécules de surfactant devient prépondérante. Pour une concentration supérieure à la CMC, l'adsorption n'augmente plus.

1.4 Conclusion

De nombreuses études portent sur les interactions ioniques et non ioniques à la surface des fibres cellulosiques en milieu aqueux, mais très peu concernent les milieux apolaires. D'après la littérature, en milieu aqueux, les cations métalliques sont adsorbés sur les groupements acides des fibres, en particulier les acides carboxyliques. En milieu polaire, la dissociation de ces acides va dépendre de la concentration en eau dans le milieu. Les interactions entre fibres et surfactant en milieu non aqueux est difficile à prévoir. Elles vont dépendre de l'affinité de la queue hydrophobe pour l'huile et de l'affinité de la tête hydrophile pour les fibres. La structure de la couche de surfactant est un facteur important.

Chapitre 2

Ajout d'additifs dans la boucle d'essai. Conséquences sur le phénomène d'électrisation par écoulement

2.1 Introduction

Les premiers essais du LEA en collaboration avec EDF concernant l'étude de l'huile contenant des additifs ont été effectués à partir de l'année 2000. Des analyses chimiques d'huiles ayant circulé dans les transformateurs de puissance ont montré la présence de sulfate de cuivre penta-hydraté ($Cu^{2+}SO_4^{2-}, 5H_2O$), sans doute liée à une dissolution ou corrosion du bobinage. La question qui se posait alors était de savoir si les concentrations mesurées (de l'ordre de quelques ppm) étaient de nature à influencer le phénomène d'électrisation dans les transformateurs. EDF confia l'étude à l'équipe d'électrofluidodynamique du LEA, pour que l'influence de l'additif soit testée sur la boucle d'essai. Une campagne de mesure a été lancée afin de quantifier la charge accumulée dans le carton, en fonction de différents paramètres (vitesse d'écoulement de l'huile, température...), pour des huiles neuves avec et sans additif ajouté. Ces campagnes de mesures, comme nous allons le voir, ont donné des résultats très intéressants et prometteurs quant à la découverte d'un remède au phénomène d'électrisation. Un des objectifs initiaux de la thèse a été de comprendre l'action de ce remède. Cependant, lors de la reproduction des expériences au début de la thèse (en 2004), deux ans après les premières mesures avec l'additif, les résultats prometteurs n'ont pas été reproduits avec la même intensité. Dans ce chapitre seront donc présentés les premiers résultats obtenus en 2000 et 2002 et ceux obtenus en 2004. Des hypothèses quant à la non reproductibilité des résultats seront avancées.

2.2 Mesures sur la grande boucle (2000)

Le principe de fonctionnement de la «grande boucle» est similaire à celui de la petite boucle présentée dans le chapitre 4 de la partie I. Seul un facteur d'échelle change. La grande boucle met en œuvre 40 litres d'huile alors que 20 litres seulement sont nécessaires dans la petite boucle. La grande boucle peut fonctionner avec deux veines de carton : une grande veine (1 m) et une petite veine (30 cm) identique à la veine utilisée dans la petite boucle. Seule la petite veine de carton a été utilisée pour les tests présentés ci-après.

2.2.1 Conditions opératoires

Les mesures ont été effectuées avec la petite veine de carton (longueur 30 cm) positionnée dans la grande boucle de circulation d'huile. Pour les expériences, 40 litres d'huile sont introduits dans la boucle, mais environ 35 litres d'huile circulent dans la veine. Le carton utilisé provient d'une plaque fournie par la société Jeumont Schneider Transformateur. Il a une épaisseur de 3 mm. L'huile utilisée est de l'Univolt 54 produite par ESSO. Les essais ont tout d'abord été réalisés avec de l'huile neuve sans additif. Puis la deuxième série de mesure a permis d'étudier l'influence d'un additif choisi : l'acétate de cuivre monohydraté ($(CH_3COO^-)_2, Cu^{2+}, H_2O$) de masse molaire 199,95 g/mol. Cet additif a été sélectionné car il est cristallin comme le sulfate de cuivre détecté dans l'huile usagée (non soluble dans l'huile). La forme monohydratée a été préférée pour ne pas introduire d'eau supplémentaire dans la boucle. La concentration choisie était de 2 ppm massique par rapport à l'huile. Le courant électrique lié à l'accumulation des charges dans le carton est mesuré. Une interpolation suivie d'une intégration de ce courant permettent d'obtenir la valeur de la charge accumulée dans le carton. Cette charge est proportionnelle à la montée du potentiel du carton et peut être dans certain cas responsable de micro-décharges. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 2.1.

Dispositif	Grande boucle + petite veine
Type d'huile	Esso Univolt 54
Volume d'huile total	40 l soit 33,6 kg
Volume d'huile qui circule	36 l soit 30,2 kg
Type de carton	Jeumont Schneider
Quantité de carton	130 g
Additif	Acétate de cuivre
Concentration	2 ppm / huile = 60 mg = 461 ppm /carton

TAB. 2.1 – Conditions expérimentales des mesures sur la grande boucle.

Les expériences sont effectuées à 5 températures différentes, en commençant par celles à 20 °C (20, 10, 20, 40, 60, 80 puis 20), et 3 débits (132, 220, 308 l/h).

2.2.2 Résultats

L'ajout de l'additif dans l'huile ne semble pas engendrer de modification significative de la conductivité électrique de l'huile, ni de la teneur en eau. Les évolutions de ces deux paramètres au cours des différentes expériences ont été suivies grâce aux appareils de mesure placés sur la boucle : cellule de conductivité et appareil de contrôle de l'humidité (Panametrics).

Les courbes obtenues à 20 °C pour les deux huiles (sans et avec additif) sont présentées sur les figures 2.1 et 2.2. Les deux courbes sont très différentes l'une de l'autre. La courbe de l'essai sans additif a une forme classique, le courant passe par un minimum puis tend vers zéro. La courbe de l'essai avec additif passe par un minimum mais revient rapidement vers des valeurs positives. Le courant reste faible et tend rapidement vers zéro. Ce comportement ressemble à celui relevé lors des mesures effectuées avec de l'huile contenant du benzotriazole (BTA). Ces essais sont présentés à la suite.

Les valeurs de la charge accumulée calculée par intégration à partir du courant d'accumulation sont données dans le tableau 2.2.

	Q (sans additif)	Q (avec additif)
10°C	$12,5 \times 10^{-9}$	$0,04 \times 10^{-9}$
20°C	$10,7 \times 10^{-9}$	$0,43 \times 10^{-9}$
40°C	7×10^{-9}	$0,12 \times 10^{-9}$
60°C	$11,5 \times 10^{-9}$	$0,34 \times 10^{-9}$
80°C	$12,8 \times 10^{-9}$	2×10^{-9}

TAB. 2.2 – Charge accumulée (C) dans le carton en fonction de la température de l'huile, pour un débit de 220 l/h.

A la suite de ces expériences, un morceau de carton de la veine a été délaminé en repérant les différentes feuilles. Chaque feuille est analysée afin de connaître son taux de cuivre. Les résultats obtenus vont permettre d'étudier la pénétration du cuivre dans la veine en carton. Les feuilles sont numérotées de 1 à 12, la première correspond à l'intérieur du carton, la douzième se trouve en surface du carton, côté circulation d'huile. Le taux de cuivre du carton neuf est d'environ 5 ppm. Les résultats de l'analyse élémentaire sont donnés sur la figure 2.3. La présence de cuivre est vérifiée sur l'épaisseur analysée. La moyenne de la proportion en cuivre dans le carton est de 23 ppm environ. Cela correspond à environ 11 μg de cuivre par feuille.

Une deuxième expérience a été menée pour valider celle-ci. Un nouveau morceau de carton de conduite est découpé, le carton est partiellement délaminé et une extraction en continu solide/liquide des feuilles isolées est pratiquée à l'aide d'un appareil soxhlet. Le solvant d'extraction est l'hexane et l'huile contenue dans le carton est extraite pendant 8 heures. De nouvelles analyses élémentaires sont pratiquées, le carton extrait renferme 10 ppm de cuivre. L'huile extraite contient également du cuivre (environ 20 ppm). Cette

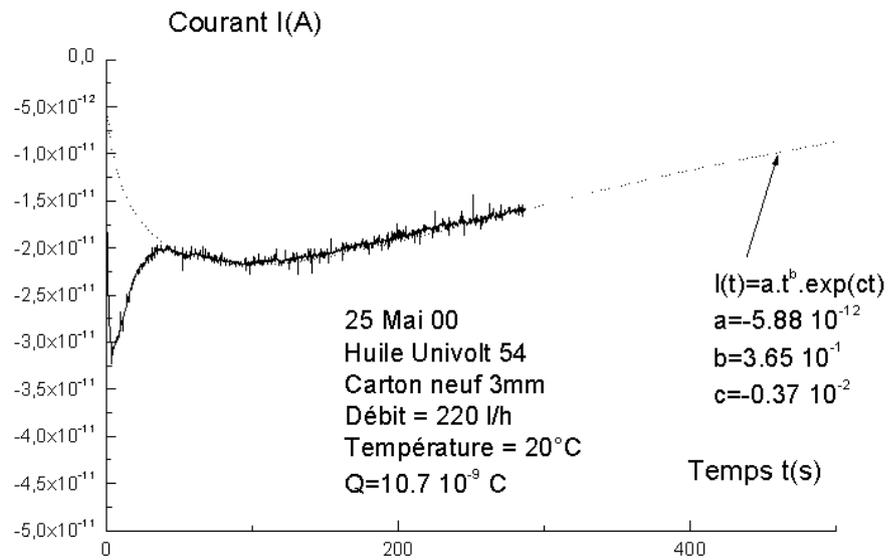


FIG. 2.1 – Evolution du courant de charge pour l’huile Univolt 54 pure (température 20°C, débit 220 l/h).

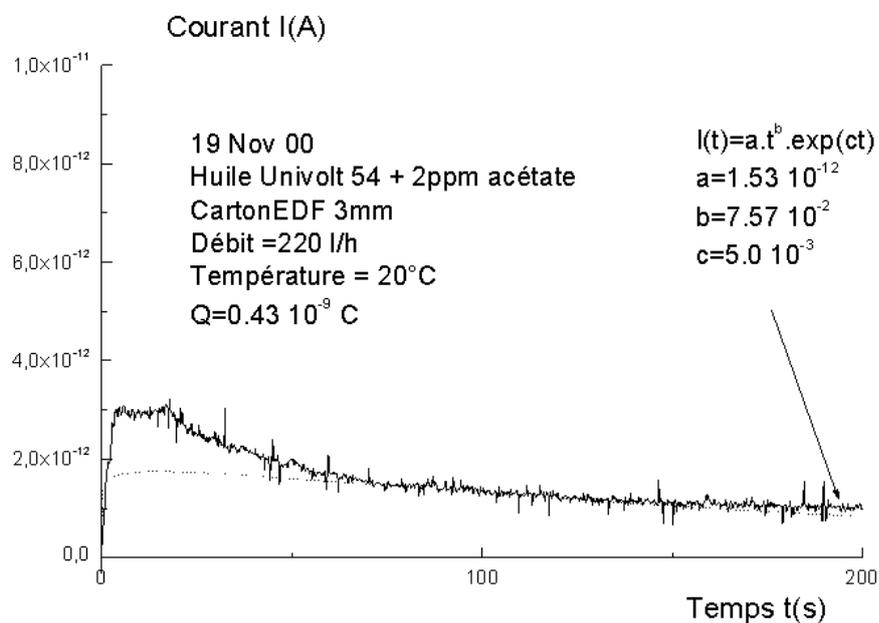


FIG. 2.2 – Evolution du courant de charge pour l’huile Univolt 54 contenant 2 ppm massique d’acétate de cuivre (température 20°C, débit 220 l/h).

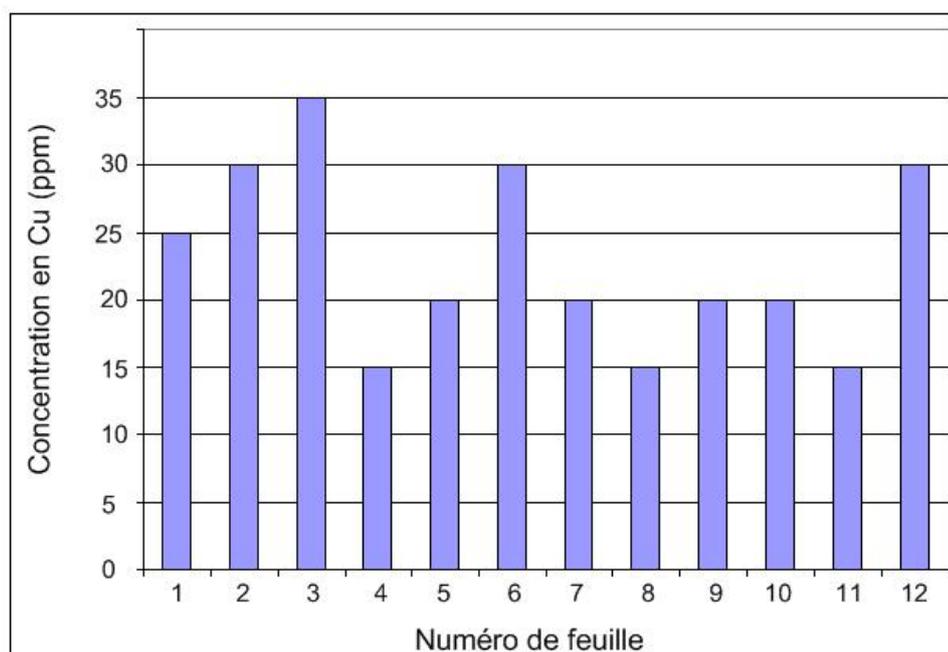


FIG. 2.3 – Analyse de la teneur en cuivre des différentes feuilles constituant le carton étudié dans la grande boucle en présence d’acétate de cuivre.

expérience prouve que le cuivre analysé dans la veine encore imprégnée d’huile provient à la fois de l’huile et du carton. Le graphique de la figure 2.3 donne donc des taux de cuivre présent dans des feuilles contenant de l’huile. Il aurait été préférable de faire le profil de concentration sur des feuilles extraites, pour s’affranchir de la concentration en cuivre de l’huile qui évolue certainement entre les différentes couches de papier.

Enfin, un échantillon d’huile prélevé dans la boucle a également été analysé. Sa teneur en cuivre est quasiment nulle (inférieur au ppm). Cela est cohérent avec le fait que le cuivre s’accumule dans le carton. Le cuivre pénètre bien dans les différents couches, et il résiste à l’extraction prolongée à l’hexane.

2.2.3 Conclusion

Il est apparu que le courant d’accumulation de charge mesuré avec l’huile contenant 2 ppm d’acétate de cuivre est beaucoup plus faible en amplitude que le courant mesuré pour une huile sans additif. De plus, la cinétique d’atteinte de l’équilibre entre génération et fuites (durée nécessaire pour que le courant d’accumulation s’annule) est plus rapide pour l’huile contenant l’additif, quelles que soient les conditions expérimentales. La charge accumulée Q (C) pour l’huile contenant l’additif est d’un à deux ordres de grandeur plus petite que celle mesurée avec l’huile pure. Suite à ces résultats, de nombreuses questions se sont posées :

- Quels éléments chimiques sont à l’origine du phénomène de génération et d’accumulation de charges ? Quelle est la particularité de l’acétate de cuivre qui permet

d'obtenir un tel résultat ?

- Quelle est l'évolution du phénomène en fonction de la concentration en sel de cuivre ?
- Quel est l'effet sur le vieillissement des matériaux.

2.3 Mesures sur la petite boucle (2002)

Les mesures présentées dans cette partie viennent confirmer l'action du cuivre présentée dans le paragraphe ci-dessus. Afin d'apporter des éléments de compréhension supplémentaires dans l'action de l'additif, le cuivre a également été introduit sous forme de naphtéate de cuivre, complexe soluble en milieu organique, contrairement à l'acétate de cuivre.

2.3.1 Conditions opératoires

Les mesures des courants d'accumulation de charge ont été réalisées avec la petite veine de courant d'accumulation positionnée dans la petite boucle de circulation d'huile. Les conduites de carton ont une géométrie identique aux expériences présentées dans le paragraphe précédent. Elles ont été fabriquées à l'aide de plaque Transformerboard TIV fournies par la société Weidmann. L'huile reste identique (Univolt 54) mais provient d'un fût différent de celui utilisé pour les expériences dans la grande boucle. Environ 20 litres sont nécessaires pour remplir la boucle, 15 litres circulent réellement dans la boucle (ballon de réserve muni d'une membrane permettant de maintenir une légère surpression dans la boucle lors des essais).

2.3.2 Ajout d'acétate de cuivre

L'objectif de cette étude est de valider sur la petite boucle les résultats obtenus avec la grande boucle. Le premier additif ajouté est l'acétate de cuivre.

a) Influence de la concentration sur l'accumulation de charge

Quatre concentrations massiques par rapport à l'huile d'acétate de cuivre ont été testées : 2, 5, 8 et 12 ppm. Les résultats sont confrontés à ceux obtenus avec une charge d'huile pure. Le rappel des conditions expérimentales est donné dans le tableau 2.3.

La conductivité et l'humidité ont été surveillées pour chaque concentration. Il n'y a pas d'évolution significative de ces paramètres. Les valeurs de conductivité mesurées à 20°C et 60°C sont données dans le tableau 2.4. L'humidité de l'huile est d'environ 3 ppm.

Pour chacun des relevés expérimentaux, le courant d'accumulation de charges est interpolé par la fonction mathématique suivante :

$$I(t) = at^b \exp(-ct) \text{ (apparaissant en magenta sur les figures)} \quad (2.1)$$

avec : a , b et c sont des constantes, b et c sont des constantes de temps, b est reliée au temps de passage par le maximum et c est liée au temps du phénomène de retour à zéro du courant d'accumulation (temps de l'établissement du régime stationnaire).

Dispositif	Petite boucle + petite veine
Type d'huile	Esso Univolt 54
Volume d'huile total	20 l soit 16.8 kg
Volume d'huile qui circule	15 l soit 12,6 kg
Type de carton	Weidmann TIV
Masse de carton	128,5 g
Additif	Acétate de cuivre
Concentrations	2 ppm / huile = 25,2 mg = 196 ppm / carton 5 ppm / à l'huile = 63 mg = 490 ppm / carton 8 ppm / à l'huile = 100,8 mg = 784 ppm / carton 12 ppm / à l'huile = 151 mg = 1175 ppm / carton

TAB. 2.3 – Conditions expérimentales des mesures sur la petite boucle. Ajout d'acétate de cuivre.

Concentration	Conductivité à 20°C	Conductivité à 60°C
0	0,10.10 ⁻¹²	0,14.10 ⁻¹²
2	0,11.10 ⁻¹²	0,17.10 ⁻¹²
5	0,07.10 ⁻¹²	0,14.10 ⁻¹²
8	0,07.10 ⁻¹²	0,07.10 ⁻¹²
12	0,05.10 ⁻¹²	0,12.10 ⁻¹²

TAB. 2.4 – Influence de la concentration en acétate de cuivre sur la conductivité de l'huile ($\Omega^{-1}.m^{-1}$).

Comme le montrent les figures 2.4 à 2.8, le courant d'accumulation de charge diminue quand la concentration en additif augmente. La dynamique du courant est également plus rapide en présence d'additif. Le maximum du courant d'accumulation et le retour du courant vers zéro sont atteints plus rapidement. Ce comportement se traduit par une augmentation de la constante c et une diminution de b . Concernant l'amplitude maximale atteinte (constante a), il est plus difficile d'observer un comportement général vis à vis de la concentration d'acétate de cuivre. En effet, le maximum du courant se confond avec l'artefact de mise en pression au démarrage. L'amplitude du courant maximum devient alors difficile à déterminer.

L'évolution de la charge accumulée dans le carton, calculée par une intégration de la fonction d'interpolation $I(t) = at^b \exp(-ct)$ montre clairement que pour les concentrations en acétate de cuivre testées, plus la concentration est forte, plus la charge accumulée dans le carton est faible. La figure 2.9 représente l'évolution de la charge accumulée en fonction du débit pour une température de 60°C.

Le tableau 2.5 donne les valeurs de la charge accumulée en fonction de la concentration en additif dans les deux boucles d'essais. La figure 2.10 présente l'évolution de la charge

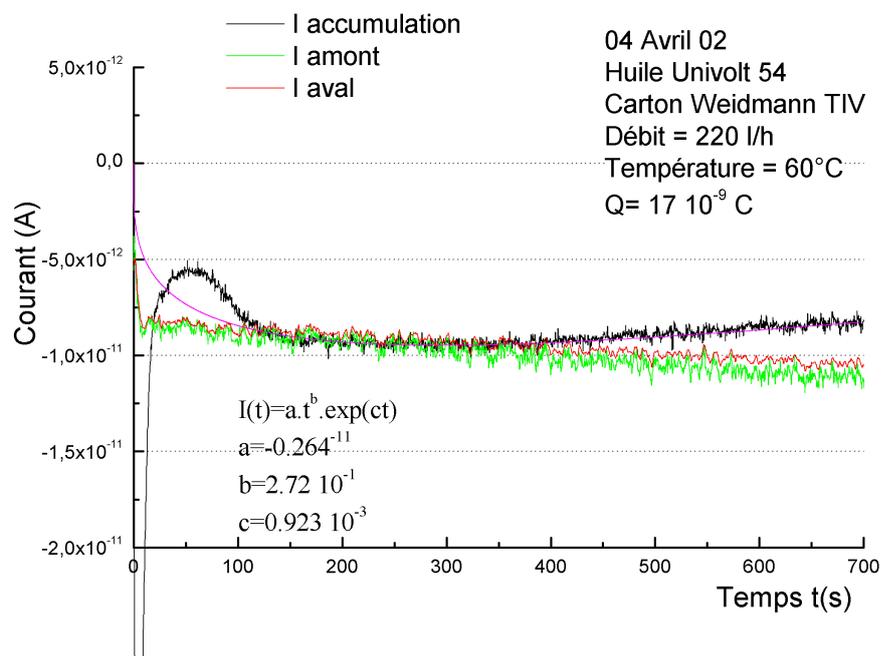


FIG. 2.4 – Évolution du courant d'accumulation de charge pour un débit de 220 l/h et une température de 60 °C : mesures sans additif.

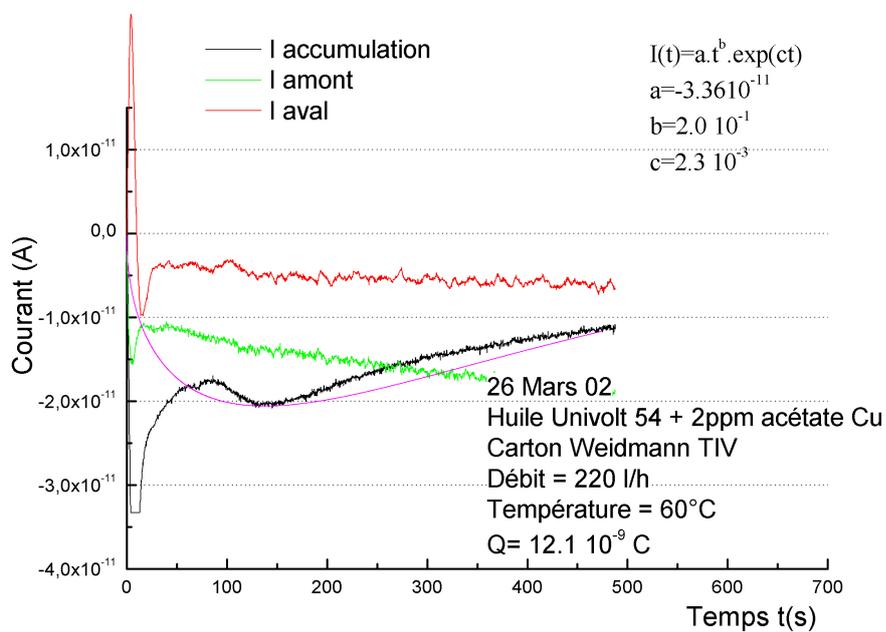


FIG. 2.5 – Évolution du courant d'accumulation de charge pour un débit de 220 l/h et une température de 60 °C : mesures avec 2 ppm d'acétate de cuivre.

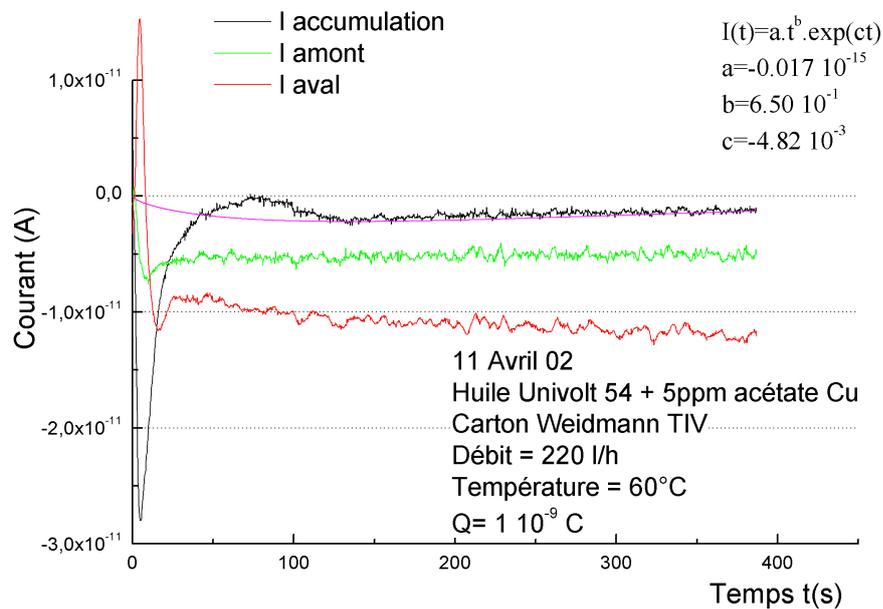


FIG. 2.6 – Évolution du courant d'accumulation de charge pour un débit de 220 l/h et une température de 60 °C : mesures avec 5 ppm d'acétate de cuivre.

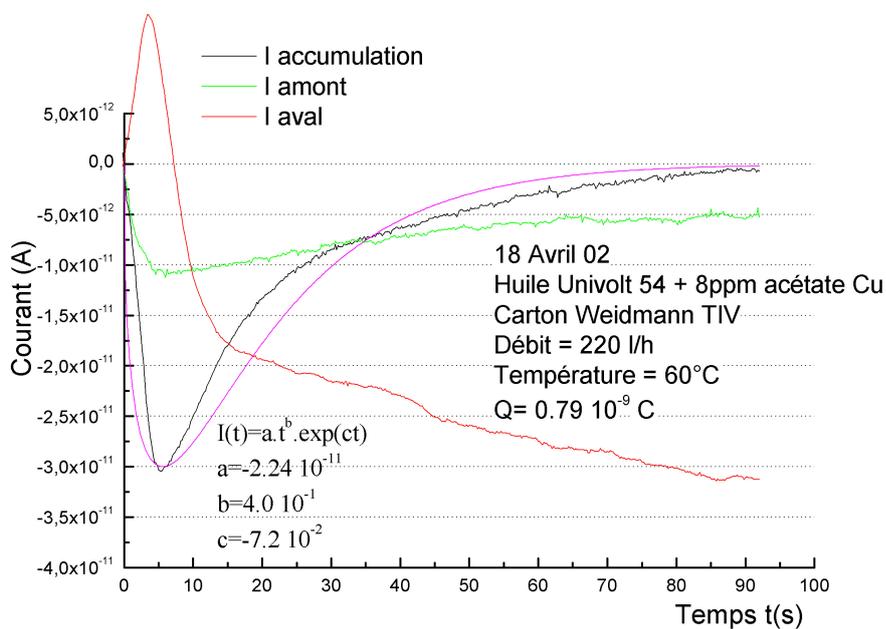


FIG. 2.7 – Évolution du courant d'accumulation de charge pour un débit de 220 l/h et une température de 60 °C : mesures avec 8 ppm d'acétate de cuivre.

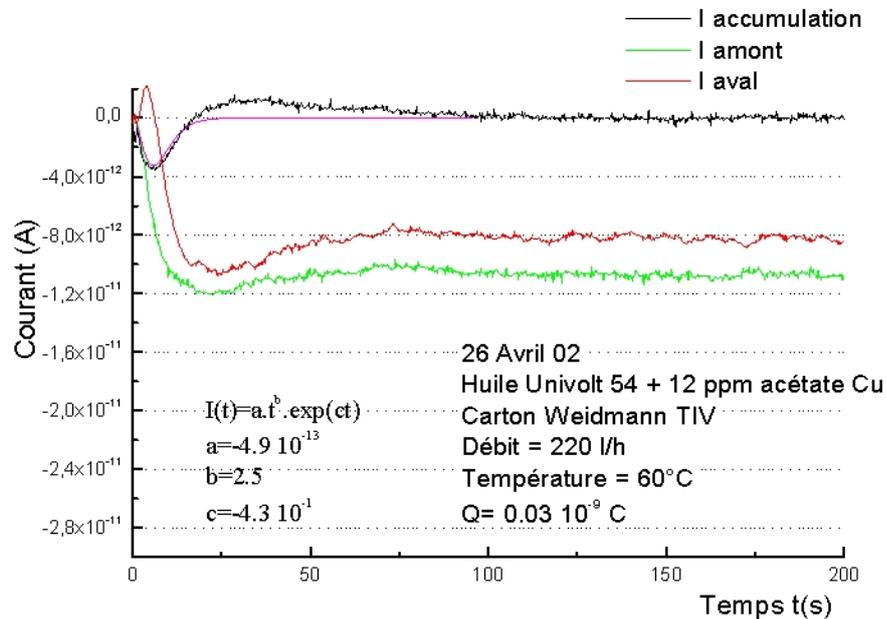


FIG. 2.8 – Évolution du courant d'accumulation de charge pour un débit de 220 l/h et une température de 60 °C : mesures avec 12 ppm d'acétate de cuivre.

accumulée en fonction de la concentration en additif, pour un débit d'huile de 220 l/h et une température de 60°C. Avec une concentration en additif de 2 ppm massique par rapport à l'huile dans la petite boucle, on ne retrouve pas la diminution de la charge accumulée obtenue sur la grande boucle avec la même concentration. Par contre, pour une concentration de 5 ppm dans la petite boucle, on se rapproche des résultats de la grande boucle. Il est à noter que la concentration de 5ppm par rapport à l'huile dans la petite boucle équivaut à 490 ppm par rapport au carton, et une concentration de 2 ppm dans la grande boucle équivaut à 461 ppm par rapport au carton. Cela montre que c'est la quantité de cuivre par rapport au carton qui est à prendre en compte, et non la quantité de cuivre par rapport à l'huile. En effet, l'additif est supposé agir sur le carton, et non sur l'huile.

b) Influence de la concentration sur la génération de charge

Le courant de génération est la somme du courant d'accumulation et des courants de fuite amont et aval. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement en rajoutant un récipient de relaxation en sortie de veine. Comme dans le dispositif ECT, l'huile positive qui sort de la veine arrive dans le récipient collecteur relié à un ampèremètre, lui-même relié à la masse. Le dispositif a été dimensionné de sorte que le temps de séjour de l'huile dans le ballon collecteur est suffisant pour la relaxation de toutes les charges de l'huile. Le courant mesuré dans le ballon est le courant d'écoulement, ou « streaming current ». Il est égal au courant de génération de charges à l'interface. Les valeurs du courant de

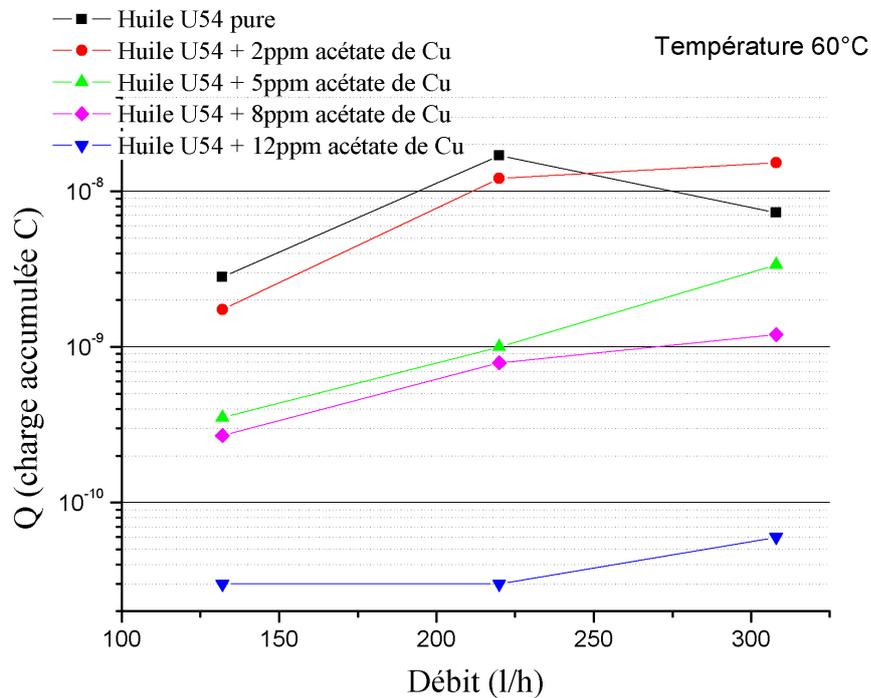


FIG. 2.9 – Mesure sur la boucle d’essais, débits variables, température 60 °C : influence de l’acétate de cuivre sur la charge accumulée.

Dispositif	Concentration additif	$Q_{accumulée}(C)$
Grande boucle	Sans additif	$11,5 \times 10^{-9}$
	2 ppm	$0,34 \times 10^{-9}$
Petite boucle	Sans additif	17×10^{-9}
	2 ppm	$12,1 \times 10^{-9}$
	5 ppm	1×10^{-9}
	8 ppm	$0,79 \times 10^{-9}$
	12 ppm	$0,03 \times 10^{-9}$

TAB. 2.5 – Charge accumulée (C) dans le carton en fonction de la concentration en acétate de cuivre. Comparaison entre les deux boucles, pour un débit d’huile de 220 l/h et une température de 60°C.

génération de charge en régime stationnaire en fonction de la concentration en acétate de cuivre dans l’huile sont présentées dans le tableau 2.6. La présence d’acétate de cuivre ne modifie guère la génération de la charge. Une diminution du courant de génération a été observée avec les concentrations de 5 et 12 ppm (courant divisé par 1,5 environ). Cette diminution n’est pas aussi importante que celle de la charge accumulée (charge divisée par

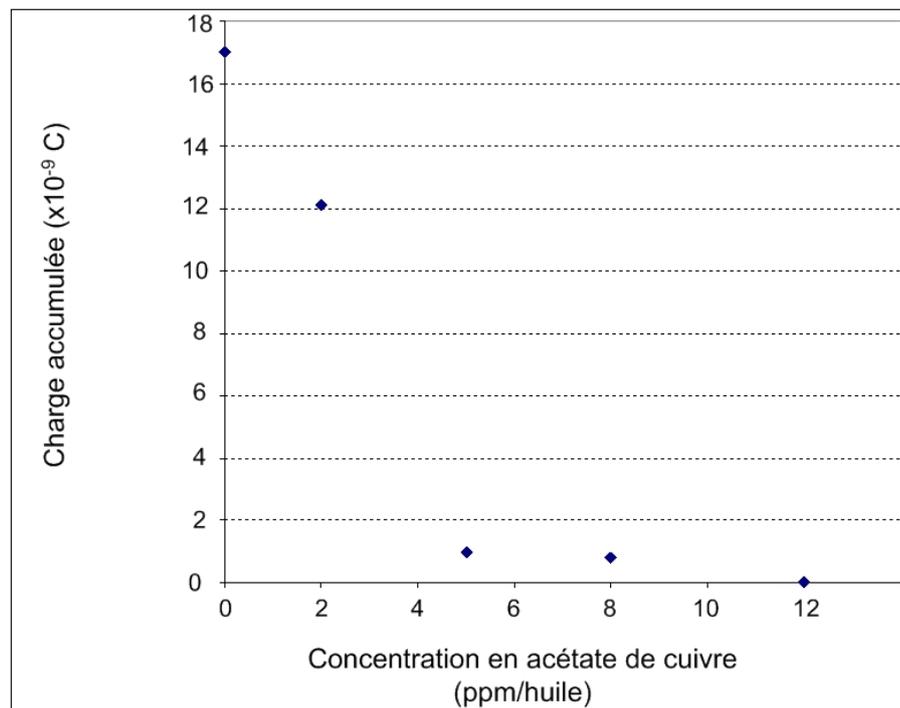


FIG. 2.10 – Influence de la concentration en acétate de cuivre sur la charge accumulée, pour un débit d’huile de 220 l/h et une température de 60°C

17 avec 5 ppm d’additif).

Nous venons de voir que l’accumulation de charge diminue fortement avec la concentration en acétate de cuivre, or la génération est peu modifiée. Nous pouvons donc conclure que l’additif permet une plus grande fuite des charges vers les extrémités de la veine, en réduisant la résistance de fuite, ou en augmentant la conductivité de surface.

Concentration en acétate de cuivre	$I_{génération}$ (A)
0 ppm	$2,9 \times 10^{-11}$
2 ppm	$3,6 \times 10^{-11}$
5 ppm	$1,85 \times 10^{-11}$
8 ppm	$3,5 \times 10^{-11}$
12 ppm	$1,92 \times 10^{-11}$

TAB. 2.6 – Influence de la concentration en acétate de cuivre (ppm/huile) sur le courant de génération, pour un débit d’huile de 220l/h et une température de 60°C.

c) Influence du vieillissement

L’objectif de cette étude est de déterminer l’influence du vieillissement du couple huile/carton vis à vis de l’accumulation de charges dans le carton, avec une huile conte-

nant ou non de l'acétate de cuivre. Des expériences de longues durées (450 heures), à une température d'huile de 90°C sous une ambiance d'oxygène, permettent de simuler le vieillissement des isolants. Ces conditions ne sont pas réellement celles que l'on trouve dans un transformateur (la température d'un transformateur est plus faible) mais elles permettent d'obtenir un vieillissement accéléré du carton. La petite boucle est modifiée pour ces essais. Une cuve cylindrique en acier inoxydable (diamètre 21 cm et longueur 20 cm) est placée dans la partie supérieure de la boucle. Elle est remplie aux trois quarts d'huile et complétée par un apport d'oxygène gazeux. Pendant les expériences de vieillissement, le ballon inférieur de surpression et de réserve d'huile est isolé de la boucle. Les expériences sont réalisées avec du carton industriel Weidmann TIV. Dans le premier cas, l'huile (Univolt 54) ne contient pas d'additif. Dans le second cas, l'huile contient 12 ppm d'acétate de cuivre. Avant le processus de vieillissement et après celui-ci, une série de mesures des courants est réalisée suivant le protocole traditionnel (température de 20, 10, 20, 40, 60, 80, 90 puis 20°C, pour les trois débits 132, 220 et 308 l/h). Au temps $t=0$, on ajoute le flux d'oxygène, l'huile étant déjà à 90°C. Les mesures des courants d'accumulation et de fuite de charge sont effectuées régulièrement. Elles sont espacées d'au moins 24h. Le protocole de mesure est donné dans la partie Matériel et Méthodes.

Évolution de la charge accumulée au cours du vieillissement

L'intégration jusqu'à l'infinie de la fonction d'interpolation de la courbe de courant d'accumulation permet d'accéder à la charge accumulée dans le carton. Les courbes donnant la charge accumulée en fonction du temps de vieillissement sont présentées sur les figures 2.11 et 2.12.

On peut remarquer les points suivants :

- la mise sous oxygène à $t=0$ entraîne une augmentation importante en valeur absolue mais temporaire de la charge accumulée dans le carton. Pour l'huile additivée cette augmentation semble plus durable (environ 200 heures) et engendre un changement de signe. Après ce comportement atypique, la charge accumulée dans le carton est sensiblement égale à celle mesurée avant le vieillissement ;
- au cours du vieillissement, après la phase initiale, la charge accumulée dans le carton ne semble pas évoluer significativement. Une très légère augmentation (en valeur absolue) apparaît avec l'huile additivée ;
- après le vieillissement et le refroidissement de l'huile ($t=500h$), la charge accumulée dans le carton mesurée de nouveau à 90°C est inférieure ou égale à celle obtenue avant le vieillissement ;
- la charge accumulée dans le carton avec l'huile contenant 12 ppm d'acétate de cuivre reste toujours nettement inférieure à celle obtenue avec l'huile pure.

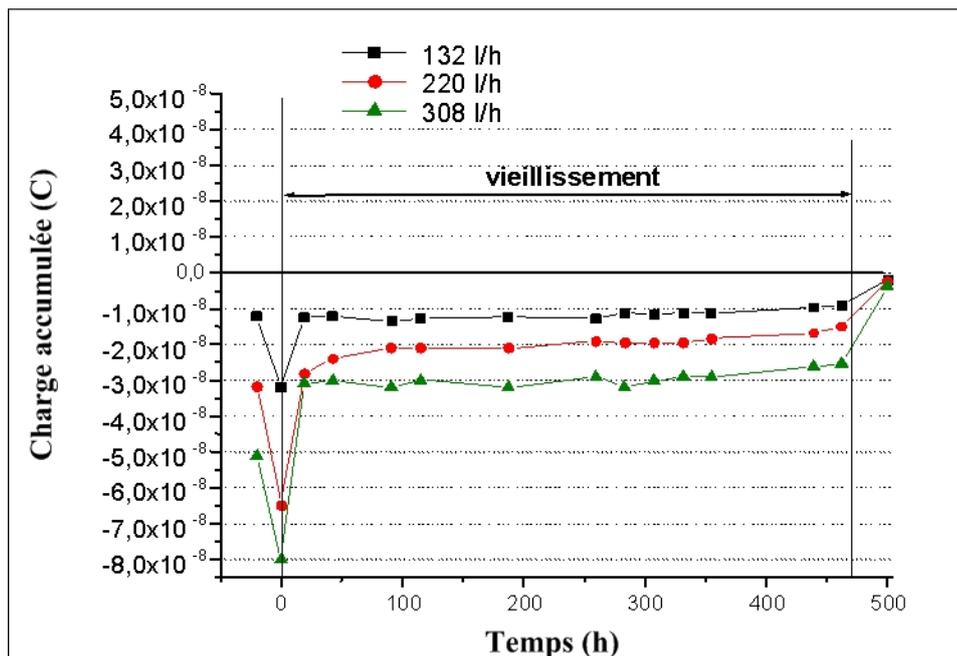


FIG. 2.11 – Étude en vieillissement de l'huile Univolt 54 pure.

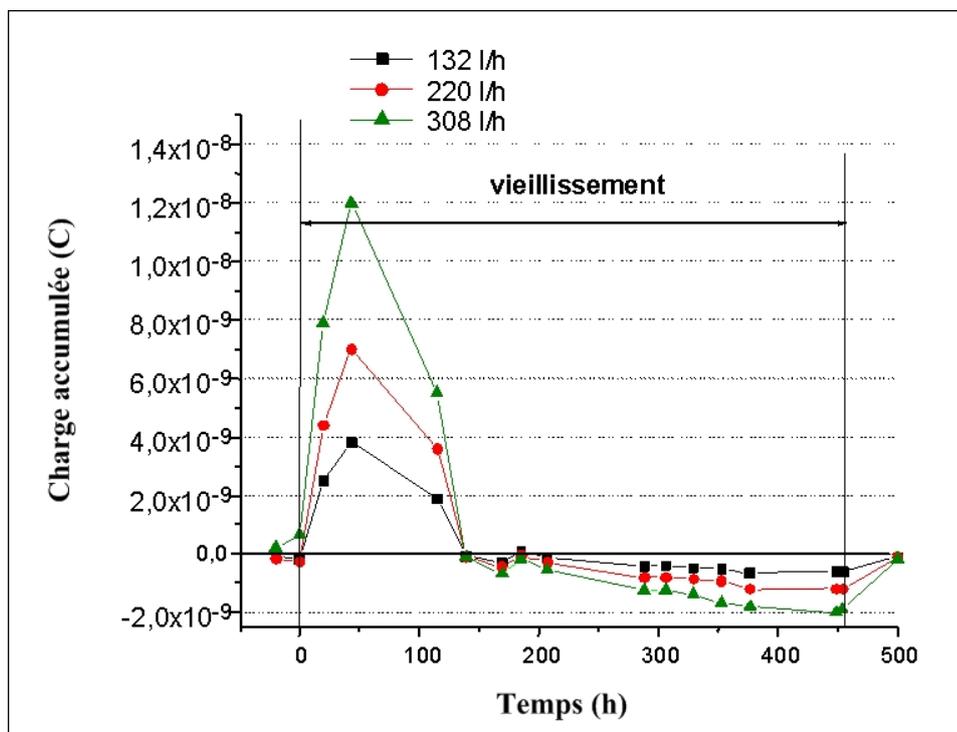


FIG. 2.12 – Étude en vieillissement de l'huile Univolt 54 contenant 12 ppm de d'acétate de cuivre.

Évolution de la charge générée au cours du vieillissement

Les mesures des courants sont espacées d'au moins 24 heures. Après environ 24 heures de circulation, et sans arrêt de la pompe, les courants mesurés ont une amplitude constante. Le courant d'accumulation de charge est sensiblement nul. Le système électrique est en équilibre avec « le générateur de courant d'interface ». Les charges créées sont évacuées par les courants de fuite amont et aval. Avec l'arrêt de la pompe, le générateur de courant est modifié, les charges piégées dans le carton se relaxent via l'interface solide-liquide.

Le processus de vieillissement des diélectriques modifie cet état d'équilibre au cours du temps, induisant ainsi des évolutions dans les valeurs d'équilibre des courants de fuite. L'amplitude du générateur de courant peut être estimée comme la somme des courants de fuite à l'équilibre. Ce courant est représenté sur les figures 2.13 et 2.14.

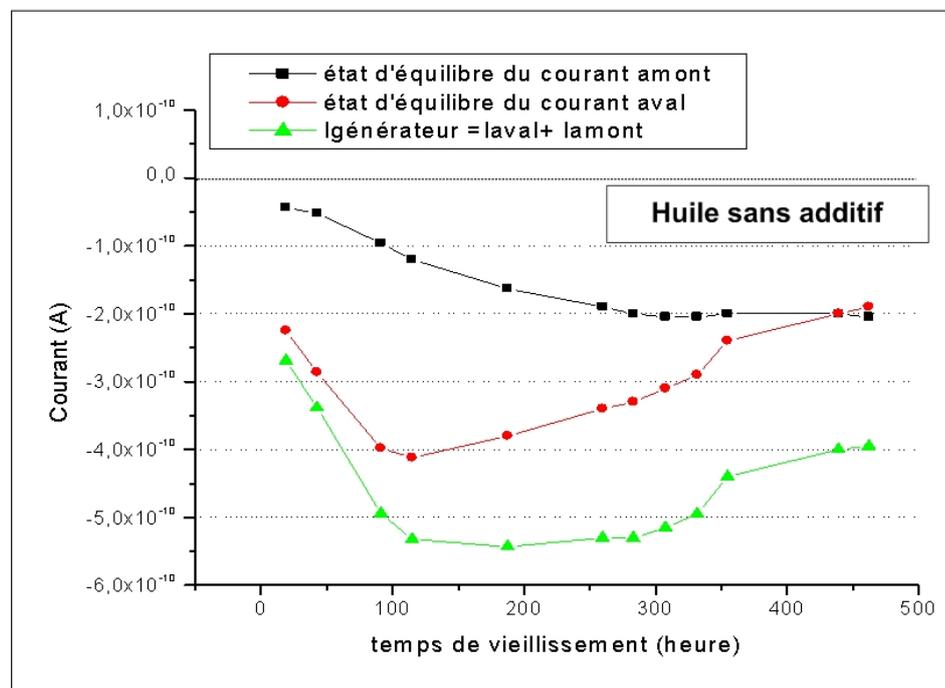


FIG. 2.13 – Mesure de l'état d'équilibre des courants de fuite amont et aval au cours du vieillissement de l'huile Univolt 54 pure. Estimation du courant de génération de charge.

L'amplitude des courants de fuite et du générateur présentent, au cours du temps, des évolutions assez différentes pour les deux huiles testées. Pour l'huile pure, le courant de génération à l'équilibre est toujours négatif et semble passer par un maximum en valeur absolue. Pour l'huile additivée, un comportement plus « atypique » est observé avec un signe positif durant les 200 premières heures de vieillissement. Après 200 heures, le courant redevient négatif et semble très légèrement augmenter (en valeur absolue).

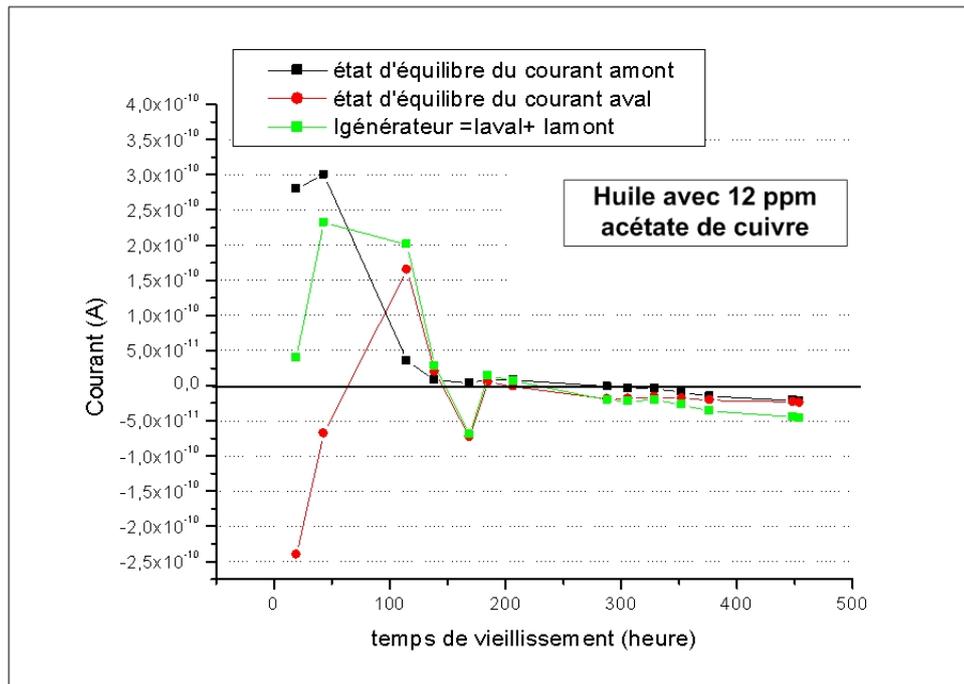


FIG. 2.14 – Mesure de l'état d'équilibre des courants amont et aval au cours du vieillissement de l'huile Univolt 54 additivée de 12 ppm d'acétate de Cu. Estimation du courant de génération de charge.

Évolution de la conductivité et de l'humidité

L'influence du vieillissement sur les isolants est observée par l'évolution de la conductivité électrique de l'huile et du taux d'humidité présent dans l'huile. Ainsi, au cours du temps, il apparaît que la conductivité électrique et le taux d'humidité augmentent très significativement. Le taux d'humidité est multiplié par 10 (de 3 ppm il augmente à 30 ppm). La conductivité électrique est multipliée par 6 voire 7 (de $5 \cdot 10^{-13}$ elle augmente à $3 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$). De plus, l'adjonction de 12 ppm d'acétate de cuivre à l'huile ne semble engendrer aucune modification significative de la conductivité électrique. Toutefois, on notera une forte augmentation temporaire de la conductivité électrique de l'huile à la mise sous oxygène pour l'huile additivée (augmentation non présente pour l'huile pure). Cette forte augmentation expliquerait le comportement atypique observé des courants de fuites et d'accumulation durant les 200 premières heures.

d) Conclusion

Les résultats obtenus avec l'acétate de cuivre ajouté dans les deux boucles sont cohérents. Ces expériences ont révélé qu'une faible quantité d'additif pouvait avoir un effet important sur l'accumulation de charge dans le carton. Par contre, l'effet de cet additif sur la charge générée n'est pas très marqué. Il semble donc que l'acétate de cuivre augmente la

conductivité de la surface du carton ou diminue la résistivité de l'huile, pour augmenter la fuite de charges vers les extrémités de la veine de carton. L'étude en vieillissement montre un comportement atypique dans le cas de l'huile additivée, avec une charge accumulée positive durant les 140 premières heures. Le courant de génération présente lui aussi des valeurs positives en début de vieillissement.

2.3.3 Ajout de naphtéate de cuivre

Afin d'étudier le mode d'action du cuivre sur le phénomène d'électrisation, cet élément est ajouté sous une autre forme chimique. L'additif choisi est le naphtéate de cuivre ($C_{14}H_{10}CuO_4$). Il est soluble dans l'huile et se présente sous un aspect pâteux, dans les teintes bleu verte. Il se dissout lentement dans l'huile à laquelle il procure une couleur bleutée. Les mesures des courants d'accumulation de charge électrique ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles employées pour l'étude de l'acétate de cuivre. Les expériences ont été menées avec de l'huile Univolt 54 qui provient d'un fût différent des expériences avec l'acétate de cuivre. Le carton utilisé est le Weidmann TIV de 3 mm d'épaisseur.

a) Influence de la concentration sur la charge accumulée

Trois concentrations massiques de naphtéate de cuivre ont été testées : 2, 5 et 8 ppm par rapport à l'huile. Le tableau 2.7 regroupe les conditions expérimentales.

Dispositif	Petite boucle + petite veine
Type d'huile	Esso Univolt 54
Volume d'huile total	20 l soit 16,8 kg
Volume d'huile qui circule	15 l soit 12,6 kg
Type de carton	Weidmann TIV
Masse de carton	128,5 g
Additif	Naphtéate de cuivre
Concentrations	2 ppm / huile = 25,2 mg = 196 ppm / carton 5 ppm / à l'huile = 63 mg = 490 ppm / carton 8 ppm / à l'huile = 100,8 mg = 784 ppm / carton

TAB. 2.7 – Conditions expérimentales des mesures sur la petite boucle. Ajout de naphtéate de cuivre.

Les courbes des figures 2.15 à 2.17 donnent l'évolution du courant d'accumulation de charges et des courants de fuite amont et aval.

Le naphtéate de cuivre, pour les différentes concentrations étudiées, semble avoir deux actions sur le courant d'accumulation de charge. Plus la concentration est grande, plus la dynamique du courant d'accumulation est rapide (comme pour l'acétate) et plus le maximum de courant est élevé.

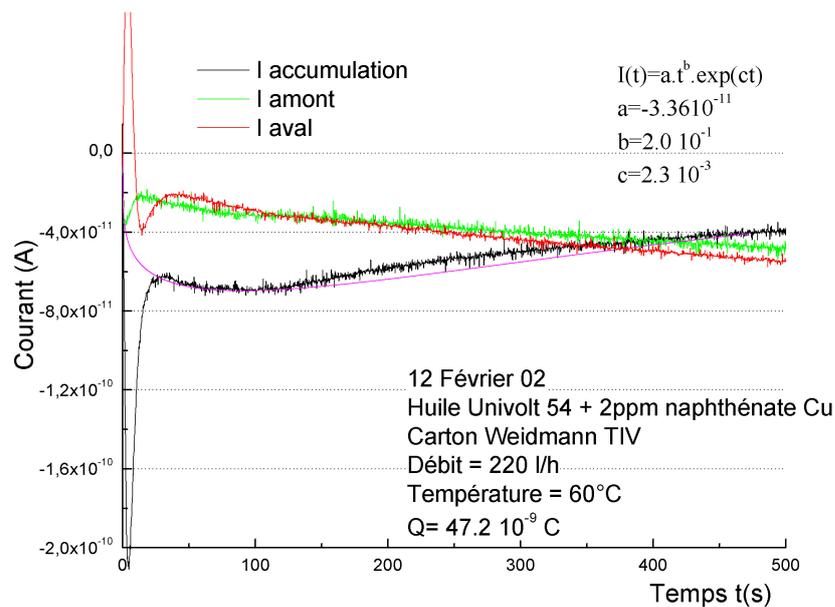


FIG. 2.15 – Evolution du courant d'accumulation de charge pour un débit de 220 l/h et une température de 60 °C : mesures avec 2 ppm de naphthénate de cuivre.

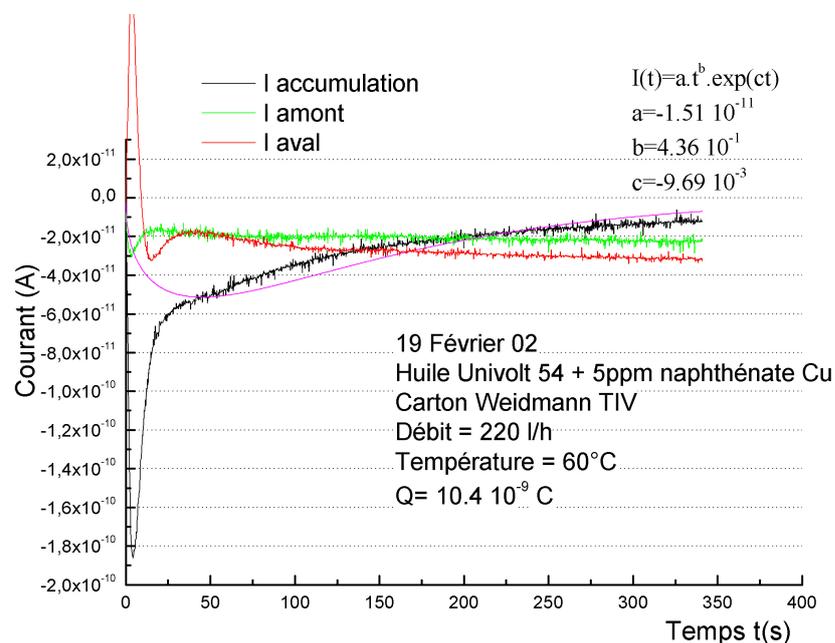


FIG. 2.16 – Evolution du courant d'accumulation de charge pour un débit de 220 l/h et une température de 60 °C : mesures avec 5 ppm de naphthénate de cuivre.

b) Influence de la concentration sur la charge générée

Le courant de génération en régime stationnaire a été calculé à partir des courants de fuite. Les valeurs sont présentées dans le tableau 2.8, ainsi que les valeurs de la charge

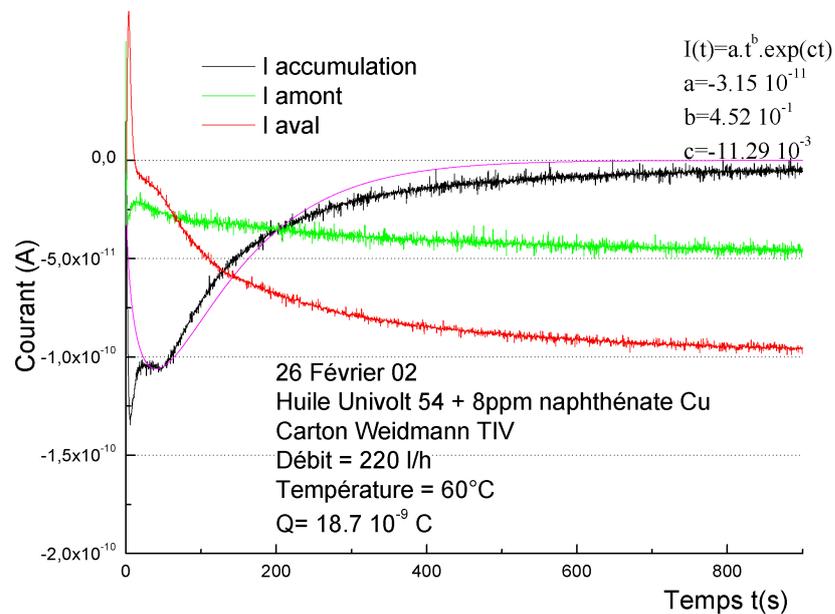


FIG. 2.17 – Evolution du courant d’accumulation de charge pour un débit de 220 l/h et une température de 60 °C : mesures avec 8 ppm de naphthénate de cuivre.

accumulée.

Concentration en naphthénate de cuivre	$I_{\text{génération}} \text{ (A)}$	$Q_{\text{accumulée}} \text{ (C)}$
0 ppm	$2,9 \times 10^{-11}$	$17,0 \times 10^{-9}$
2 ppm	$1,4 \times 10^{-10}$	$47,2 \times 10^{-9}$
5 ppm	$6,4 \times 10^{-11}$	$10,4 \times 10^{-9}$
8 ppm	$1,5 \times 10^{-10}$	$18,7 \times 10^{-9}$

TAB. 2.8 – Influence de la concentration en naphthénate de cuivre (ppm/huile) sur le courant de génération et sur la charge accumulée dans le carton, pour un débit d’huile de 220l/h et une température de 60°C.

La présence de naphthénate de cuivre augmente le courant de génération dans le carton. La charge accumulée augmente pour la concentration de 2 ppm, mais pour les autres concentrations, elle reste du même ordre de grandeur que la charge accumulée avec l’huile sans additif. Pour la concentration de 8 ppm, le courant de génération a été multiplié par 5 par rapport à la référence, alors que la charge accumulée est restée sensiblement la même. Dans ce cas, les courants de fuite sont très élevés, conséquence possible d’une augmentation de la conductivité de l’huile due à la présence du naphthénate de cuivre jouant le rôle d’impuretés ioniques.

2.3.4 Conclusions

Les résultats obtenus et reproduits lors des deux premières campagnes de mesures ont montré une action très forte de l'acétate de cuivre monohydraté sur la charge accumulée, même à très faible concentration. Par contre, l'action de cet additif sur le courant de génération n'est pas aussi marquée. Il aurait fallu faire des mesures supplémentaires avec une ou deux concentrations supérieures à 12 ppm pour valider la diminution du courant de génération observé pour 12 ppm. Nous pouvons conclure, à partir des quatre concentrations étudiées, que l'additif favorise la fuite des charges en amont et en aval de la veine, grâce à une modification de la conductivité de la surface du carton et/ou une modification de la résistance de fuite. Concernant le naphtéate de cuivre, la génération de charge est globalement augmentée (multiplication par 5 pour la concentration de 8 ppm). L'accumulation de charges reste stable, à part pour la concentration de 2 ppm pour laquelle elle est multipliée par 2,7. La fuite de charge est également favorisée avec cet additif. Suites à ces résultats, les premiers objectifs de la thèse ont été de valider ces tendances en reproduisant les essais sur la petite boucle d'essai, et en étudiant les effets des additifs sur le courant de génération mesuré avec le dispositif ECT.

2.4 Ajout de BTA

Des essais ont été effectués au LEA en 1997 pour tester le benzotriazole (BTA), additif utilisé par certains constructeurs ou exploitants de transformateurs pour réduire le phénomène d'électrisation par écoulement. Le dispositif d'étude employé est similaire à la boucle précédemment décrite, dans laquelle la veine parallépipédique a été remplacée par une veine spécialement conçue pour obtenir un écoulement avec impact immergé. Cette veine, appelée « veine cible », consiste en une cible en carton placée perpendiculairement à l'écoulement et maintenue par un support en Téflon. La description complète de ce dispositif est donnée dans la publication de Moreau et Touchard (1997). Ce montage simule les parties isolées des cartons situés en bas de cuve, là où l'huile ne circule pas uniformément (zones de turbulences). Quatre électrodes circulaires, isolées les unes des autres, placées en vis-à-vis du carton et noyées dans le PTFE permettent de mesurer un courant capacitif relatif à la charge accumulée dans le carton, en fonction du rayon de la cible. La cible étant éloignée et isolée des parois de la veine, l'impédance de fuite peut être considérée comme infinie et le **courant d'accumulation** devient alors **égal** au **courant de génération**. La distance (H) entre la sortie du jet et la cible peut varier de 5,6 mm à 133mm. Le courant d'accumulation dans le cas d'une huile standard est présenté sur la figure 2.18. On appelle huile standard une huile de transformateur qui ne présente pas de problème d'électrisation. Le courant d'accumulation mesuré par l'électrode 3 ($35mm \leq r \leq 45mm$) et l'électrode 4 ($50mm \leq r \leq 60mm$) est enregistré dès la mise en route de l'écoulement d'huile. L'amplitude du courant augmente lentement, puis atteint une valeur stationnaire après 50 secondes environ.

La figure 2.19 présente les résultats obtenus avec une huile issue d'un transformateur

suspecté développer des problèmes d'électrisation par écoulement. Cette huile engendre des courants d'accumulation beaucoup plus grands que l'huile standard (cf. figure 2.18). Le courant atteint un maximum avant de se stabiliser. Ce maximum, comme avec la « veine parallèle », est certainement dû au balayage de la double couche établie avant la mise en route de la pompe. Le développement de la double couche, et la densité de charge à la paroi dépendent des matériaux en contact. Cette huile atypique génère plus de charge que l'huile standard.

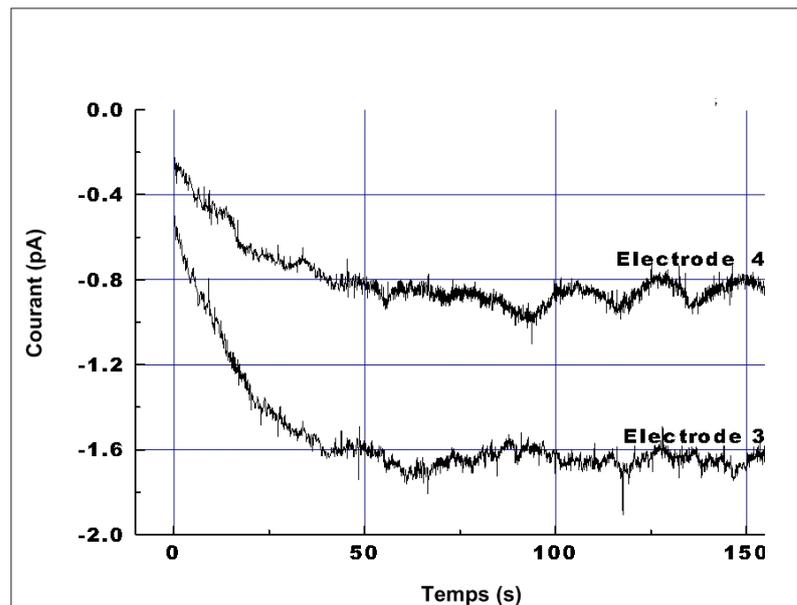


FIG. 2.18 – Courant d'accumulation mesuré sur les électrodes extérieures de la veine cible. Cas d'une huile standard. $H=119$ mm et débit d'huile = 0.7 l/s

Le BTA, remède utilisé principalement au Japon, a été testé sur l'huile atypique. Une concentration de 30 ppm a été ajoutée à cette huile. Les premiers enregistrements ont été faits deux jours après l'ajout de l'additif. Il apparaît que le courant stationnaire est deux fois moins élevé que celui de l'huile standard, et son évolution est similaire. Le maximum de courant est, quant à lui, vingt fois plus grand que le maximum observé avec l'huile standard. De nouvelles expériences ont été réalisées 28 jours et 44 jours après. Ces mesures sont présentées sur la figure 2.20. Le même comportement est obtenu, mais l'amplitude des courants a encore diminué. On peut remarquer que le régime stationnaire est atteint beaucoup plus rapidement que lorsque l'huile ne contient pas de BTA. Il semble d'ailleurs que plus le carton et l'huile additivée ont été en contact, plus le régime stationnaire est atteint rapidement.

15 ppm de BTA supplémentaires ont été ajoutés 46 jours après l'ajout de 30 ppm. Les résultats des enregistrements réalisés 21 jours et 37 jours après ce deuxième ajout sont présentés figure 2.21.

Le courant est très largement diminué. On remarque que les courbes passent par un

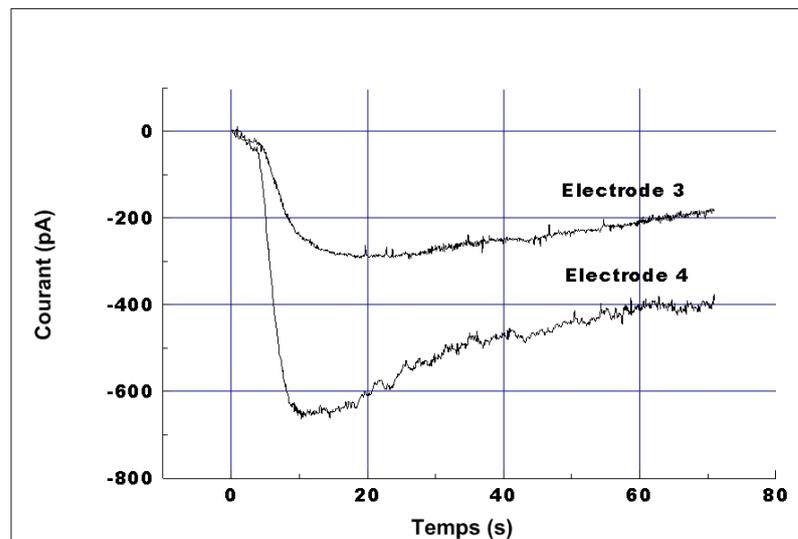


FIG. 2.19 – Courant d'accumulation mesuré sur les électrodes extérieures de la veine cible. Cas d'une huile atypique. $H=119$ mm et débit d'huile = 0.7 l/s

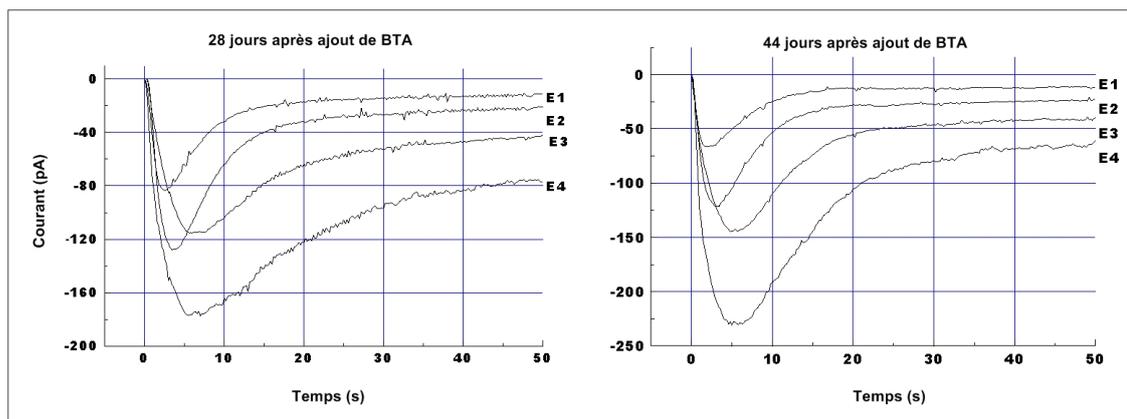


FIG. 2.20 – Courant d'accumulation mesuré sur les électrodes de la veine cible. Cas d'une huile atypique avec 30 ppm de BTA. $H=42$ mm et débit = 1.06 l/s

extremum positif après l'extremum négatif. Ce changement de signe indique que l'on a atteint une concentration d'additif à l'interface qui permet d'inverser le phénomène. L'étude des effets du BTA sur le courant de génération de charge (ECT) sera présentée dans le chapitre 4 de cette partie.

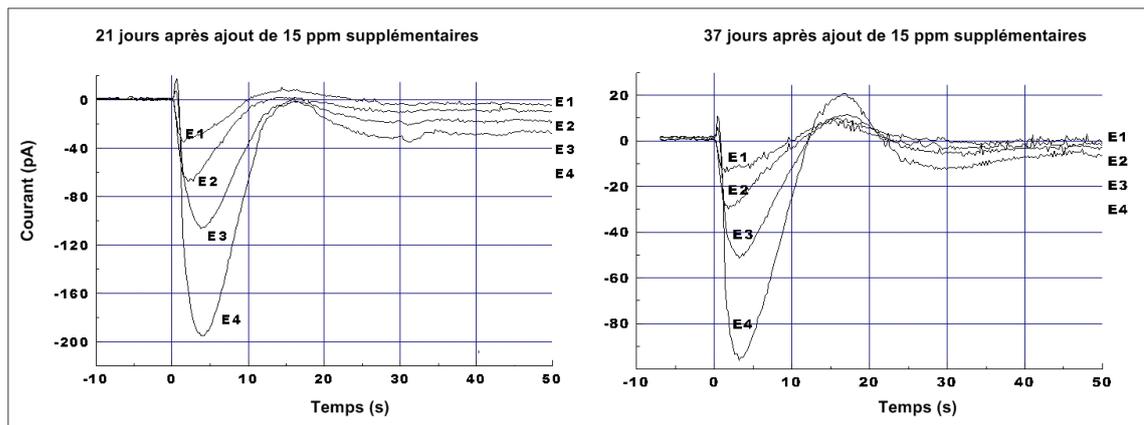


FIG. 2.21 – Courant d’accumulation mesuré sur les électrodes de la veine cible. Cas d’une huile atypique avec 45 ppm de BTA. $H=42$ mm et débit = 1.4 l/s

2.5 Résultats de la nouvelle campagne de mesures 2004-2006

Toutes les expériences réalisées sur la boucle et présentées jusqu’ici ont été effectuées avec de l’huile Esso Univolt 54. Cette huile n’étant plus produite, elle a été remplacée par l’huile Shell Diala S, une autre huile paraffinique sélectionnée par EDF dont les caractéristiques sont comparables à celles de l’Univolt 54. Les effets des additifs obtenus avec l’U54 allaient-ils être retrouvés avec la nouvelle huile ? Le carton étudié est toujours le Transformerboard TIV de la société Weidmann.

2.5.1 Étude sans additif

Après avoir reproduit plusieurs fois les mêmes expériences sur la boucle avec des matériaux neufs, on se rend compte que certains paramètres non maîtrisés jusqu’alors sont influents sur la génération ou l’accumulation de charge.

Ces paramètres sont :

- la longueur de la veine en carton, qui doit être mesurée au millimètre près ;
- le temps de repos avant les acquisitions ;
- le temps de repos entre les acquisitions.

La longueur de la veine en carton modifie le volume d’huile en sortie et en entrée de veine, volume compris entre la veine et la bride en inox. Si la veine varie d’un millimètre entre deux expériences, le volume d’huile varie de $1\text{mm} \times 3\text{mm} \times 10\text{mm}$ soit 30mm^3 . Si la veine mesure 30 cm de long, le carton est en contact avec la bride inox, la résistance de fuite est faible, les courants de fuites sont élevés, l’accumulation de charge est faible. Par contre, si le carton mesure 29,9 cm, le volume d’huile entre la veine de carton et la bride inox constitue une résistance à la fuite des charges. Les courants de fuites sont donc faibles, et l’accumulation est élevée.

Le temps de repos avant acquisition a également un effet sur la charge accumulée. Plus le couple huile-carton est laissé longtemps au repos avant la première mesure, plus il a le temps d'être à l'équilibre. Il a été observé que la valeur de la charge accumulée est plus petite lorsque la mesure est effectuée sur un couple à l'équilibre que lorsqu'elle est effectuée quelques heures après remplissage de la boucle. Le protocole de préparation de la boucle impose une durée d'établissement de l'équilibre de 24h, mais cela n'est pas suffisant dans certains cas. Pour être sûr que l'équilibre est atteint, il faut faire deux ou trois enregistrements au bout de 24h puis de 48h, et si les valeurs de la charge sont les mêmes, on peut considérer que l'on se trouve à l'équilibre. La durée au repos entre deux enregistrements est importante car il faut laisser le temps à la double couche électrique statique de se reconstituer à l'interface. L'effet de la période de repos entre deux mesures est présenté dans les travaux de Cabaleiro *et al.* (2006).

2.5.2 Ajout d'acétate de cuivre dans l'huile

Conditions expérimentales

L'étude est réalisée avec de l'huile Diala S, et du carton TIV. Une première concentration d'acétate de cuivre est ajoutée à l'huile (10 ppm) et les courants d'accumulation et de fuites sont enregistrés pour les trois débits habituels, à 20°C. Puis 10 ppm d'additif supplémentaires sont ajoutés dans la boucle. L'écoulement de l'huile est maintenu quelques heures pour permettre une bonne répartition de l'additif dans l'huile et à la surface du carton. L'huile est ensuite laissée au repos 24 heures avant les mesures pour que l'équilibre entre l'huile et le carton s'établisse.

Résultats

Les valeurs de la charge accumulée et du courant de génération sont présentées dans les tableaux 2.9 et 2.10.

Concentration en additif	$I_{génération} (\times 10^{-11})$	$Q_{accumulée} (\times 10^{-9})$
Référence	8,6	5,8
10 ppm /huile	5,3	3,8
20 ppm /huile	2,6	0,85

TAB. 2.9 – Courant de génération et charge accumulée en fonction de la concentration en acétate de cuivre, pour un débit d'huile de 132 l/h et une température de 20°C.

L'acétate de cuivre entraîne une diminution de la charge accumulée ainsi qu'une diminution du courant de génération de charge. Pour une concentration de 10 ppm et un débit d'huile de 132 l/h, la charge accumulée est divisée par 1,5 et le courant par 1,6. Pour un débit de 220 l/h, la charge est divisée par 1,6 et le courant par 1,5. La diminution de l'accumulation de charge est très inférieure à celle obtenue avec 8 ppm (charge divisée par 22) et 12 ppm (charge divisée par 560) lors de la campagne de mesures de 2002.

Concentration en additif	$I_{generation}$ ($\times 10^{-11} A$)	$Q_{accumulee}$ ($\times 10^{-9} C$)
Référence	11,4	8,2
10 ppm /huile	7,7	5
20 ppm /huile	3,8	1

TAB. 2.10 – Courant de génération et charge accumulée en fonction de la concentration en acétate de cuivre, pour un débit d’huile de 220 l/h et une température de 20°C.

2.5.3 Conclusion

Les résultats de charge accumulée obtenus avec l’acétate de cuivre lors de la nouvelle campagne sont cohérents avec les premiers résultats. Cependant, l’effet de l’additif n’est pas reproduit avec les mêmes amplitudes. Par contre, les courants de génération diminuent de la même façon : ils sont divisés par 1,5 environ avec 10 ppm d’additif lors de la dernière campagne, et 12 ppm d’additif lors de la première campagne. Le fait que l’on ne retrouve pas une diminution de charge accumulée aussi importante peut être la conséquence de plusieurs paramètres non maîtrisés, comme par exemple la longueur exacte des veines en carton (influence sur les courants de fuite), l’état des matériaux (l’huile et le carton proviennent de lots différents entre les deux campagnes de mesures), le temps d’attente entre le remplissage de la boucle et la première mesure (nécessité d’être à l’équilibre du couple huile-papier)... L’influence de certains de ces paramètres n’a été démontrée que très récemment, c’est donc pour cela qu’ils n’ont pas été surveillés pendant les expériences décrites. Il serait intéressant de reproduire une nouvelle fois l’étude de l’influence de l’acétate de cuivre, mais en étant plus vigilant sur les paramètres précédemment cités.

2.6 Conclusion

Au vu des résultats obtenus avec les additifs ajoutés dans l’huile des boucles d’essais, nous pouvons émettre plusieurs conclusions. Tout d’abord, l’acétate de cuivre a permis de diminuer la charge accumulée dans le carton. L’amplitude du phénomène dépend de paramètres partiellement identifiés et non contrôlés jusqu’à maintenant. La diminution de la charge accumulée a été maintenue durant l’étude en vieillissement (90°C, 450 h, présence de O_2). L’acétate de cuivre a également entraîné une diminution de la génération de charge dans le cas des concentrations en additifs les plus élevées (5 et 12 ppm). Cependant, cette diminution a été moins importante que la diminution de l’accumulation de charges.

Le naphatéate de cuivre n’a pas donné de tendance claire. Il semblerait que la charge accumulée varie peu, et que la génération de charge diminue avec la même amplitude que la diminution engendrée par l’acétate de cuivre.

Enfin, le BTA a été étudié sur la veine cible. Cet additif a permis de diminuer le courant d’accumulation (et donc de génération) de façon importante. Ajouté à une certaine concentration, le BTA a même provoqué un changement de signe du courant d’accumula-

tion.

La petite boucle d'essai est un dispositif qui reproduit, à petite échelle, les conditions d'écoulement de l'huile à la surface des cartons dans les transformateurs. Les problèmes de reproductibilité obtenus lors d'expériences identiques (huile et carton appartenant à un même lot) ont mis en évidence l'influence de certains paramètres (longueur de la veine de carton, temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre après remplissage de la boucle, temps de repos entre les mesures...). Il est probable que d'autres paramètres influents n'aient pas encore été identifiés. La préparation de la boucle et la réalisation des mesures demandent beaucoup de temps (8 jours en moyenne pour un couple huile-carton), c'est pourquoi l'idée de tester les additifs sur le dispositif ECT-kraft a été émise. Le chapitre suivant va donc présenter les résultats des tests ECT-kraft effectués sur des papiers contenant un additif.

Chapitre 3

Ajout d'additifs dans le papier des tests ECT. Conséquences sur le courant de génération de charge.

Les effets de certains additifs ajoutés dans l'huile sur le courant de génération et d'accumulation de charges électriques ont été présentés dans le chapitre précédent. Lors de ces expériences, l'additif était ajouté dans l'huile avant remplissage de la boucle. L'étude présentée dans cette partie concerne les résultats des mesures ECT-kraft obtenues avec des papiers contenant un additif. Celui-ci a été introduit de deux manières différentes : en phase aqueuse au cours de la fabrication du papier, ou bien par imprégnation du papier par de l'huile minérale contenant l'additif. Nous allons voir que certains additifs entraînent une diminution du courant de génération de charge.

3.1 Action des additifs ajoutés lors de la mise en suspension des fibres cellulosiques

3.1.1 Introduction

Cette partie de l'étude présente les résultats des tests ECT-kraft réalisés sur des papiers fabriqués à partir de suspensions fibreuses contenant un additif. Les traitements effectués sur la pâte sont détaillés ci-après. La fabrication et la caractérisation des formettes ont été réalisée au LGP2, puis les papiers ont été testés sur le dispositif ECT au LEA. L'analyse élémentaire de certains papiers a été effectuée afin de connaître leur teneur en additif.

3.1.2 Mise en oeuvre

a) Les papiers-filtres

Différents papiers ont été confectionnés pour cette étude. Les pâtes utilisées sont la pâte kraft écruée Norkraft et la pâte kraft blanchie Tofte 90. Nous rappelons que la pâte

Norkraft possède les mêmes caractéristiques chimiques que la pâte utilisée par la société Weidmann pour fabriquer les cartons des transformateurs de puissance.

b) Les additifs

Les additifs employés lors de la fabrication du papier sont :

- l'acétate de cuivre ;
- le sulfate de cuivre ;
- l'acétate de sodium ;
- l'acétate de calcium ;
- le sulfate de calcium ;
- le bleu de méthylène.

Ces additifs sont solubles dans l'eau.

L'acétate de cuivre a été choisi car il a déjà été étudié ultérieurement sur les boucles d'essais. Les autres additifs ont été retenus pour pouvoir connaître l'influence du cuivre et celle de l'acétate séparément. Le bleu de méthylène a été sélectionné car il est utilisé pour doser les groupements carboxyliques des suspensions fibreuses (cf. figure 3.1) (Nevell et Zeronian 1985). Les résultats des expériences concernant l'influence de la nature de la pâte sur la charge générée et accumulée (Partie II) ont mis en relief la contribution des groupements acides carboxyliques. Il est connu que le bleu de méthylène présente une forte affinité pour les groupements $-COOH$. Le cation du colorant se complexe sur ces sites et neutralise la fonction acide. Le traitement des papiers avec cet additif permettra donc d'étudier l'influence des fonctions acides carboxyliques dans le processus de génération de charge à l'interface huile-papier. Si ces fonctions sont responsables de la génération d'une certaine quantité de charge électrique, le fait de les masquer devrait se traduire par une diminution du courant de génération de charge.

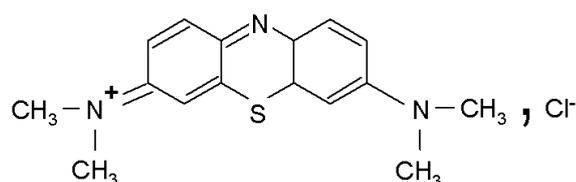


FIG. 3.1 – Formule chimique du bleu de méthylène

c) Traitements des suspensions fibreuses

Lavages et prétraitements déminéralisant des pâtes

La pâte papetière subit tout d'abord 5 lavages avec de l'eau distillée à 60 °C pendant 30 minutes. La concentration massique de la suspension fibreuse est de 1%. Cela permet d'enlever les substances dissoutes et colloïdales (monomères de lignine, sels minéraux,

extractibles...). Elle est ensuite lavée à l'EDTA (Acide éthylène diamine tétracétique, sel disodique) à 0,001 M pendant 30 minutes, avec une concentration de la suspension fibreuse de 0,5%. L'EDTA est un puissant complexant de cations métalliques (cf. figure 3.2). Les atomes d'azote présents sont porteurs d'un doublet non liant qui leur permet de complexer les cations présents dans la suspension fibreuse. Le pH imposé est basique par ajout de soude (supérieur à 10) pour être en présence des formes les plus complexantes de l'EDTA. Les pKa de l'EDTA sont de 2 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3.

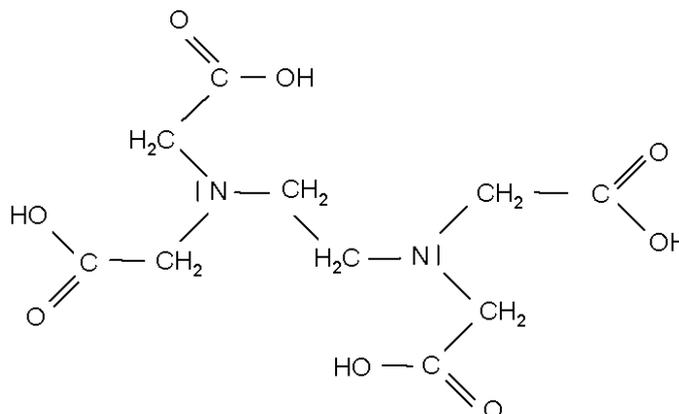
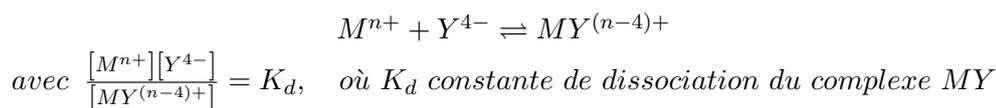
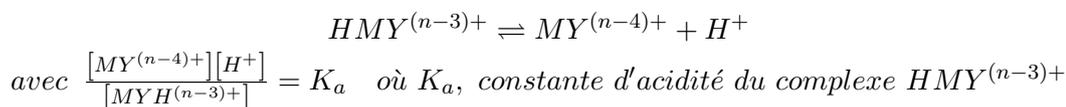


FIG. 3.2 – Formule chimique de l'EDTA

La réaction de complexation d'un cation M^{n+} avec l'ion éthylènediamine-tétracétate (noté Y^{4-}) s'écrit de la manière suivante :



Le complexe formé peut interagir avec un proton. L'équilibre acide-base s'écrit :



Les constantes de dissociation et d'acidité des complexes formés entre l'EDTA et les différents cations métalliques présents dans la pâte papetière d'origine sont données dans le tableau 3.1 (Charlot 1974). On peut remarquer que les formes protonées des complexes n'existent pas ou peu au-dessus de pH=2-3.

Après le traitement complexant par l'EDTA, la suspension est rincée à l'eau ultra pure, puis le pH est ajusté à 2 en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué. La suspension fibreuse est agitée pendant 30 minutes, à 1% de concentration. Le traitement acide permet

Cation	pK_d	pK_A
Al^{3+}	16,1	2,5
Ca^{2+}	10,7	2,1
Cu^{2+}	18,8	3
Fe^{2+}	14,3	2,8
Fe^{3+}	25,1	1,4
Mg^{2+}	8,7	3,9
Na^+	1,7	-
Zn^{2+}	16,3	3

TAB. 3.1 – Constantes de dissociation de complexes formés avec l'EDTA.

de compléter la déminéralisation de la pâte par échange des ions sodium par des protons. La majorité des groupements acides de la pâte obtenue se trouvent donc sous la forme protonée ($-COOH$) au lieu de la forme sodium largement présente dans les pâtes kraft ($-COONa$). La pâte est ensuite abondamment lavée à l'eau ultra pure, jusqu'à ce que les effluents de filtration aient une conductivité inférieure à $2 \mu S$, garantissant un bon enlèvement de tout cation.

Recationisation de la pâte avec différents sels

La pâte ainsi déminéralisée est prête pour être recationisée par un sel chimique de composition connue. Après le dernier lavage, elle est filtrée et remise en suspension dans une solution aqueuse contenant une concentration connue en additif (pH = 6,5 environ). La concentration du cation que l'on cherche à fixer sur les fibres est déterminée de façon à ce qu'il soit en excès par rapport à la concentration des groupements carboxyle de la pâte. La suspension est agitée pendant plusieurs heures pour permettre une bonne imprégnation des fibres. Enfin, elle est filtrée et lavée deux fois à l'eau distillée. La suspension fibreuse est alors prête pour la fabrication des formettes. Ces dernières sont confectionnées à l'eau désionisée, pour éviter toute contamination de type ionique.

Imprégnation au bleu de méthylène

L'imprégnation des fibres par une solution de bleu de méthylène se fait également après les différents stades de lavages. Les conditions opératoires employées sont celles décrites dans la publication de Fardim *et al.* (2002). Une solution de bleu de méthylène à $0,8 \times 10^{-3}$ mol/l est préparée. Le pH est fixé à 7,8 grâce à une solution de tampon barbital. Les fibres sont ajoutées à cette solution et la suspension est agitée pendant 24h. Après l'imprégnation, la suspension est rincée plusieurs fois à l'eau désionisée, pour enlever le colorant en excès. Il faut un grand nombre de lavage avant que la couleur des effluents soit quasiment incolore.

3.1.3 Traitements de recationisation appliqués sur la pâte Norkraft

Deux campagnes expérimentales de traitement de la pâte Norkraft par des additifs ajoutés en milieu aqueux ont été réalisées à quelques mois d'intervalle. La première campagne a permis de tester l'influence de quatre additifs sur le courant de génération de charge. Il est apparu que l'acétate de cuivre et le bleu de méthylène engendrent une diminution du courant de génération. Lors de la deuxième campagne, de nouveaux papiers contenant des additifs ont été confectionnés, puis les courants de génération de charges ont été mesurés. Les résultats obtenus n'ont malheureusement pas été comparables à ceux de la première campagne. Enfin, l'influence du temps de contact des fibres avec le bleu de méthylène sur le courant de génération a été étudiée.

a) Conditions expérimentales

De la pâte Norkraft lavée est traitée avec différents additifs. Les conditions expérimentales des traitements sont données dans les tableaux 3.2 et 3.3. La teneur en groupements carboxyle de la pâte Norkraft est de $9.10^{-3} mol$ pour 100g de pâte sèche. Le pH des suspensions fibreuses n'est pas fixé (sauf dans le cas du bleu de méthylène), il est d'environ 6,5. D'après les rappels du chapitre 1 de cette partie, les conditions expérimentales choisies doivent permettre une rétention des cations sur les fibres. Celle-ci sera validée par les analyses élémentaires effectuées sur les formettes (analyses réalisées par le laboratoire du CNRS de Vernaison).

Lors de la deuxième campagne de mesure, deux lots de pâte ont été lavés afin d'être ensuite recationisés par différents additifs (la quantité de pâte nécessaire pour tous les traitements était trop importante pour être lavée en une seule fois). Les formettes «Référence 2» et «Acétate de calcium» ont été fabriquées à partir du deuxième lot de pâte alors que toutes les autres ont été faites à partir du premier. Cela explique le fait qu'il y ait deux références présentées.

b) Caractéristiques des disques de papier soumis aux tests ECT

Des formettes sont fabriquées à partir des suspensions fibreuses ayant subi les traitements de recationisation décrits précédemment. Elles sont ensuite caractérisées (grammage, épaisseur, porosité), puis apportées au LEA pour la réalisation des tests ECT. Des disques d'une surface de $11,3 \times 10^{-5} m^2$ sont découpés dans chaque formette. Cinq injections d'huile de 50 mL sont effectuées sur chaque disque. Nous rappelons que la valeur du courant est calculée en faisant la moyenne des courants obtenus pendant les quatre dernières injections. Le courant est rapporté à la surface de capillaire mouillée par l'huile Sc telle que calculée dans la partie II. Cela permet de s'affranchir des différences d'épaisseur ou de grammage qui peut exister entre les différentes formettes. Les résultats sont donc exprimés en $A.m^{-2}$.

Les caractéristiques des disques de papier sont présentées dans les tableaux 3.4 pour la première campagne de mesures, 3.5 et 3.6 pour la deuxième campagne. Ces tableaux

Additif	Concentration en additif (mol/100g pâte)	Concentration de la suspension (%)	Durée d'imprégnation
Acétate de cuivre	20×10^{-3}	1	24 h
Sulfate de cuivre	100×10^{-3}	1	24 h
Acétate de sodium	100×10^{-3}	1	24 h
Bleu de méthylène	40×10^{-3}	0,2	24 h

TAB. 3.2 – Conditions expérimentales des traitements recationisants sur la pâte Norkraft. Première campagne de mesures.

Additif	Concentration en additif mol/100g pâte	Concentration de la suspension (%)	Durée d'imprégnation
Acétate de cuivre	20×10^{-3}	0,2	17 h
Chlorure de cuivre	20×10^{-3}	0,2	17 h
Sulfate de cuivre	20×10^{-3}	0,2	21 h
Sulfate de calcium	20×10^{-3}	0,2	17 h
Acétate de calcium	20×10^{-3}	0,2	17 h

TAB. 3.3 – Conditions expérimentales des traitements recationisants sur la pâte Norkraft. Deuxième campagne de mesures.

présentent également les taux d'additifs contenus dans les papiers analysés. Les taux des éléments sont donnés par rapport à la masse sèche du papier (et non par rapport à la masse de papier imprégné d'huile).

c) Résultats et Discussion

Les résultats des mesures de courant et des analyses élémentaires ont été présentés dans les tableaux 3.4 à 3.6. Afin de mieux visualiser les effets des additifs, les courants de génération sont représentés graphiquement sur les figures 3.3 à 3.5.

Les effets des additifs doivent être comparés au sein d'une même campagne, et non d'une campagne à l'autre. En effet, les tests ECT n'ont pas donné de résultats reproductibles entre campagnes de mesures séparées de plusieurs mois. Les matériaux utilisés pour les différentes campagnes ne sont pas strictement identiques (nouveaux papiers, huile d'un fût différent...) et les conditions ambiantes de la pièce varient (température, humidité relative...).

Pour la **première campagne**, on observe une diminution du courant avec l'acétate de cuivre (réduction de 26%) et avec le bleu de méthylène (réduction de 60%). Les deux autres additifs (sulfate de cuivre et acétate de sodium) ne semblent pas avoir d'influence significative sur la génération de courant.

Le dosage de la formette «Acétate de sodium» donne le même taux de sodium pour la

Paramètres	Référence	Sulfate de cuivre	Acétate de sodium	Acétate de cuivre	Bleu de méthylène
Paramètres mesurés					
Grammage (g/m^2)	124	118	117	121	122
Epaisseur (μm)	230	209	201	200	218
Pression huile (<i>bar</i>)	2,3	2,8	3,7	4,9	2,8
Paramètres calculés					
Porosité	0,65	0,63	0,62	0,60	0,63
Rayon de pore (μm)	2,7	2,4	2	1,8	2,4
Nombre de pores ($\times 10^6$)	1,9	2,5	3,3	4,1	2,4
Sc ($\times 10^{-3} m^2$)	12,3	12,6	14	15,3	13
Résultats					
Courant ($\times 10^{-11} A$)	-3,4	-3,3	-3,4	-3,1	-1,1
Taux de Cu (ppm)	5	1000	-	1500	-

TAB. 3.4 – Caractéristiques des disques de papier prélevés sur les formettes Norkraft fabriquées au laboratoire, et soumis au test ECT-kraft. Première campagne de mesure.

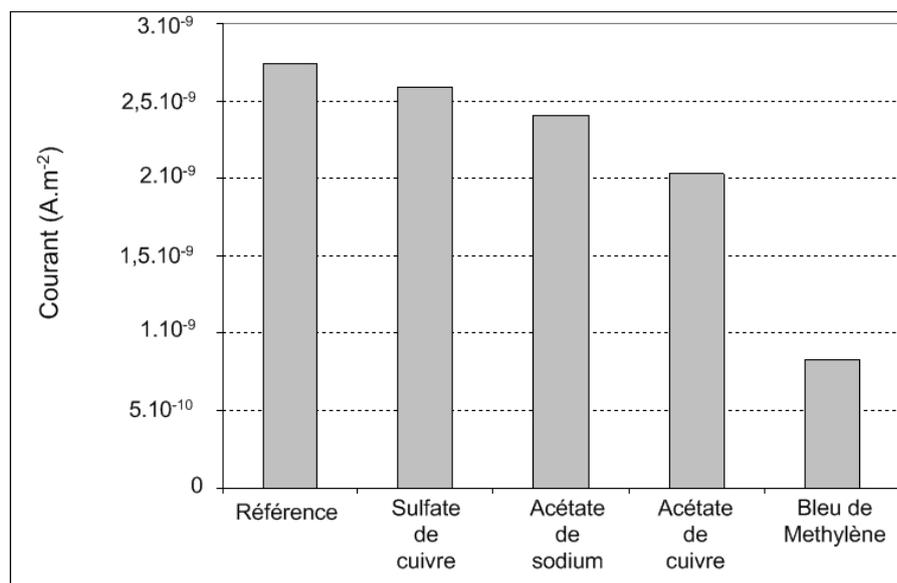


FIG. 3.3 – Additifs ajoutés lors de la mise en suspension des fibres Norkraft. Influence du traitement sur le courant de génération mesuré avec le dispositif ECT-kraft. Première campagne de mesures.

référence et le papier traité (170 ppm). Bien que les fibres aient beaucoup plus d'affinité pour les ions cuivres que pour les ions sodium, il paraît peu probable que le traitement à l'acétate de sodium n'ait pas du tout enrichi les fibres en sodium. Le résultat de l'analyse

Paramètres	Référence 1	Chlorure de cuivre	Sulfate de cuivre	Acétate de cuivre	Sulfate de calcium
Paramètres mesurés					
Grammage (g/m^2)	95	83	82	70	73
Epaisseur (μm)	188	150	146	143	150
Pression huile (bar)	1,9	1,35	1,4	1,2	1,6
Paramètres calculés					
Porosité	0,66	0,64	0,63	0,68	0,68
Rayon de pore (μm)	2,7	2,9	2,8	2,9	2,6
Nombre de pores ($\times 10^6$)	2,1	1,7	1,8	1,7	2,3
Sc ($\times 10^{-3} m^2$)	10,8	7,5	7,5	7,5	9
Résultats					
Courant ($\times 10^{-11} A$)	-5,1	-4,4	-4	-4,5	-3,9
Taux de Cu (ppm)	7	5900	6200	5900	-
Taux de Ca (ppm)	318	-	-	-	1187
Taux de Cl (ppm)	-	422	-	-	-
Taux de S (ppm)	450	-	1021	-	549

TAB. 3.5 – Caractéristiques des disques de papier prélevés sur les formettes Norkraft fabriquées au laboratoire et soumis au test ECT-kraft. Premier lot de la deuxième campagne de mesures.

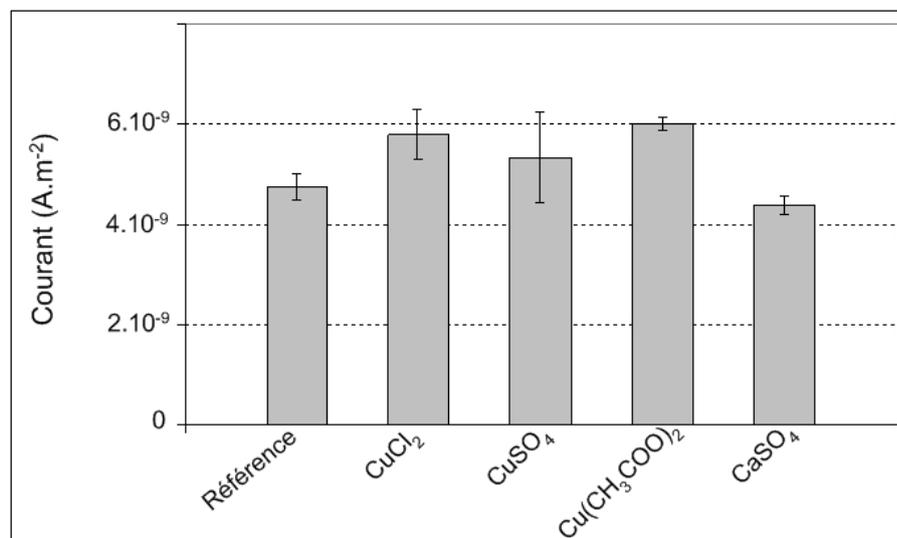


FIG. 3.4 – Valeurs des courant des tests ECT-kraft effectués sur des papiers enrichis en additif. Deuxième campagne de mesures.

Paramètre	Référence 2	Acétate de calcium
Paramètres mesurés		
Grammage (g/m^2)	94	93
Epaisseur (μm)	183	173
Pression huile (bar)	1,9	2,6
Paramètres calculés		
Porosité	0,66	0,65
Rayon de pore (μm)	2,6	2,2
Nombre de pore ($\times 10^6$)	2,1	2,9
Sc ($\times 10^{-3} m^2$)	10,4	11,5
Résultats		
Courant ($\times 10^{-11} A$)	-10	-11,4
Taux de Cu (ppm)	7	-
Taux de Ca (ppm)	267	1880

TAB. 3.6 – Caractéristiques des disques de papier prélevés sur les formettes Norkraft fabriquées au laboratoire et soumis au test ECT-kraft. Second lot de la deuxième campagne de mesures.

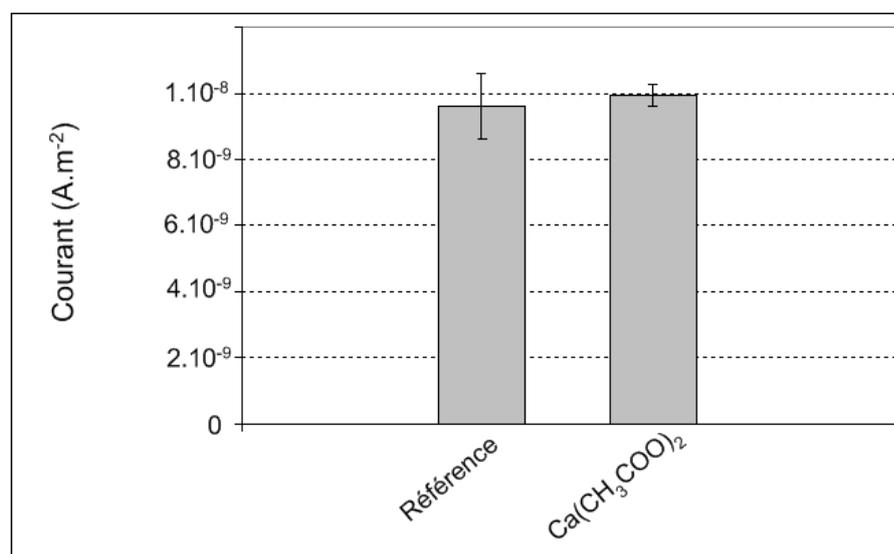


FIG. 3.5 – Valeurs du courant des tests ECT-kraft effectués sur un papiers enrichis en acétate de calcium. Deuxième campagne de mesures.

élémentaire pour le sodium n'est donc pas pris en compte.

Les formettes traitées à l'acétate de cuivre et au sulfate de cuivre se révèlent être bien enrichies en cuivre (1500 et 1000 ppm respectivement). Ces taux de cuivre étant similaires, on s'attendrait à ce que la diminution de courant pour le papier traité au sulfate

de cuivre soit plus marquée. Or, seule la formette traitée à l'acétate de cuivre engendre une diminution notable du courant. La différence de résultat provient peut être du contre ion. En effet, l'acétate porte une charge négative et possède des propriétés basiques, alors que le sulfate porte deux charges négatives et n'a pas de propriétés acido-basiques.

On peut également remarquer dans le tableau 3.4 que la pression mesurée pendant les injections d'huile est élevée. Elle s'élève à 4,9 bar pour le papier traité à l'acétate de cuivre. Ce papier est celui qui a la porosité la plus faible. La taille des pores n'est pas connue autrement que par le calcul à partir de la perméabilité à l'huile. Pour pouvoir affirmer que l'augmentation de la pression est due à un rayon de pore petit, il aurait fallu connaître le rayon de pore par porosimétrie au mercure, par exemple. D'après l'équation de Poiseuille (rappelée dans le chapitre 2, partie II) la pression du fluide dans un capillaire est proportionnelle à l'inverse du rayon du capillaire élevé au carré. Une petite diminution du rayon de pore entraînera une augmentation non négligeable de la pression. La valeur de la pression limite recommandée pour garantir la sécurité du manipulateur et du dispositif est d'environ 3 bars. Les essais qui engendrent une pression plus élevée sont à éviter.

En ce qui concerne la **deuxième campagne**, nous pouvons tout d'abord remarquer que les valeurs du courant mesuré pour la référence 1 et la référence 2 sont très différentes. Pourtant, les caractéristiques physiques des disques de papier soumis au test ECT-kraft sont similaires, et l'huile utilisée pour les tests est la même. Les lavages ont été réalisés de la même façon pour les deux lots de pâte. Les analyses élémentaires montrent que les deux papiers présentent un taux de calcium équivalent. L'écart entre les résultats des tests ECT n'est pas expliqué.

D'après les résultats de l'analyse élémentaire, le calcium (1200 ppm) est moins bien fixé sur les fibres que le cuivre (6000 ppm). Le calcium semble se fixer un peu mieux lorsqu'il est ajouté sous forme d'acétate de calcium que lorsqu'il est ajouté sous forme de sulfate de calcium. Mais dans l'ensemble, lorsque l'on compare les différents additifs, l'influence de l'anion est difficilement décelable. Le deuxième point important est la tendance du courant de génération. Dans le cas des trois formettes traitées avec les additifs cuivriques, le courant de génération est plus élevé qu'avec le papier de référence. Avec les additifs contenant du calcium, les courants sont du même ordre de grandeur que le courant de référence.

Lors de cette campagne de mesures, les additifs n'ont pas permis de réduire le courant de génération de charge. Au contraire, les additifs contenant du cuivre ont contribué à l'augmentation du courant. L'analyse élémentaire a révélé que les additifs étaient bien présents dans les formettes, mais les concentrations en cuivre et en calcium sont très différentes. La concentration en additif semble être un paramètre important. Nous avons alors calculé le taux de groupements carboxyle contenus dans les disques pour le comparer au taux de cations mesuré à l'analyse élémentaire. Deux formettes sont comparées : la formette traitée au sulfate de cuivre et la formette traitée au sulfate de calcium. Le nombre de groupements carboxyle disponibles pour adsorber les cations durant le traitement est

égal au nombre de groupements total contenu dans la pâte kraft diminué du nombre de groupements déjà occupés par des ions présents avant le traitement. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.7.

	Sulfate de cuivre	Sulfate de calcium
Masse du disque (g)	$9,3 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$
RCOOH total (mol)	$8,4 \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{-7}$
RCOOH disponibles (mol)	$5,6 \times 10^{-7}$	5×10^{-7}
Cations adsorbés (mol)	$9,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$
Bilan	$3,6 \times 10^{-7}$ mol de Cu en trop par rapport au RCOOH	$3,2 \times 10^{-7}$ mol de RCOOH restant
Soufre présent (mol)	$1,6 \times 10^{-7}$	$0,3 \times 10^{-7}$

TAB. 3.7 – Comparaison de la rétention des cations sur les papiers traités. Les taux de cations et de soufre sont ceux qui ont été adsorbés pendant le traitement (taux mesurés diminués des taux de la référence).

Nous pouvons remarquer que le nombre de molles de cuivre(II) adsorbé dans le papier est largement supérieur au nombre de molles de sites carboxyliques disponibles. Cela prouve que le cuivre se fixe sur d'autres groupements. De plus, le nombre de molles de contre-ions (soufre) est élevé. Certains ions cuivriques sont donc adsorbés avec leur contre-ions. En ce qui concerne le calcium, le nombre de molles de groupements carboxyle n'est pas saturé. Le calcium ne se trouve pas associé avec son contre-ion, dont la concentration n'a quasiment pas augmenté après traitement (549 ppm au lieu de 450 ppm pour la référence). Lors de la première campagne, les taux de cuivre(II) adsorbé était de l'ordre de 1000 ppm. Dans ce cas, les sites carboxyliques n'étaient pas saturés non plus.

D'après ces résultats, on peut avancer l'hypothèse que l'additif n'aura pas d'action bénéfique sur le courant de génération s'il est présent en excès par rapport aux sites carboxyliques du papier (papier mal lavé ou rétention sur d'autres sites). Il est possible que le surplus d'additif restant mal adsorbé à la surface des fibres soit facilement emporté par l'huile et se comporte comme des impuretés participant à la création de courant.

3.1.4 Influence du temps d'imprégnation du bleu de méthylène sur le courant de génération

Cette expérience a pour but de vérifier si le temps d'imprégnation du bleu de méthylène sur les fibres a une influence sur le courant de génération de charges. En effet, le traitement au bleu de méthylène effectué lors de la première campagne présentée précédemment a permis de réduire le courant de génération, et non de l'annuler. Il reste donc des sites carboxyliques qui n'ont pas été neutralisés par le bleu de méthylène, ou bien le courant résiduel généré est produit par d'autres sites fonctionnels du papier. Les temps d'imprégnation imposés se sont échelonnés de 5h à 72h. Les courants de génération ont ensuite été mesurés

sur les formettes réalisées à partir des différentes suspensions.

Conditions expérimentales

Cinq solutions identiques de bleu de méthylène ont été préparées, et cinq portions de pâte Norkraft provenant d'un même lavage et de même masse y ont été ajoutée. L'agitation est maintenue pendant tout le temps d'imprégnation. Les différents temps d'imprégnation sont 5h, 15h, 25h, 48h et 72h. Après l'imprégnation, chaque pâte est lavée plusieurs fois, jusqu'à ce que l'effluent soit quasiment incolore. Des formettes sont réalisées à partir de ces pâtes.

Résultats

Les résultats sont présentés sur le figure 3.6. Le courant produit par les papiers imprégnés est légèrement plus faible que celui du papier de référence. Cette diminution n'est cependant pas comparable à celle de la figure 3.3. Le papier qui présente la plus grande diminution de courant est celui qui a été traité pendant 15h.

L'hypothèse avancée pour expliquer ces moins bonnes performances est le fait que le bleu de méthylène n'a pas été assez bien rincé après l'imprégnation. Il est possible qu'il reste encore des cations non adsorbés sur les fibres lorsque la formette est fabriquée. Ces cations vont rester à la surface des fibres, et seront balayés par l'huile lors du test ECT. Ils constituent des impuretés supplémentaires. La différence de résultats peut venir aussi de l'huile qui a peut être gagné un peu d'humidité pendant les dix mois qui ont séparé les deux campagnes de mesures. La formette fabriquée avec les fibres ayant été imprégnées 25h a été analysée afin de connaître le taux des différents ions encore présents après traitement. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.8. Nous pouvons remarquer que des cations métalliques sont toujours présents dans la formette. Les taux de ces cations sont similaires à ceux que l'on trouve sur une formette après traitement déminéralisant. Le bleu de méthylène n'a donc pas réagi avec les sites carboxyliques déjà engagés dans un complexe avec un cation métallique. Il reste également encore beaucoup de sodium, et du calcium. La présence d'autant de sodium et de calcium indiquent, d'une part, que les lavages déminéralisants n'ont pas été très performants, et d'autre part, que le cation bleu de méthylène n'est pas capable de prendre la place de ces cations.

	Cu	Ca	Fe	Al	Mg	Na
Formette traitée 25h	10	190	18	45	12	440

TAB. 3.8 – Analyse élémentaire (ppm) de la formette fabriquée à partir de la suspension fibreuse traitée au bleu de méthylène pendant 25h.

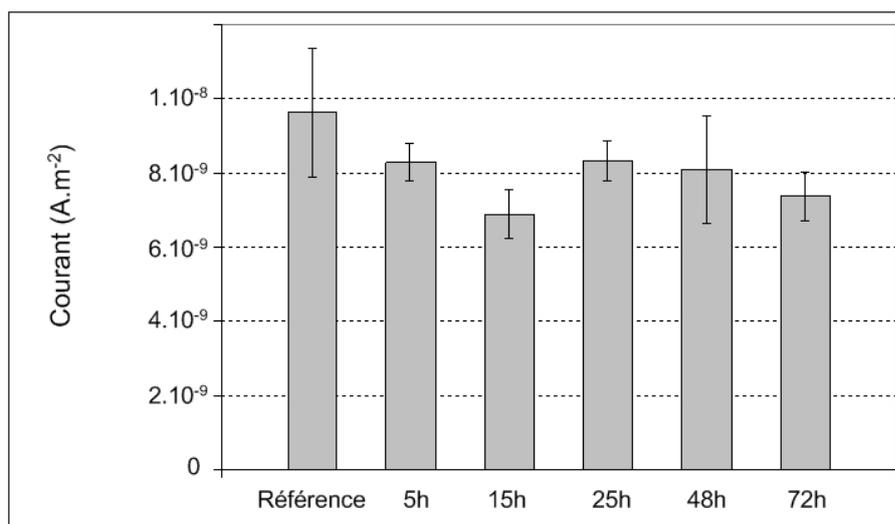


FIG. 3.6 – Influence du temps d'imprégnation des fibres Norkraft dans une solution de bleu de méthylène sur le courant de génération de charges.

3.1.5 Conclusion

L'étude des additifs introduits en solution aqueuse avait pour but de faciliter les interactions entre les cations ajoutés et les fibres. Le milieu aqueux rend possible et favorise la dissociation des sels et la complexation des cations avec les carboxyles. La diffusion de l'additif dans les fibres va dépendre de la mobilité ionique, de la concentration de la suspension, de la concentration en additif...

Cette méthode a permis d'obtenir des concentrations importantes en additif dans le papier. Les analyses élémentaires des échantillons ont révélé des concentrations en cuivre pouvant atteindre 0,60%. Les papiers contenant les concentrations en cuivre les plus élevées ont engendré des courants de génération supérieurs au courant de référence. La présence d'un surplus d'additif par rapport aux sites carboxyliques disponibles a été révélé. La concentration en additif dans les papiers traités apparaît être un facteur important sur la génération de charge. Il existe certainement une concentration optimale qui permet une diminution maximale du courant. Les rinçages des papiers traités sont à améliorer, afin que l'on puisse saturer les groupements carboxyliques sans laisser de surplus d'additif dans les fibres. Cela risque d'être difficile à réaliser avec le cuivre car cet additif a une grande affinité pour les fibres, se fixant également sur les groupements hydroxyle.

3.2 Action des additifs ajoutés sur les papiers par l'intermédiaire de l'huile

3.2.1 Introduction

L'étude de l'ajout d'additifs dans l'huile est importante car seule l'huile est accessible dans un transformateur en service. De ce fait, il est nécessaire de trouver des additifs qui, via l'huile, vont agir sur les groupements fonctionnels des matériaux cellulosiques responsables de la génération de charge électrique. Le chapitre précédent a montré que certains additifs (acétate de cuivre et bleu de méthylène principalement) permettent de diminuer le courant de génération de charge. De plus, la concentration des additifs dans les papiers est un paramètre influent sur la génération de charge. Ce chapitre est consacré à l'ajout d'additifs dans le papier non plus en phase aqueuse, mais par imprégnation d'huile. Des additifs solubles et insolubles dans l'huile ont été étudiés. Cette configuration est plus proche de l'utilisation d'un éventuel remède ajouté à l'huile. Les résultats des tests ECT effectués sur les papiers imprégnés d'huile additivée a permis d'approfondir la compréhension du phénomène. Des analyses complémentaires (XPS, TOF-SIMS, analyse élémentaire) ont permis de vérifier l'état d'imprégnation des papiers.

Les additifs employés sont des sels de cuivre principalement. Deux modes d'imprégnation ont été l'objet de cette étude : la méthode dite «statique», pour laquelle le papier est laissé sans agitation dans un volume d'huile additivée, et la méthode «par filtration» pour laquelle l'huile additivée est filtrée plusieurs fois à travers les deux faces du papier.

3.2.2 Matières premières

Les papiers-filtres

Les papiers-filtres utilisés pour être imprégnés d'huile additivée proviennent des filtres commerciaux Whatman 541 et des formettes fabriquées à partir de pâte Norkraft. Les papiers sont prédécoupés sur les formettes avant imprégnation. Le format des disques découpés dépend de la méthode d'imprégnation employée. Dans le cas de la méthode statique, les disques sont découpés grâce à un emporte-pièce (1,1 cm de diamètre). Ce sont les disques de papier de surface de $11,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ utilisés pour les tests ECT. On appellera également ces papiers «minidisques ». Après l'imprégnation, ces disques de papier sont directement placés dans le porte filtre en acier inoxydable du dispositif ECT.

Les papiers utilisés dans la méthode par filtration sont des disques de 5 cm de diamètre. Leur diamètre correspond à celui de l'entonnoir de filtration. Après imprégnation, les minidisques nécessaires aux tests ECT y sont découpés.

Dans chaque cas, les tests ECT sont réalisés avec de l'huile neuve qui ne contient pas d'additif.

Les additifs

Les additifs employés lors de l'imprégnation du papier par l'huile sont :

- l'acétate de cuivre ;
- le naphatéate de cuivre ;
- le sulfate de cuivre ;
- l'acétate de sodium ;
- le bleu de méthylène.

3.2.3 Étude de l'effet des additifs sur l'électrisation avec le papier-filtre Whatman

a) Mesures du courant de génération avec le dispositif ECT

La première étude a été réalisée avec le papier filtre Whatman 541. On rappelle que le papier filtre Whatman est fabriqué à partir de linters de coton. Les deux premiers additifs utilisés sont les mêmes que ceux étudiés dans la boucle, à savoir l'acétate de cuivre (insoluble dans l'huile) et le naphatéate de cuivre (soluble dans l'huile).

Mise en oeuvre

Les échantillons sont disposés dans des béchers contenant l'huile et l'additif en excès (une pointe de spatule). Les temps d'imprégnation imposés sont détaillés dans le tableau résumant les conditions expérimentales (tableau 3.9). Le mélange n'est pas agité.

Additif	Volume d'huile	Concentration en additif	Durée d'imprégnation
Sans additif	200 mL environ	-	24h
Acétate de cuivre	200 mL environ	excès	15min, 4h et 24h
Naphatéate de cuivre	200 mL environ	excès	4h et 24h

TAB. 3.9 – Conditions expérimentales des traitements de papiers Whatman par imprégnation d'huiles additivées.

Résultats

Les résultats des tests ECT avec les papiers-filtres imprégnés d'huile contenant de l'acétate de cuivre sont présentés sur la figure 3.7. La référence est le papier Whatman imprégné d'huile sans additif (Référence imprégnée). La valeur du courant pour le papier Whatman non imprégné (Référence non imprégnée) est donnée pour information. Les résultats des tests ECT avec les papiers imprégnés d'huile contenant du naphatéate de cuivre sont présentés sur la figure 3.8.

Dans le cas du traitement à l'acétate de cuivre, on remarque que la valeur du courant n'a pas varié ni après une imprégnation de 15 minutes, ni après 4 heures. Par contre au bout

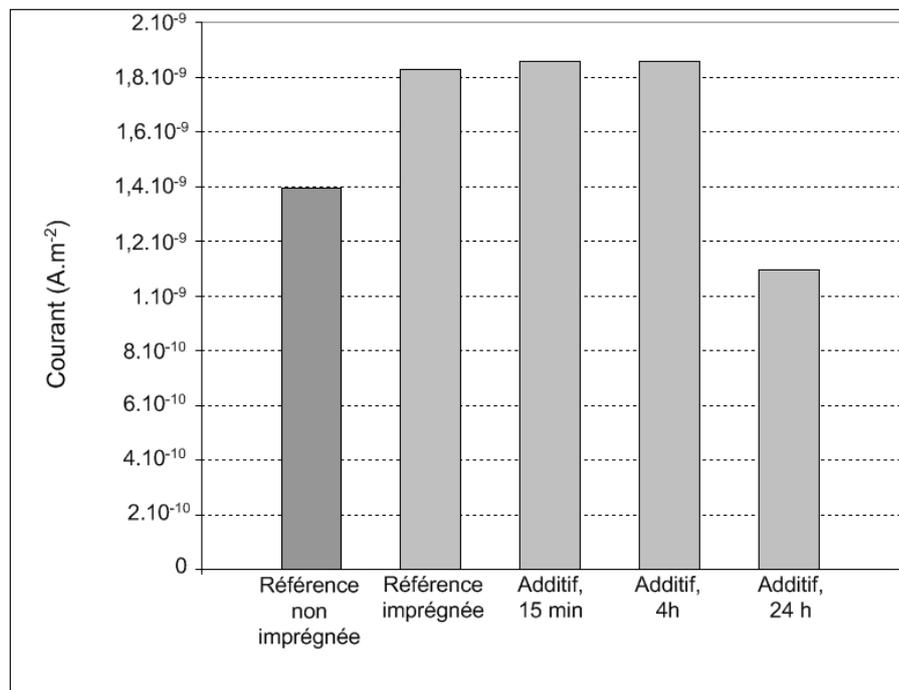


FIG. 3.7 – Influence du temps d'imprégnation du papier-filtre Whatman. Huile contenant de l'acétate de cuivre en excès

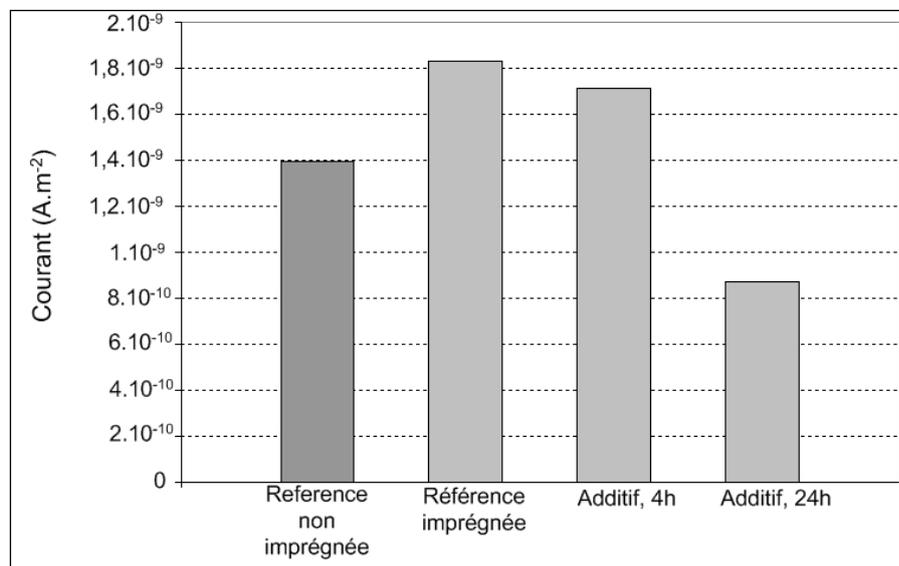


FIG. 3.8 – Influence du temps d'imprégnation du papier-filtre Whatman. Huile contenant du naphtéate de cuivre en excès

de 24 heures, l'effet de l'acétate de cuivre est visible. Le courant de génération de charge est plus faible (diminution de 39 %). Lors des tests sur la boucle, l'ajout d'acétate de cuivre avait également permis de diminuer le courant de génération. De même, avec le naphtéate,

l'action de l'additif a été efficace au bout de 24 heures d'imprégnation (diminution du courant de génération de 50%). Cette tendance est différente de celle observée sur la boucle d'essai. Des prises de mesures supplémentaires auraient été nécessaires pour suivre l'évolution du courant entre 4 heures et 24 heures. Cependant, le but de cette première étude était seulement de voir si la tendance obtenue sur la boucle d'essai était retrouvée dans le cas de la mesure du courant de génération avec le dispositif ECT.

Conclusion des tests ECT

Dans le cas de l'acétate de cuivre, les résultats obtenus avec le dispositif ECT-kraft ont la même tendance que les résultats obtenus sur la boucle d'essais : le courant de génération est diminué. En revanche, le naphthénate de cuivre produit une diminution du courant de génération ECT, alors qu'il augmente le courant de génération mesuré dans la boucle. Des essais supplémentaires seraient à effectuer pour valider les résultats avec le naphthénate de cuivre. Pour vérifier l'action des deux additifs sur les fibres, la surface des échantillons utilisés pour les tests ECT-kraft a été analysée. Cette analyse de surface a pour but de savoir comment le cuivre s'adsorbe sur les fibres et comment il s'y répartit.

b) Validation de l'imprégnation des papiers Whatman par analyse de surface

Les échantillons de papier Whatman imprégné d'huile additivée et soumis au test ECT ont été gardés pour être analysés par deux méthodes d'analyse de surface. Les échantillons choisis furent ceux imprégnés 24 heures. Les deux méthodes d'analyse sont l'**XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et le **TOF SIMS** (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry). Le principe de mesure de ces deux appareils est donné dans le chapitre Matériel et Méthodes. Quatre papiers Whatman sont analysés (leur dénomination est précisée entre parenthèse) :

- Whatman non traité (Référence) ;
- Whatman traité au naphthénate de cuivre (WNC) ;
- Whatman traité à l'acétate de cuivre, partie bleue (WACb) ;
- Whatman traité à l'acétate de cuivre, partie blanche (WACw).

La partie bleue correspond à une zone du papier qui contient des traces bleues d'acétate de cuivre après l'imprégnation de 24 h. Des particules solides de cuivre ont certainement été piégées dans le papier. La partie dite «blanche» ne contient pas de cuivre visible à l'œil nu. Avant l'analyse, les échantillons imprégnés sont extraits à l'hexane pour enlever l'huile qu'ils contiennent. L'extraction au Soxhlet sous reflux dure une dizaine d'heures. Il faut être sûr de ne pas avoir d'huile résiduelle dans le papier car les mesures se font sous un vide poussé. L'évaporation de l'huile endommagerait le matériel.

Résultats de l'analyse XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (X Ray Photoelectron Spectroscopy) appelée aussi ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analyses) est utilisée dans les domaines de la recherche, du développement ou encore de la fabrication. Cette technique permet d'obtenir la composition chimique (pourcentage atomique) d'une surface d'un matériau sur une profondeur d'environ 10 nm. Une présentation plus complète de cette technique, ainsi que les spécifications de l'instrument utilisé sont donnés dans le chapitre Matériel et Méthodes. L'analyse XPS a deux atouts majeurs :

- l'analyse est quantitative ;
- elle donne une information sur la nature chimique des éléments.

Les spectres indiquent la présence d'éléments spécifiques dans l'échantillon. Le tableau 3.10 regroupe les proportions atomiques des éléments mesurés dans les quatre papiers-filtres Whatman.

Elements	Référence	WNC	WACb	WACw
Carbone (% at.)	60,1	58,75	56,5	58,6
Oxygène (% at.)	39,75	40,85	36,15	39,25
Sodium (% at.)	0,15	0,15	0	0
Chlore (% at.)	0	0,05	0,55	0,2
Cuivre (% at.)	0	0,3	6,8	1,95

TAB. 3.10 – Analyse XPS (basse résolution) de papiers-filtres Whatman préalablement imprégné d'huile contenant un additif.

Interprétation Les quantités de cuivre mesurées montrent que le cuivre s'est bien adsorbé sur les papiers imprégnés d'huile additivée en cuivre. En effet, les papiers imprégnés ont subi une extraction à l'hexane pendant 10 heures afin d'enlever l'huile qu'ils contenaient. Le cuivre présent dans l'huile d'imprégnation a été enlevé, celui qui est mesuré est donc «attaché» aux fibres. L'échantillon qui contient le taux de cuivre le plus important est le WACb (6,8%), c'est à dire la partie du papier Whatman la plus enrichie par l'imprégnation (couleur bleue avant extraction). La partie moins enrichie (WACw) contient 1,95 % de cuivre, alors que le papier traité au naphatéate n'en contient que 0,3%. Il en résulte que le cuivre se fixe bien dans le papier quand il est ajouté sous forme d'acétate de cuivre, il se fixe moins bien quand il est ajouté sous forme de naphatéate de cuivre. La provenance du chlore reste inexplicquée. Cet élément semble être apporté par les deux additifs cuivriques.

Résultats de l'analyse TOF SIMS

La méthode d'analyse TOF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), ou spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol, est une technique utilisée cou-

ramment pour l'analyse des surfaces des matériaux. Une source d'ions primaire bombarde la surface de l'échantillon, provoquant l'émission d'ions secondaires positifs ou négatifs.

Les ions négatifs présents en majorité dans les échantillons WNC et WACb sont : COO^- , et CH_3COO^- . De nombreux pics n'ont pas pu être identifiés. Les ions positifs mesurés montrent la présence de Ca^{2+} dans le filtre Whatman de référence (et dans les autres échantillons). Les ions Cu^{2+} sont bien présents sur les papiers traités. De plus, sur le papier WACb (partie la plus enrichie en acétate de cuivre), des ions $(CH_3COOCu)^+$ ont été mesurés.

L'analyse TOF SIMS permet d'avoir des images de la surface en produisant l'image à partir d'un seul élément chimique. Par exemple, sur les images ci-dessous (figure 3.9 et figure 3.10), on peut voir les fibres représentées à partir de tous les ions, puis seulement à partir de ions cuivriques et des ions calcium.

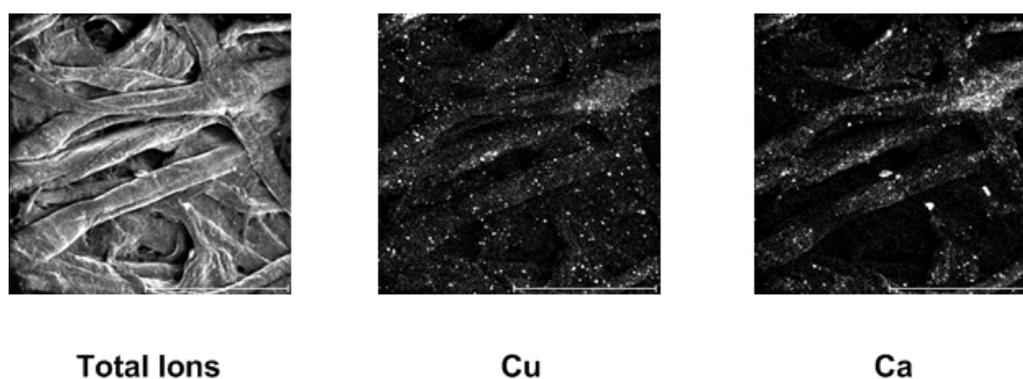


FIG. 3.9 – Analyse de surface par la méthode TOF SIMS. Images du papier initialement imprégné de **naphténate de cuivre**.

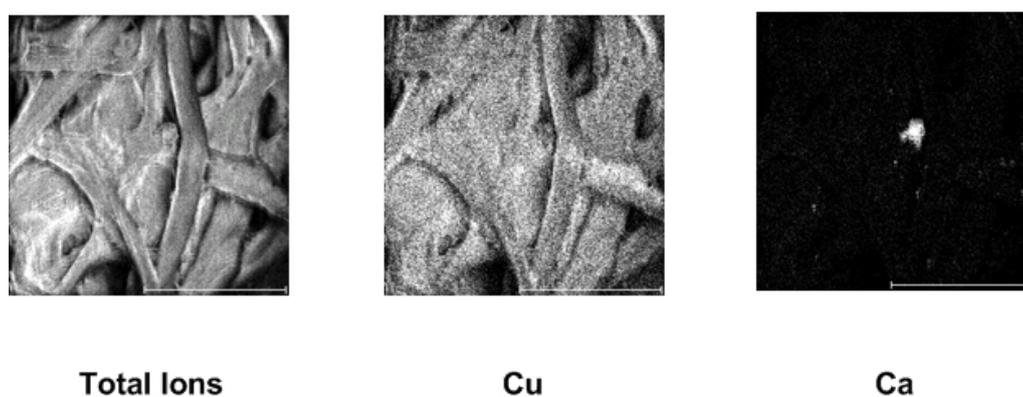


FIG. 3.10 – Analyse de surface par la méthode TOF SIMS. Images du papier initialement imprégné d' **acétate de cuivre**.

Les images du papier traité par l'acétate de cuivre sont de moins bonne qualité, mais il est possible de distinguer des différences intéressantes entre les deux papiers. Le papier

initialement traité à l'huile contenant du naphthénate de cuivre contient du cuivre, ce dernier est réparti sur les fibres de façon assez homogène mais ponctuelle (amas plus clairs). Par contre, sur le papier initialement traité avec l'acétate de cuivre, on remarque que les ions cuivriques recouvrent toute la surface des fibres. Cette différence montre que les ions cuivriques ont une plus grande affinité pour les fibres lorsqu'ils se trouvent associés à un contre ion polaire. L'acétate de cuivre ne se dissout pas dans l'huile, à part dans la faible proportion d'eau présente. Le sel va donc être attiré par les fibres qui sont un peu hydratées, et ainsi interagir par échange d'ion avec les groupements fonctionnels (acide carboxylique par exemple). Dans le cas du naphthénate, le sel est soluble dans l'huile. Les interactions avec les fibres sont moins nombreuses.

Concernant le calcium, celui-ci provient certainement du procédé de fabrication du filtre Whatman. Une analyse élémentaire a été effectuée et la présence de calcium a été confirmée (22 ppm).

Conclusion des analyses de surface

Les analyses XPS et TOF SIMS ont permis de comparer l'adsorption du cuivre sur les fibres. L'analyse XPS a permis de quantifier le cuivre présent en surface. Il est apparu que le taux de cuivre est le plus faible dans le cas du naphthénate de cuivre. L'imagerie SIMS a montré que le cuivre n'est pas réparti de la même façon sur les fibres suivant le type d'additif. Dans le cas de l'acétate de cuivre, les ions Cu^{2+} semblent répartis de façon homogène sur toute la surface des fibres, alors que dans le cas du naphthénate, ils apparaissent de façon ponctuelle sur les fibres. La nature du contre-ion (polarité) joue donc un rôle important sur l'adsorption du cuivre. Si l'on se replace dans le contexte de recherche d'un additif pour remédier au phénomène de génération de charge, ces expériences ont montré que le fait que l'additif soit soluble dans l'huile n'est pas une garantie pour qu'il interagisse avec les fibres cellulosiques. Par contre, il paraît peu probable qu'un additif non soluble dans l'huile soit un jour introduit dans un transformateur. L'additif recherché doit donc être soluble dans l'huile et avoir une grande affinité pour les fibres.

3.2.4 Étude de l'effet des additifs sur l'électrification avec des papiers de type Kraft

Dans cette partie, les papiers utilisés pour être imprégnés d'huile additivée proviennent des formettes fabriquées à partir de pâte Norkraft. L'influence des additifs sur le courant de génération mesuré avec le dispositif ECT est présentée.

Première campagne de mesures

Un même papier kraft (pâte Norkraft), ayant subi au cours de sa fabrication les différents lavages décrits préalablement, est utilisé pour tous les traitements d'imprégnation d'huile présentés dans cette partie. L'huile employée est l'huile DIALA S. Les conditions opératoires sont rassemblées dans le tableau 3.11. La référence sans additif n'a pas été

imprégnée. D'après la différence de courant entre papier imprégné et non imprégné (le papier imprégné produit un courant environ 1,3 fois plus grand que le courant d'un même papier non imprégné), la valeur du courant que l'on aurait obtenue si ce papier avait été imprégné serait de $3,6 \times 10^{-9} \text{ A.m}^{-2}$. Les résultats sont présentés sur la figure 3.11.

Additif	Volume d'huile	Concentration en additif	Durée d'imprégnation
Sans additif	200 mL environ	-	24h
Acétate de cuivre	200 mL environ	excès	24h
Naphténate de cuivre	200 mL environ	excès	24h

TAB. 3.11 – Conditions expérimentales des traitements de papiers kraft par imprégnation d'huiles additivées.

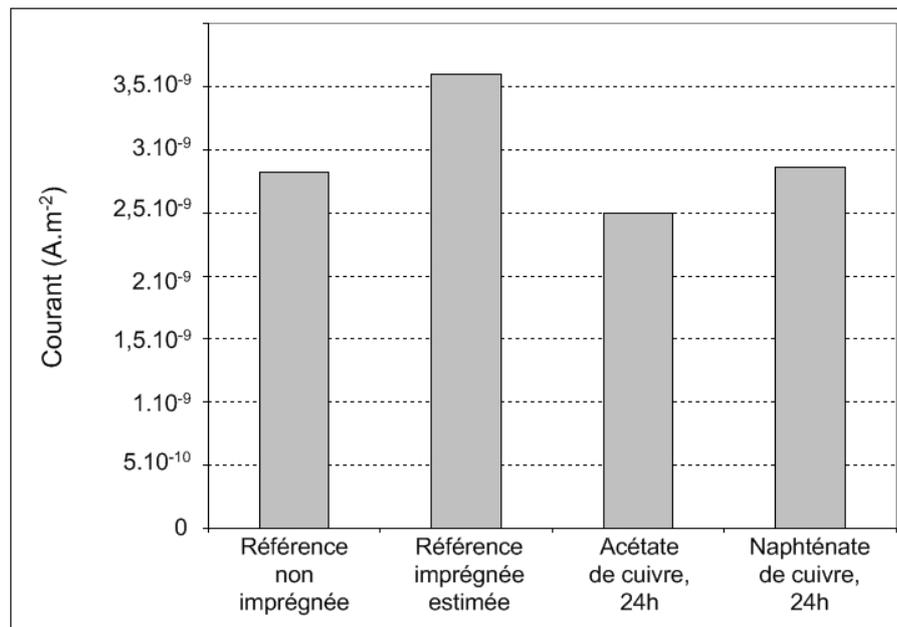


FIG. 3.11 – Influence de l'imprégnation de papiers kraft par de l'huile additivée sur le courant de génération.

Si l'on compare les courants engendrés par les papiers additivés au courant potentiellement engendré par le papier qui aurait été imprégné, on peut conclure que les deux additifs ont permis une légère diminution du courant de génération.

Deuxième campagne de mesures

Cette campagne de mesures est similaire à la précédente. Les additifs ont été ajoutés dans l'huile en concentration connue. Tous les échantillons de papier utilisés dans cette campagne proviennent de la même formette (lavage Eau + EDTA), ils possèdent donc les

mêmes caractéristiques physiques. La référence est mesurée avec un papier-filtre imprégnée d'huile neuve pendant 25 heures. Le taux de cuivre(II) contenu dans les disques de papier ayant subi le test ECT sont mesurés. L'huile des papiers n'est pas extraite avant l'analyse des éléments. On considère que l'huile neuve du test ECT a balayé l'huile additivée d'imprégnation, et ainsi a éliminé la quantité d'additif non adsorbé sur les fibres.

Les concentrations en cuivre(II) de l'huile d'imprégnation et les taux de cuivre(II) mesurés dans les papiers après ECT sont présentés dans le tableau 3.12.

Nom	$[Cu^{2+}]_{huile}$ imposée ($mol.L^{-1}$)	$[Cu^{2+}]_{papier}$ mesurée (ppm)
Référence	0	9
Acétate de cuivre	$6,67 \times 10^{-4} = 50$ ppm	440
Sulfate de cuivre	$6,67 \times 10^{-4} = 50$ ppm	515
Naphténate de cuivre	$4,36 \times 10^{-4} = 32$ ppm	60

TAB. 3.12 – Expériences pour caractériser l'imprégnation par filtration.

L'analyse élémentaire révèle que la concentration en cuivre de l'échantillon traité avec le naphténate de cuivre est beaucoup moins élevée que la concentration en cuivre de l'échantillon traité avec l'acétate ou le sulfate de cuivre. Ce résultat confirme les analyses de surface qui ont montré que le cuivre est moins présent à la surface des fibres lorsque le contre ion est le naphténate. L'enrichissement en cuivre est beaucoup plus faible que lorsque l'additif est ajouté en milieu aqueux.

Un test a été réalisé dans les mêmes conditions avec le **bleu de méthylène** à la place du sel de cuivre. Sa concentration dans l'huile était de $3,1 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$.

Les courants de génération sont présentés sur la figure 3.12.

Tous les courants mesurés sur les papiers traités sont plus importants que le courant de référence (imprégnée). On remarque que le naphténate de cuivre donne un courant particulièrement fort. De plus, ces résultats sont en contradiction avec les premiers résultats obtenus avec les filtres Whatman (paragraphe 2.3 de ce chapitre) et les essais sur formette kraft de la première campagne de mesure qui vient d'être présentée. Le mode d'imprégnation a certainement une influence sur les interactions entre les fibres et l'additif.

3.2.5 Influence du mode d'imprégnation

Le façon dont le papier est imprégné par l'huile additivée est importante. Le transfert de l'additif vers et dans les fibres ne va pas se faire de la même façon si le papier est simplement en contact avec l'huile, ou si l'huile s'écoule de façon forcée à travers le papier. La comparaison des deux méthodes, appelées méthode d'imprégnation «statique» et méthode d'imprégnation «par filtration» a été réalisée avec de l'huile contenant de l'acétate de cuivre, et une formette de papier Norkraft.

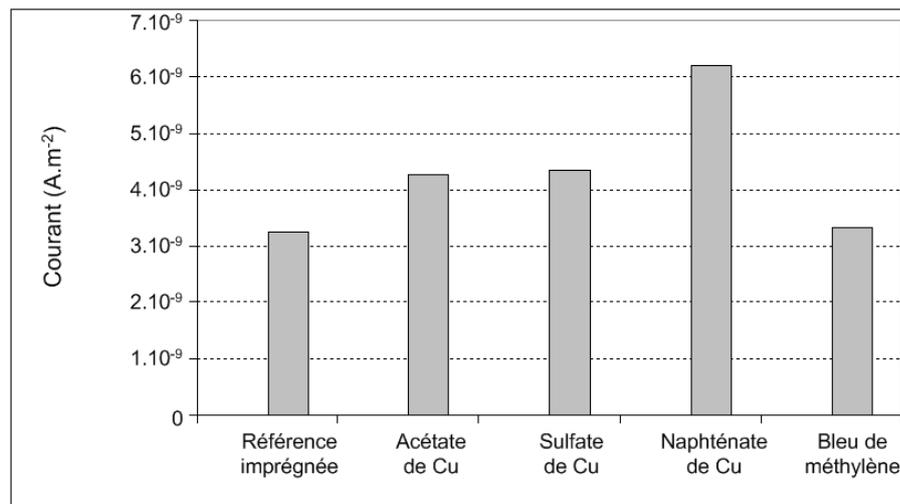


FIG. 3.12 – Influence de l'imprégnation de papiers kraft par de l'huile additivée sur le courant de génération.

a) Expériences préliminaires

Imprégnation statique Le papier est imprégné de la même façon que dans les expériences décrites précédemment. La concentration en acétate de cuivre dans l'huile est de $7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume d'huile est de 200 mL. Le papier est laissé dans l'huile additivée pendant 24 h.

Imprégnation par filtration L'additif est ajouté à 200 mL d'huile (concentration $7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Le mélange est agité pendant 15 minutes, puis il est filtré trois fois alternativement sur chaque face. Un rinçage par filtration de 200 mL d'huile neuve est effectué sur chaque face. L'expérience dure à peu près 2 h.

Résultats Les résultats des tests ECT appliqués sur les deux types d'échantillons sont présentés sur la figure 3.13. Les résultats de l'analyse élémentaires sont donnés dans le tableau 3.13.

Papier	$[Cu]_{\text{papier}}$ mesurée (ppm)
Référence	9
Filtration	170
Statique	55

TAB. 3.13 – Taux de cuivre dans les papiers après imprégnation et test ECT.

Les résultats montrent que le mode d'imprégnation est important. D'après l'analyse élémentaire, la méthode «filtration» permet de fixer davantage de cuivre sur les fibres. Le

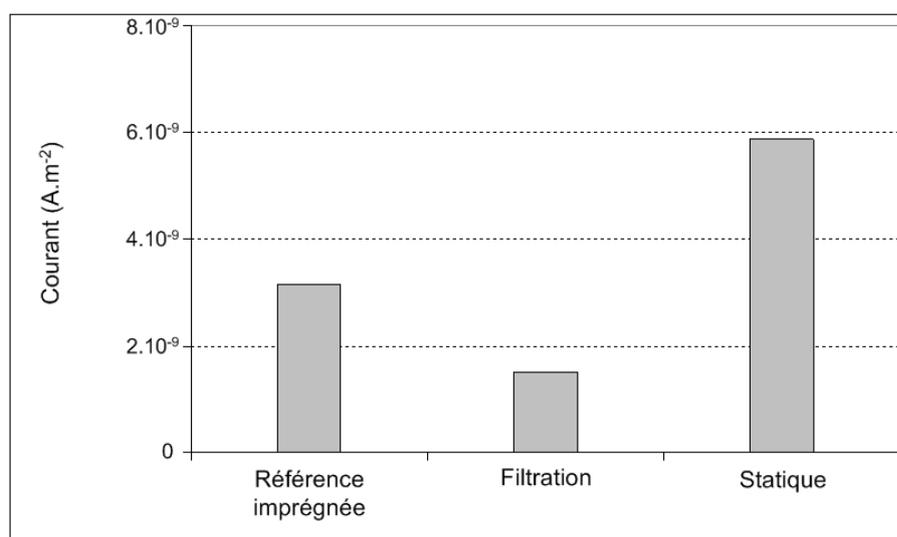


FIG. 3.13 – Comparaison entre l'imprégnation des papiers par méthode statique et par filtration. L'additif ajouté est l'acétate de cuivre.

courant a diminué de 52% par rapport à la référence. Dans le cas du traitement «statique», le courant a augmenté de 86 %.

Le fait que l'acétate de cuivre ne soit pas soluble dans l'huile peut entraîner le dépôt de micro grains de sel dans les pores du papier et en boucher certains. Cela ne semble pas être arrivé dans cette étude, car la pression n'a pas augmenté. Elle était de 3 bars dans le cas du papier imprégné par la méthode statique, de 2,9 bars dans le cas de la méthode par filtration, et de 3 bars pour la référence. Les résultats obtenus avec la méthode «statique» sont très surprenant car le courant a augmenté considérablement. Le papier soumis aux filtrations d'huile additivée est rincé par de l'huile neuve avant le test ECT. Il ne contient plus d'huile additivée. Le papier soumis à la méthode statique est simplement rincé en étant trempé dans un volume d'huile neuve. Il peut donc encore contenir de l'huile additivée lors du test ECT. Cet acétate de cuivre restant est peut être responsable de l'augmentation du courant de génération.

b) Comparaison Acétate de cuivre - Bleu de méthylène avec la méthode d'imprégnation par filtration

Mise en oeuvre Ces mesures sont de nouveau effectuées sur du papier kraft (préparé comme pour les essais précédents), et deux additifs sont étudiés : l'acétate de cuivre et le bleu de méthylène. Les papiers-filtres sont découpés puis placés dans l'entonnoir filtrant. La concentration en acétate de cuivre et en bleu de méthylène est la même : $0,7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume d'huile est filtré deux fois sur chaque face et ensuite, un rinçage de 150 mL par face est effectué.

La formette utilisée dans le cas de l'acétate de cuivre est différente de la formette

utilisée pour le bleu de méthylène. Les deux références ne sont donc pas les mêmes. Malgré des caractéristiques physiques similaires, les valeurs des courants des références ne sont pas proches. Il y a peut être des différences au niveau du contenu chimique des papiers (taux en cations métalliques...)

Résultats Les résultats des tests ECT des papiers traités sont présentés sur les figures 3.14 et 3.15. L'acétate de cuivre a permis une diminution du courant de 17 %, et le bleu de méthylène une diminution de 53 %.

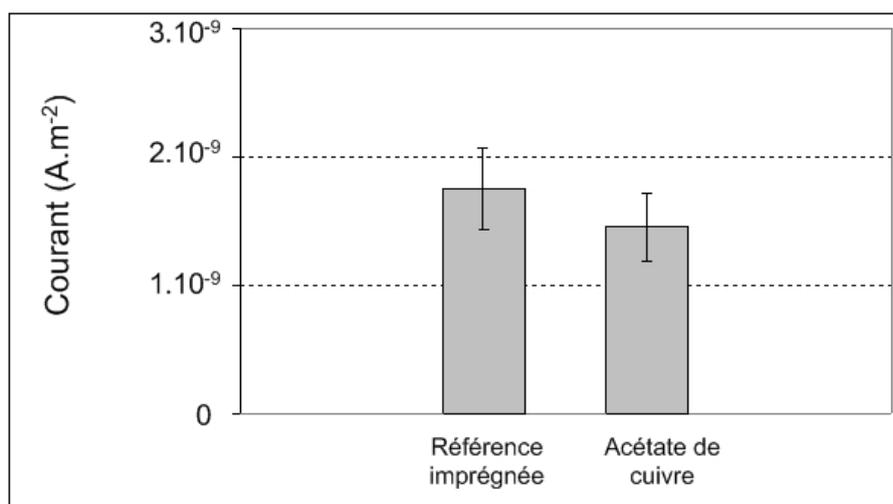


FIG. 3.14 – Imprégnation de papier Norkraft par de l'huile contenant de l'acétate de cuivre.

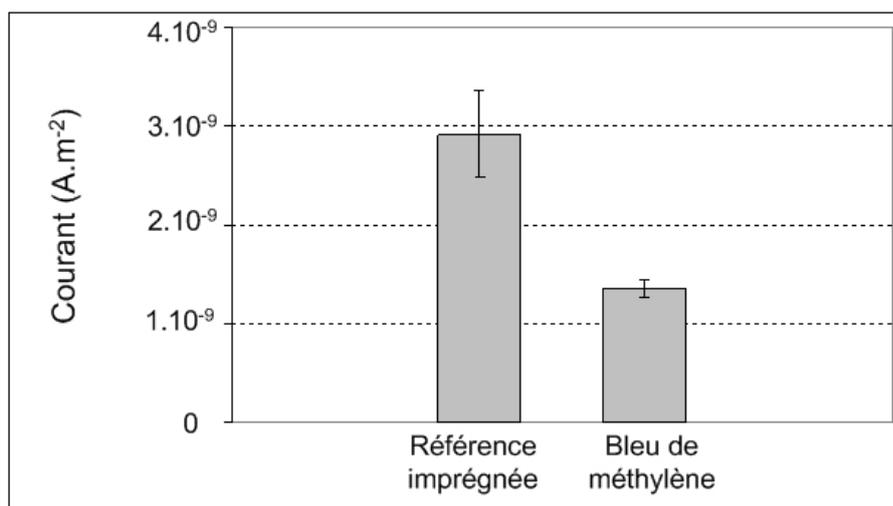


FIG. 3.15 – Imprégnation de papier Norkraft par de l'huile contenant de l'acétate de cuivre.

c) Étude approfondie de la méthode d'imprégnation par filtration d'huile aditivée

Les différents essais concernant l'étude du mode d'imprégnation ont montré que les deux méthodes d'imprégnation des papiers permettent d'obtenir une diminution du courant de génération. Cependant, la méthode statique a engendré une augmentation du courant de génération lors de deux campagnes de mesure avec la pâte kraft (figures 3.12 et 3.13). Cela reste partiellement inexpliqué. L'imprégnation «par filtration» paraît être une méthode plus efficace que la méthode «statique». Il a donc été nécessaire d'approfondir les expériences avec la méthode par filtration afin de définir les paramètres influents sur le taux de cuivre imprégné dans le papier et sur le courant de génération. Un des objectifs futurs de l'étude étant de trouver un remède à ajouter dans l'huile, il était important de déterminer un mode opératoire d'imprégnation reproductif et optimal quant à la diminution de courant de génération attendue. L'idée première fut de faire un plan d'expériences. Un plan d'expériences est une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé. Le plan d'expériences respecte certains critères statistiques mais demeure généralement facile à construire. Il rend possible le calcul d'optimum en fonction de plusieurs facteurs et estime l'influence de ces différents facteurs sur une réponse donnée. Le plan envisagé est un plan factoriel complet (modèle linéaire sans ou avec interactions entre les facteurs étudiés).

Les réponses observées sont la teneur en cuivre(II) dans les papiers imprégnés mesurée au laboratoire d'analyse élémentaire du CNRS, et le courant de génération mesuré par le test ECT. Ces deux réponses ne sont pas complètement indépendantes, car le taux de cuivre contenu dans le papier doit avoir une influence sur le courant de génération. Mais aucune tendance claire permettant de relier le taux de cuivre à une valeur de courant ne s'est dégagée des expériences présentées auparavant.

Les facteurs variables de l'étude sont :

- la concentration en additif dans l'huile ;
- le nombre de passage de l'huile à travers les faces du papier (filtration) ;
- le nombre de rinçage de chaque face.

Le domaine d'étude de ces facteurs est présenté dans le tableau 3.14.

Facteur		Valeur minimale	Valeur maximale
A	Concentration en additif (ppm)	0	60,8
B	Nombre de filtration	1	5
C	Nombre de rinçage	1	5

TAB. 3.14 – Choix du domaine expérimental du plan d'expériences.

La première étape est l'estimation de la variabilité de la réponse. Cette estimation est réalisée par répétitions de l'expérience au centre du domaine. La deuxième étape consiste

à postuler un modèle linéaire sans interaction entre les facteurs. Si le modèle n'est pas satisfaisant, les interactions seront prises en compte. Soit Y la réponse, et X_i la variable codée correspondant au facteur F_i . Le modèle s'écrit :

$$Y = b_0 + b_A X_A + b_B X_B + b_C X_C \quad (3.1)$$

La variable codée X_i d'un facteur F_i variant de $F_{i,min}$ à $F_{i,max}$ (moyenne \bar{F}_i) s'écrit :

$$X_i = \frac{F_i - \bar{F}_i}{\Delta F_i / 2} \quad (3.2)$$

Il y a donc quatre coefficients b_i inconnus. Quatre essais sont donc nécessaires pour les trouver. La stratégie optimale propose la matrice d'expériences suivante :

$$\begin{array}{ccc} X_A & X_B & X_C \\ \left[\begin{array}{ccc} + & + & + \\ - & + & - \\ + & - & - \\ - & - & + \end{array} \right] \end{array}$$

La liste des expériences correspondantes est présentée dans le tableau 3.15.

Nom	[Cu] _{Huile} ppm	Nombre de filtration (100 mL)	Nombre de rinçage (50 ml)
Référence	0	3	0
Expérience au centre	32	3	3
Test 1	60,8	5	5
Test 2	3,5	5	1
Test 3	60,8	1	1
Test 4	3,5	1	5

TAB. 3.15 – Expériences pour caractériser l'imprégnation par filtration.

Mise en oeuvre Des disques de 5,5 cm de diamètre sont découpés sur les formettes de référence. Il sont ensuite placés dans un entonnoir filtrant, sur une grille en verre fritté. L'entonnoir est placé au dessus d'une fiole à vide récupérant l'huile. 100 mL contenant la quantité d'additif voulue sont préparés. Cette huile est ensuite filtrée sur la première face du papier. Pour amorcer l'écoulement, un léger vide est imposé dans la fiole grâce à une pompe à vide manuelle. Une fois tout le volume d'huile filtré, le disque de papier est retourné, et le même volume d'huile est filtré sur l'autre face. Ceci est reproduit un certain nombre de fois suivant ce qui a été prévu par le plan d'expériences. Une fois les filtrations

d'huile additivée effectuées, les faces du papier sont rincées avec de l'huile neuve (50 ml), le nombre de passages d'huile neuve par face est lui aussi un des paramètres étudiés. Enfin, le disque est retiré de l'entonnoir, et trois minidisques y sont prélevés pour le test ECT. Le schéma de la figure 3.16 présente le montage expérimental et illustre le prélèvement des échantillons.

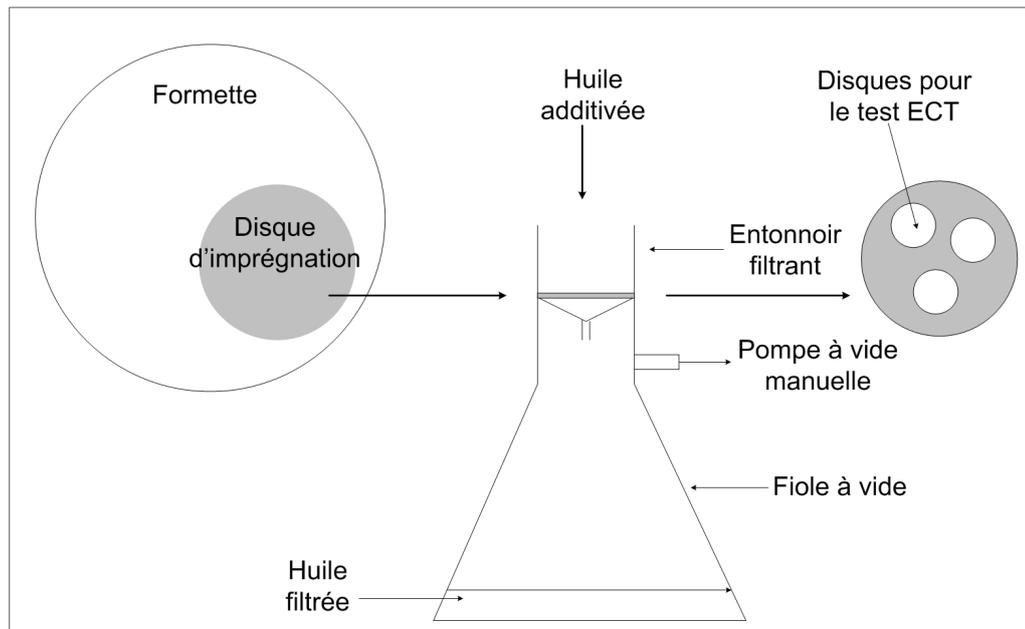


FIG. 3.16 – Schéma de la filtration de l'huile additivée sur les papiers fabriqués au laboratoire. Prélèvement des disques pour le test ECT.

La première étape d'un plan d'expériences est l'estimation de la variabilité de réponse. Cette estimation est réalisée par répétition de l'expérience au centre du domaine. Cette expérience correspond à une concentration en cuivre de 32 ppm, 3 filtrations par face, et 3 rinçages. Trois volumes d'huile additivée sont préparés de façon identique. Trois disques de papier sont découpés sur la même formette. Il sont chacun soumis aux filtrations et aux rinçages. Puis, dans chacun des disques, trois minidisques sont découpés et utilisés pour le test ECT. Ils sont ensuite conservés pour l'analyse du cuivre qu'ils contiennent.

Estimation de la variabilité de réponse Étudions les réponses obtenues pour les trois papiers soumis aux conditions expérimentales prises au centre du domaine. On considère que les injections d'huile des tests ECT ont le même effet sur chaque minidisque. L'huile injectée durant le test ECT va laver une partie du cuivre contenue dans le papier. Le taux de cuivre avant ECT doit donc être plus élevé, mais celui-ci n'a pas été mesuré. Les taux de cuivre après ECT et les courants de génération des papiers utilisés lors de l'expérience au centre sont présentés dans le tableau 3.16.

L'analyse met en évidence que les taux de cuivre et les courants de génération sont très différents d'un papier à l'autre. Or, pour que la méthode soit considérée comme re-

Papier	$[Cu^{2+}]_{\text{papier}}$ mesurée (ppm)	$I_{\text{génération}}$ ($A.m^{-2}$)
Centre 1	393	$-6,9 \times 10^{-9}$
Centre 2	223	$-4,6 \times 10^{-9}$
Centre 3	124	-4×10^{-9}
Moyenne	246	$-5,2 \times 10^{-9}$
Ecart type	136	$-1,6 \times 10^{-9}$

TAB. 3.16 – Réponses obtenues au centre du domaine expérimental : taux de cuivre et valeurs absolues des courants de génération.

productible il faut que le double de l'écart type soit négligeable devant la moyenne des réponses. Dans le cas présent, le double de l'écart type est du même ordre de grandeur que la moyenne. La méthode d'imprégnation n'est donc pas reproductible quant à la fixation des ions cuivriques sur les fibres.

La méthode du plan d'expérience pour la recherche de l'optimum n'est donc pas applicable. Les expériences prévues sont tout de même effectuées.

Résultats Les résultats des analyses élémentaires et des courants ECT sont donnés dans le tableau 3.17.

Nom	$[Cu^{2+}]_{\text{Huile}}$ (ppm)	Filtrations	Rinçages	$[Cu^{2+}]_{\text{Papier}}$ (ppm)	$I_{\text{génération}}$ ($A.m^{-2}$)
Référence	0	3	0	7	$-7,1 \times 10^{-9}$
Expérience centre	32	3	3	246	$-5,2 \times 10^{-9}$
Test 1	60,8	5	5	44	$-4,1 \times 10^{-9}$
Test 2	3,5	5	1	155	$-2,9 \times 10^{-9}$
Test 3	60,8	1	1	186	$-5,0 \times 10^{-9}$
Test 4	3,5	1	5	≤ 2	$-4,7 \times 10^{-9}$

TAB. 3.17 – Expériences pour caractériser l'imprégnation par filtration

Les résultats des tests ECT sont présentés sur la figure 3.17. L'écart type exprimé pour l'expérience au centre correspond à la moyenne des écart types calculés pour chaque grand disque. C'est donc une moyenne de la dispersion des réponses obtenues sur les grands disques.

Les courants engendrés par les papiers imprégnés sont tous plus faibles que le courant de la référence. On remarque de nouveau que la diminution du courant n'est pas proportionnelle au taux de cuivre(II) contenu dans le papier. En effet, le courant le plus faible a été obtenu avec le papier du test deux, alors que les papiers du test 3 et des expériences au centre contiennent plus de cuivre.

Si l'on considère l'influence du nombre de filtration et de rinçage, les tests 1 et 3 nous

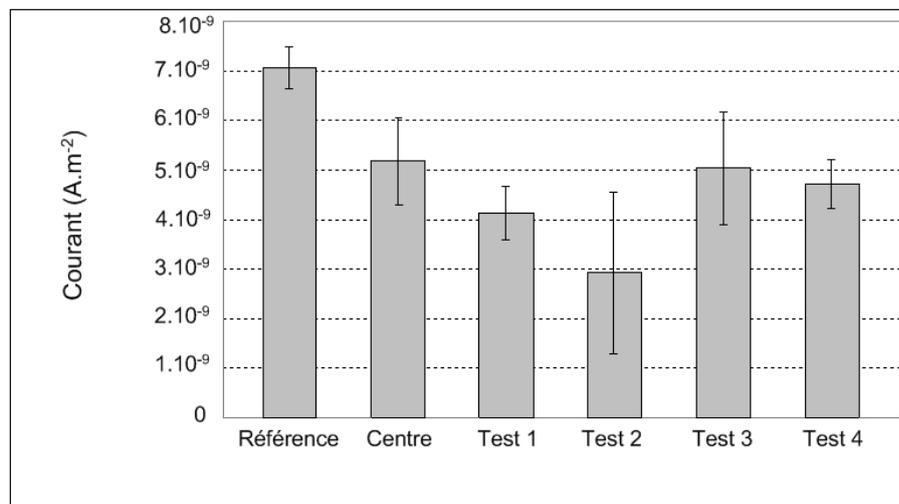


FIG. 3.17 – Courants de génération mesurés sur les papiers imprégnés d’huile additivée. Influence des paramètres expérimentaux.

montrent que pour une même concentration, le couple [1 filtration - 1 rinçage] permet une meilleure fixation du cuivre que le couple [5 filtrations-5 rinçages]. Lorsque le papier subit 5 rinçages, le taux de cuivre fixé est faible, et il l’est d’autant plus que la concentration de départ est faible. Le lien entre la valeur du courant de génération et le taux de cuivre fixé dans le papier est difficile à déceler. Il semble qu’un ou plusieurs autres paramètres non contrôlés jouent un rôle sur la valeur du courant de génération.

3.2.6 Conclusion

L’étude de l’ajout d’additifs dans le papier par imprégnation d’huile additivée a permis de mettre en relief plusieurs résultats. Tout d’abord, les imprégnations des papiers Whatman avec de l’huile contenant de l’acétate ou du naphatéate de cuivre ont entraîné la diminution du courant de génération. Les analyses de surface XPS et TOF-SIMS ont montré que l’adsorption du cuivre sur le papier est très différente suivant l’additif : avec le naphatéate, le cuivre se fixe sur les fibres de façon ponctuelle, en faible quantité ; avec l’acétate, il recouvre les fibres de façon homogène en quantité importante. Ces résultats ont également été confirmés par les analyses élémentaires effectuées sur les échantillons de papier kraft traités avec les mêmes additifs. Il est apparu que la concentration en cuivre adsorbé sur les fibres joue un rôle dans le processus de génération de charge. Mais la concentration optimale pour diminuer le courant n’a pas été trouvée. L’influence du mode d’imprégnation a également été explorée. Le cuivre s’adsorbe mieux par la méthode d’imprégnation par filtration que par la méthode statique. Cependant, les tests réalisés dans le cadre du plan d’expériences révèlent que certains facteurs ayant un effet sur la génération de charge ne sont pas encore connus (effet de l’humidité par exemple). Nous pouvons donc conclure que les imprégnations de papier par de l’huile additivée ont permis,

dans certains cas, de diminuer le courant de génération. La reproductibilité des expériences reste à être améliorée, ce qui sera possible lorsque tous les paramètres influents auront été déterminés.

Chapitre 4

Ajout d'additifs dans l'huile des tests ECT. Conséquences sur le courant de génération de charge.

4.1 Additifs acido-basiques

4.1.1 Introduction

Lors du vieillissement des matériaux isolants (hydrolyse des constituants lignocellulosiques), des acides organiques sont créés. De ce fait, le nombre de molécules polaires dans l'huile augmente, ce qui peut avoir une influence sur la conductivité du liquide. Il est donc apparu intéressant de connaître l'effet du changement de l'acidité de l'huile sur le courant de génération de charge. Les mécanismes à l'interface sont-ils modifiés ? Les acides et les bases, additifs différents de ceux étudiés jusqu'à maintenant, peuvent apporter des informations supplémentaires sur les mécanismes de génération de charge.

Dans cette partie, l'additif est ajouté dans l'huile employée pour les injections des test ECT-kraft. Le papier n'est donc pas en contact avec l'additif avant la première injection d'huile. Ces expériences sont assez longues car elles demandent un nettoyage complet et minutieux du dispositif entre chaque additif différent. Le nettoyage du montage se fait par plusieurs passages d'heptane dans les canalisations, suivi d'un courant d'argon pour chasser le liquide restant, et enfin d'une purge avec la nouvelle huile à étudier.

4.1.2 Mise en oeuvre

L'additif est ajouté à l'huile et celle-ci est mélangée pendant au moins 24 h. Pour certains additifs, l'huile a été mélangée plusieurs jours. Les papiers utilisés pour les tests ECT proviennent tous de la même formette, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.1.

Paramètre	Formette Norkraft
Grammage (g/m^2)	97
Porosité	0,66
Epaisseur (μm)	190
Pression (bar)	1,75
Rayon de pore (μm)	2,8
Nombre de pores ($\times 10^6$)	1,9
Sc ($\times 10^{-3}m^2$)	10

TAB. 4.1 – Caractéristiques de la formette Norkraft utilisée pour les tests ECT réalisés avec une huile contenant un additif acide ou basique.

4.1.3 Les additifs acides

Les additifs acides utilisés dans ces travaux sont regroupés dans le tableau 4.1. Un phénol a également été testé (le gaïacol) pour observer l'influence de la fonction -OH, un peu moins acide que le carboxyle. Ces molécules ont été choisies pour leurs différentes tailles et pour leurs différentes constantes d'acidité. Les trois premiers acides (acétique, butyrique et benzoïque) ont été choisis car leur pKa est proche de celui des acides carboxyliques de fibres (pKa entre 3 et 5). Dans l'éventualité où des bases de l'huile réagissent avec les acides carboxyliques des fibres (formant ainsi des $RCOO^-$ en surface), nous avons voulu neutraliser ces bases en ajoutant dans l'huile des acides similaires à ceux présents sur les fibres. L'acide linoléique présente une longue chaîne carbonée et possède une double liaison. Il agira certainement en temps que surfactant plutôt qu'en tant qu'acide. Le sel disodique de l'acide éthylènediamine tetracétique (EDTA) est un ampholyte (pH = 4,5). Comme pour les autres acides ajoutés, il contribue à augmenter l'acidité de l'huile. Il aura également tendance à agir comme complexant avec les cations présents sur les fibres. Le gaïacol est un phénol qui peut présenter des interactions avec la lignine. Il est à considérer comme un tensioactif.

Résultats

Les trois premiers additifs étudiés sont les acides butyrique et benzoïque et le gaïacol. La concentration choisie est de $6 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$, ce qui correspond environ à 4 fois la quantité d'acide initialement présente dans l'huile (calcul à partir de l'indice d'acidité qui est de $5.10^{-3} mg_{KOH}/g_{huile}$). Les résultats des tests ECT-kraft sont donnés sur la figure 4.2.

L'effet de ces additifs est sensiblement le même. La diminution de courant est d'environ 36%. Le gaïacol agit certainement sur la lignine en tant que surfactant, recouvrant les fibres avec sa partie apolaire et dirigeant son cycle benzénique vers l'huile. Les molécules de gaïacol protègent donc une partie des fibres des interactions avec les impuretés de l'huile. En ce qui concerne l'acide benzoïque et l'acide butyrique, leur action est plus difficile à

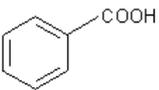
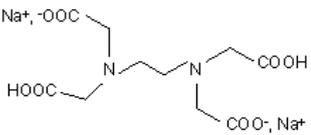
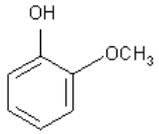
Composés acides	Formule	pKa
Acide acétique	CH ₃ COOH	4.76
Acide butyrique		4.82
Acide benzoïque		4.2
EDTA (sel dissodique)		2 / 2,7 / 6,2 / 10,3
Acide linoléique	C ₁₇ H ₃₁ COOH	Environ 13
Composé phénolique	Formule	pKa
Gaïacol		9,9

FIG. 4.1 – Additifs acides et leur pKa mesurés dans l'eau à 25°C.

déterminer. Ces acides peuvent modifier le pH de l'interface papier-huile et ainsi faire varier le taux de dissociation des acides carboxyliques.

Les autres additifs (acide acétique, EDTA et acide linoléique) ont été étudiés à la concentration de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire l'équivalent de la quantité d'acide initialement présente dans l'huile. L'EDTA (sel disodique) étant non soluble dans l'huile, le mélange est agité pendant 24 heures, puis l'huile est filtrée sur un papier Whatman 541 pour enlever les particules solides. Les résultats sont présentés sur la figure 4.3. L'acide acétique et l'acide linoléique engendrent la même diminution de courant. L'ajout d'EDTA permet également de réduire la génération de charge. Comme pour les autres acides, ces additifs modifient le pH de l'huile, et donc celui de l'interface huile-papier, modifiant ainsi le taux de dissociation des acides de surface. L'acide linoléique présente une longue chaîne carbonée et possède une double liaison. Il peut agir avec les fibres en temps que surfactant. Sa tête polaire va interagir avec la surface polaire des fibres, et des interactions hydrophobes pourront avoir lieu entre les queues des molécules, et avec les molécules de l'huile.

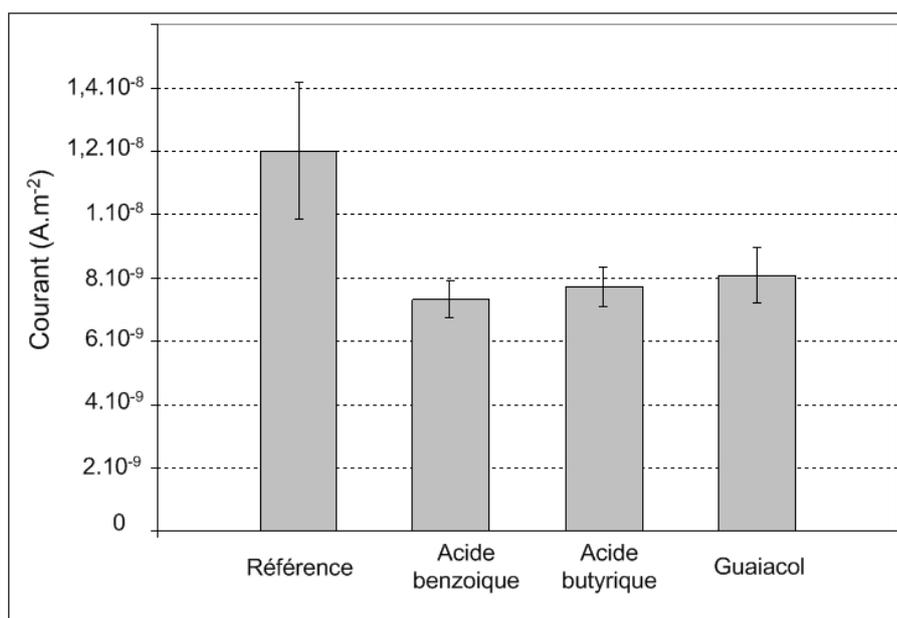


FIG. 4.2 – Étude des acides benzoïque et butyrique et du gaïacol en tant qu'additifs dans l'huile minérale. Concentration de $6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

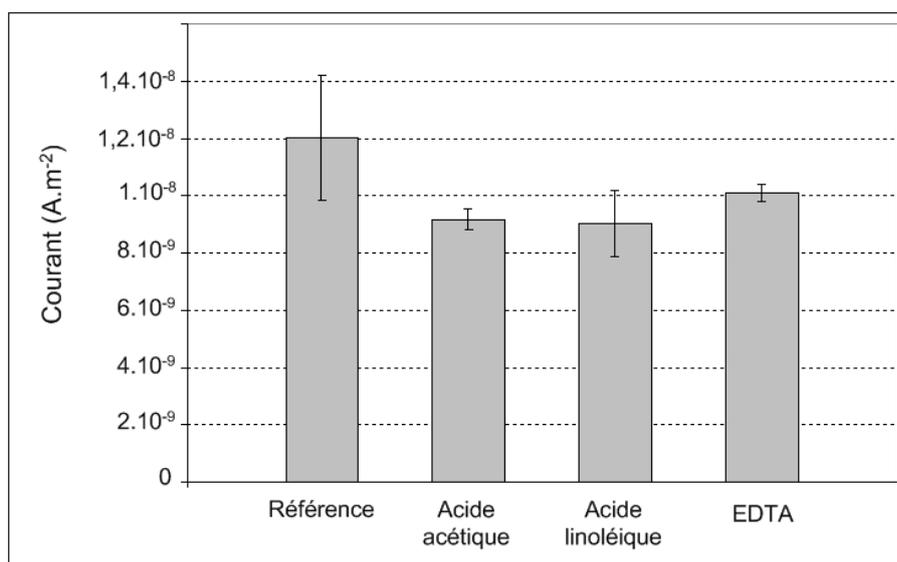


FIG. 4.3 – Étude des acides acétique, linoléique et de l'EDTA (sel disodique) en tant qu'additifs dans l'huile minérale. Concentration de $1,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Influence de la concentration en additif

L'influence de la concentration de l'additif dans l'huile a été étudiée avec l'acide butyrique et l'acide linoléique. Comme le montrent les résultats précédents, les deux additifs ont provoqué une diminution du courant de génération de charge. La concentration étudiée

a été multipliée par deux, et de nouveaux tests ECT ont été réalisés. Les résultats sont donnés sur la figure 4.4.

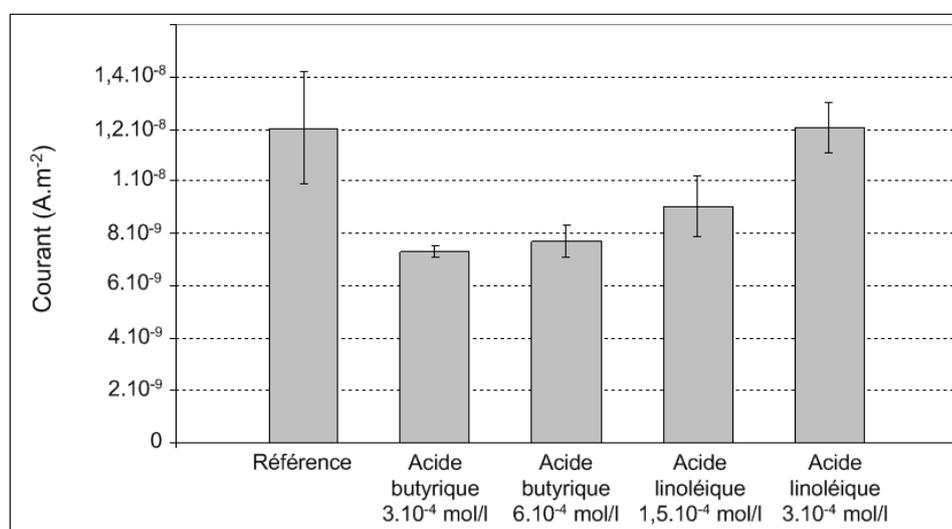


FIG. 4.4 – Influence de la concentration en additif acide sur la valeur du courant ECT.

L'augmentation de la concentration en acide butyrique ne modifie pas la valeur du courant (les deux valeurs sont trop proches pour pouvoir déceler une tendance). Dans le cas de l'acide linoléique, l'effet de l'augmentation de la concentration se distingue clairement. Pour une concentration de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, l'acide linoléique provoque une diminution de courant de 25%, mais lorsque la concentration en additif est multipliée par deux, la valeur du courant est la même que dans le cas de l'huile sans additif. Pour pouvoir conclure sur les conséquences de l'augmentation de la concentration en acide, il aurait fallu étudier une gamme de concentration plus grande, et prendre plus de point de mesure, de manière à étudier une stœchiométrie rapportée soit à l'huile, soit aux acides carboxyliques accessibles du substrat lignocellulosique.

Conclusion

L'ajout d'additifs acides, dont la concentration est de l'ordre de grandeur de la teneur en acide initiale, provoque une diminution de la valeur du courant de génération de charge. L'effet du gäiacol est similaire, mais, étant donné sa très faible acidité, son action est certainement plus proche de celle d'un surfactant. De même pour l'acide linoléique, dont la tête polaire peut être attirée par les fibres, et la queue comportant la double liaison peut interagir avec l'huile et/ou avec les parties hydrophobes (lignine) du substrat. Cet additif recouvre donc très certainement une partie de la surface des fibres. L'EDTA modifie le pH de l'huile, et peut également complexer des cations présents à la surface des fibres. L'explication du mode d'action de ces différents additif sera reprise et détaillée dans le paragraphe «Hypothèses sur le mode d'action des additifs».

4.1.4 Les additifs basiques

Deux additifs basiques ont été choisis pour être ajoutés à l'huile utilisée pour le test ECT : la butylamine et le sulfure de sodium. Ils ont été sélectionnés à cause de leur électronégativité. Leur concentration dans l'huile est de $6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, donc en excès stœchiométrique par rapport aux acides de l'huile. Contrairement à l'étude avec les acides, les tests ECT avec les bases ont été faits sans courant d'argon préalables sur le papier. Cela explique la différence de valeur pour les références.

Les additifs basiques sont présentés dans le tableau 4.5.

Composés basiques	Formule	pKa
Butylamine		10,5
Sulfure de sodium	Na_2S	13,5

FIG. 4.5 – Additifs basiques et leur pKa mesuré dans l'eau à 25°C.

Résultats

Les résultats sont présentés sur la figure 4.6.

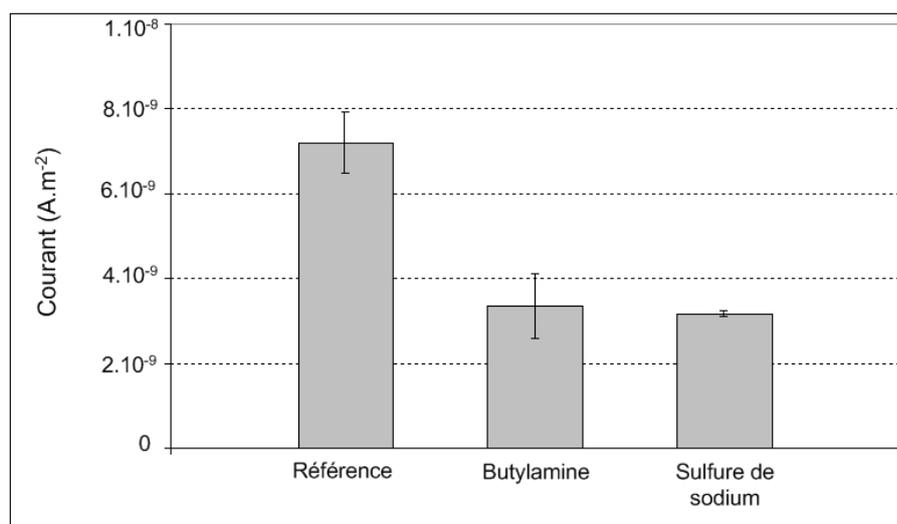


FIG. 4.6 – Influence d'additifs basiques sur le courant de génération de charge

Les deux additifs provoquent une diminution du courant de 53%. L'effet des deux

additifs sur le courant est similaire, mais leur mode d'action est certainement différent. Les bases dans l'huile neutralisent l'acidité de celle-ci, et l'excès interagit avec la surface acide du substrat cellulosique. De toute évidence, la diminution de l'acidité du milieu, et la limitation des échanges de protons par neutralisation basique, est un phénomène significatif de l'électrisation par écoulement à l'interface.

Influence de la concentration en additif

L'influence de la concentration de l'additif dans l'huile a été étudiée avec la butylamine. Les résultats sont donnés sur la figure 4.7. Lorsque la concentration de butylamine est multipliée par deux, la valeur du courant de génération reste inchangée. Par contre, lorsque la concentration augmente un peu plus (de $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ à $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), le courant augmente. On retrouve la même tendance que dans le cas des acides. Là encore, le rôle de la stœchiométrie de l'additif semble important. Le point de neutralisation exact des acides accessibles en phase homogène (huile) et hétérogène (carton) est certainement difficile à atteindre, et de part et d'autre de ce point, le courant de génération semble augmenter.

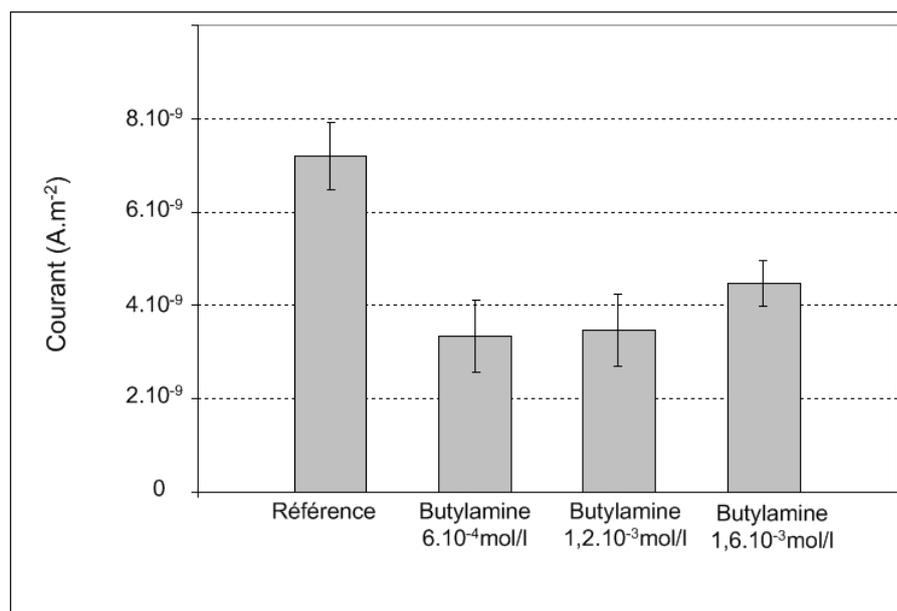


FIG. 4.7 – Influence de la concentration en additif sur la valeur du courant ECT.

Conclusion

L'effet des bases est similaire à l'effet des acides : en faible concentration, ces additifs induisent une diminution du courant de génération de charge. La diminution du courant est plus importante avec les additifs basiques qu'avec les additifs acides. Lorsque la concentration en additif augmente, le courant de génération de charge a tendance à augmenter. L'action de ces additifs à l'interface huile-papier sera reprise et étudiée plus en détail dans la partie IV.

4.2 Action des additifs provoquant une inversion du signe de la charge électrique - Étude des surfactants

4.2.1 Introduction

Nous avons vu que lorsque l'huile minérale est en contact avec un matériau cellulosique (carton, papier...), une double couche électrique se forme à l'interface. Le coté solide de l'interface porte les charges négatives alors que le liquide porte les charges positives. Les courants mesurés au cours des différentes études effectuées avec le dispositif ECT et la boucle d'écoulement ont montré clairement l'existence du phénomène de génération de charges, négatives dans le carton ou papier, positives dans l'huile. Un exemple de courbes obtenues lors d'un test ECT avec un papier Norkraft et une huile neuve non additivée est présenté sur la figure 4.8. Cependant, certains additifs ajoutés dans l'huile minérale peuvent provoquer une inversion du signe de la charge électrique mesurée habituellement. Le papier se charge alors positivement et l'huile négativement. Ce phénomène d'inversion du signe de la charge s'est produit de façon plus ou moins marquée, avec des additifs différents mais ayant tout de même un point commun important : la présence de doublet non liants.

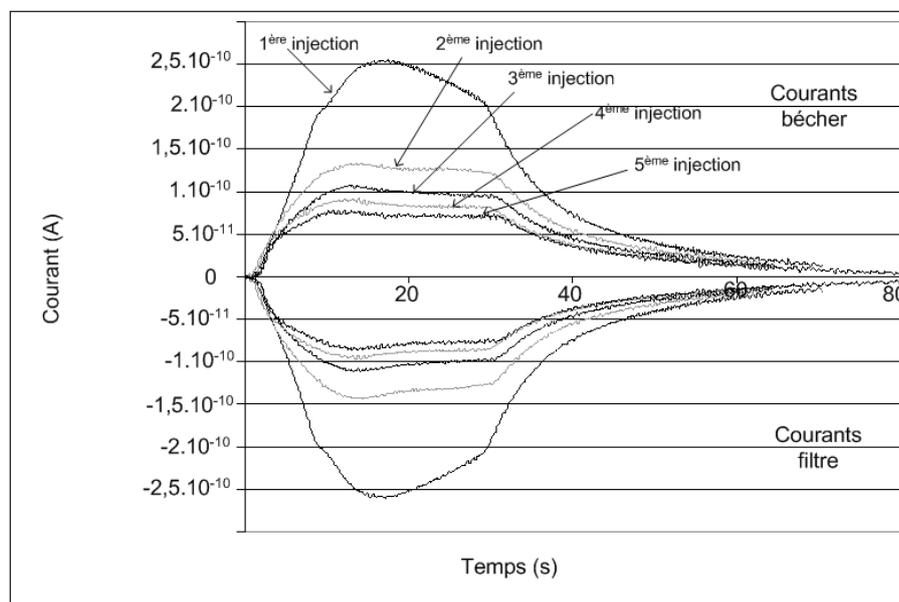


FIG. 4.8 – Enregistrement des courants de génération de cinq injections successives de 50 mL d'huile sans additif sur le papier de référence Norkraft.

4.2.2 Étude du monoglycéride de ricin

a) Conditions opératoires

Un mélange de 500 mL d'huile minérale et de 1,12g de monoglycéride de ricin (soit 0,27%) est préparé. La concentration en eau du monoglycéride de ricin est de 0,3% maximum. Le mélange est agité plusieurs heures. Les tests ECT sont réalisés avec des papiers provenant d'une formette Norkraft préparée au laboratoire à partir de pâte Norkraft lavée. La formule du monoglycéride de ricin est donnée sur la figure 4.9.

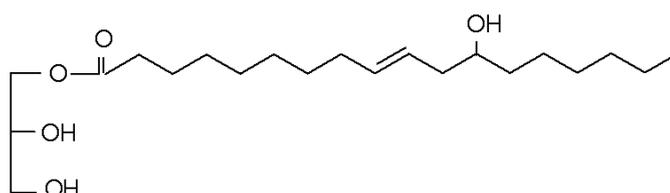


FIG. 4.9 – Formule du monoglycéride de ricin.

b) Résultats des tests ECT

Les courbes des courants mesurés pendant le test ECT sont données sur la figure 4.10. Le premier passage d'huile provoque une saturation de la mesure du courant (calibre mal choisi), ce qui veut dire que le courant du filtre est inférieur à $-3,5 \cdot 10^{-10}$ A. Puis, au cours de l'injection, la valeur absolue du courant du filtre diminue (tend vers zéro). A l'arrêt de l'injection d'huile, la valeur absolue du courant augmente jusqu'à un maximum puis tend vers zéro. Lors de la deuxième injection d'huile, la courbe de courant du filtre est négative une dizaine de secondes puis passe positive et atteint une valeur de courant supérieure à $1 \cdot 10^{-10}$ A lorsque l'injection d'huile est arrêtée. A ce moment là, le courant redevient négatif pour atteindre un maximum (en valeur absolue) et tend ensuite vers zéro comme dans le cas d'une courbe «normale». Les formes des courbes des injections 3,4 et 5 sont similaires aux courbes de la deuxième injection. Elles présentent toutes ce phénomène d'inversion du courant au cours de l'injection, ainsi que le changement de signe du courant pendant la relaxation. Si on compare les courbes 3,4 et 5, on remarque que le pic positif du courant mesuré sur le filtre diminue au cours des injections. La valeur du pic est d'environ $2 \cdot 10^{-10}$ A pour la troisième injection, elle est de $1,4 \cdot 10^{-10}$ A pour la quatrième et de $1 \cdot 10^{-10}$ A pour la dernière.

Il aurait été intéressant d'avoir une injection d'huile plus importante pour voir si un palier de courant aurait été atteint dans les valeurs positives.

4.2.3 Ajout de triton X 100

Le triton X 100 est utilisé dans différents domaines et en particulier en tant que détergent en biochimie. C'est un surfactant non ionique très actif. La formule développée

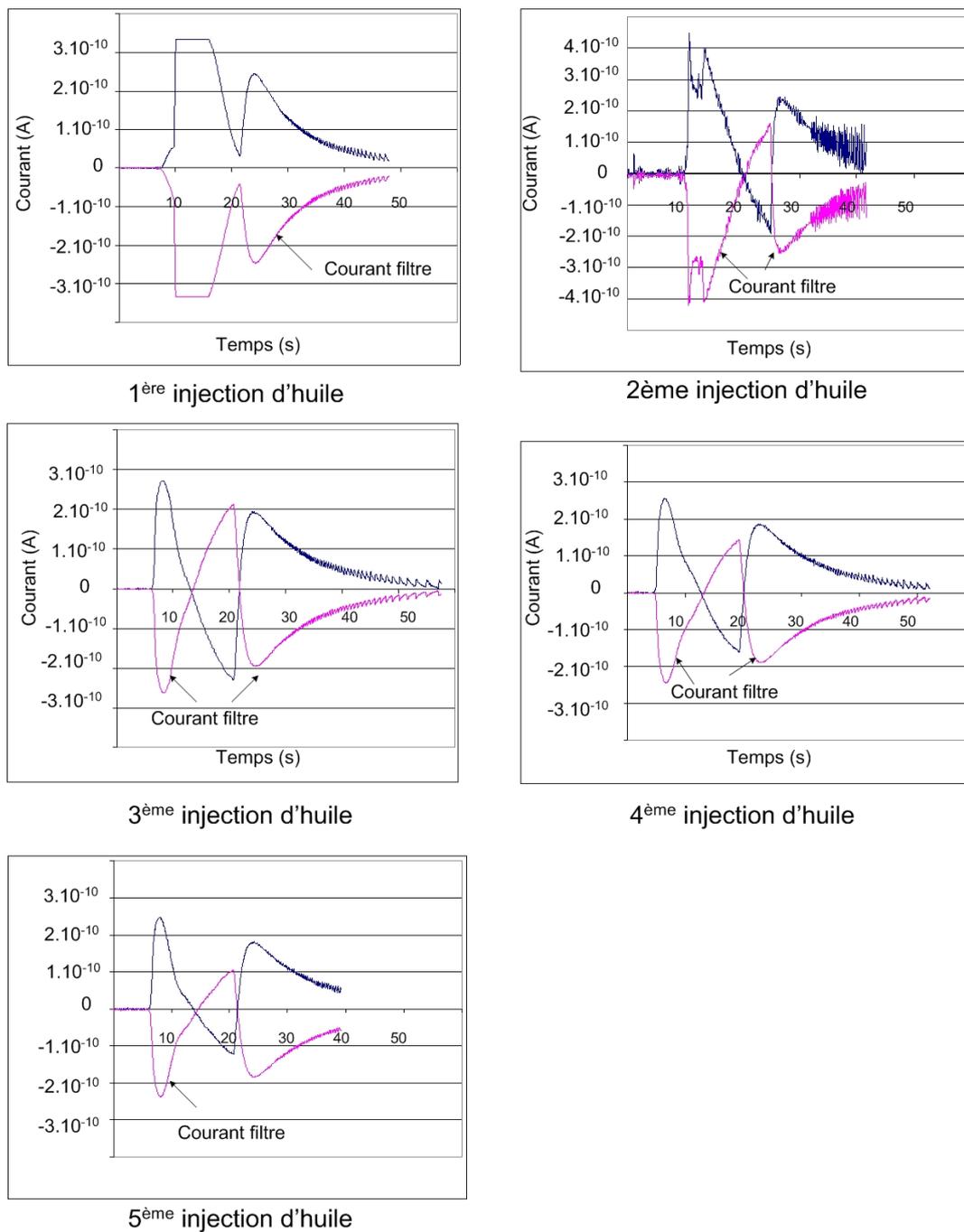


FIG. 4.10 – Test ECT : influence de l'ajout de monoglycéride de ricin dans l'huile.

du triton X100 est donnée en figure 4.11. La partie hydrophile (oxyde de polyéthylène) contient une chaîne contenant environ 10 unités d'oxyde d'éthylène. La partie hydrophobe, ou lipophile, est le groupe 4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-phenyl. Sa masse molaire est de 646 g/mol.

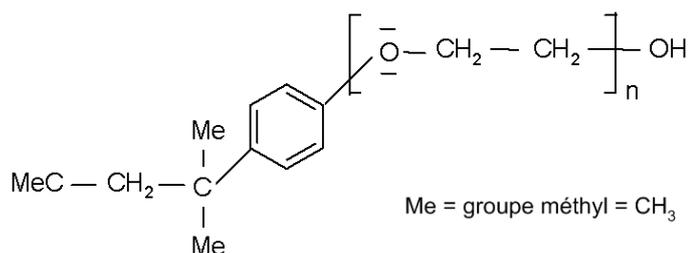


FIG. 4.11 – Formule chimique du triton X100.

a) Conditions opératoires

0,1% en masse de triton sont ajoutés dans un litre d'huile neuve, soit une concentration de $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. L'agitation de la solution dure 3 heures. Le mélange est assez homogène. Le disque de papier utilisé pour le test ECT provient d'une formette réalisée à partir de pâte Norkraft lavée.

b) Résultats des tests ECT

L'inversion du signe du courant apparaît dès la première injection d'huile. Le courant mesuré sur le porte-filtre est positif. Comme il est possible de le voir sur la figure 4.12, le courant augmente tout au long de l'injection et ne semble pas tendre vers une valeur palier. Les cinq premières injections ne permettent donc pas de connaître la valeur maximale du courant généré. Un test plus long est nécessaire pour atteindre le palier de génération. Le volume d'huile à injecter a donc été augmenté. Le volume des seringues disponibles n'étant pas assez important, l'huile est injectée non plus grâce au système seringue/pousse seringue, mais par une pression d'argon imposée dans la bouteille d'huile. Dans ce cas, la pression imposée (1 bar) est inférieure à la pression imposée par le pousse seringue (1,8 bars). Le débit d'huile est donc un peu plus faible (57 ml/min au lieu de 100 ml/min). Sachant que le courant de génération augmente quand le débit augmente (Edzegue et Mas 2005), on suppose que le courant obtenu est légèrement inférieur à celui que l'on aurait mesuré avec un débit plus grand.

Une injection spéciale de 375 mL a été effectuée. Au début de l'injection, le courant augmente progressivement, pendant un transitoire d'environ 130 secondes, puis il accède à sa valeur plateau d'environ $2,15 \times 10^{-9}$ A, qu'il conserve jusqu'à la fin de l'injection (cf. Figure 4.13).

La valeur absolue du courant sur le palier est très grande par rapport aux valeurs de courant de génération obtenues habituellement avec de l'huile neuve. Le tableau 4.2 permet de comparer la quantité de charges générées dans le cas d'une huile non additivée et d'une huile contenant du triton. Le papier filtre provient de la même formette dans les deux cas.

La charge générée par l'huile avec le triton est positive, le mécanisme de génération de charges à l'interface est donc modifié. Il est possible que pour une concentration donnée

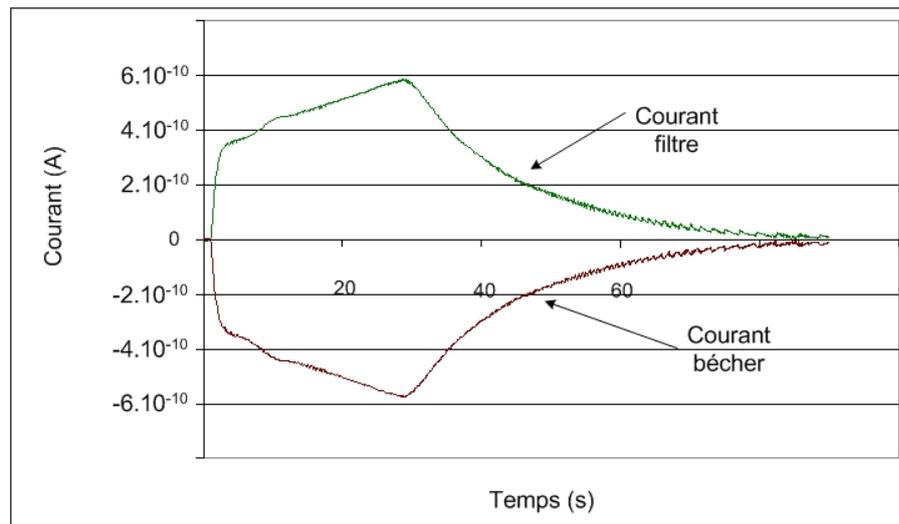


FIG. 4.12 – Enregistrement des courants de génération lors du test ECT. Injection de 80 ml d'huile contenant 0,1% en masse de triton.

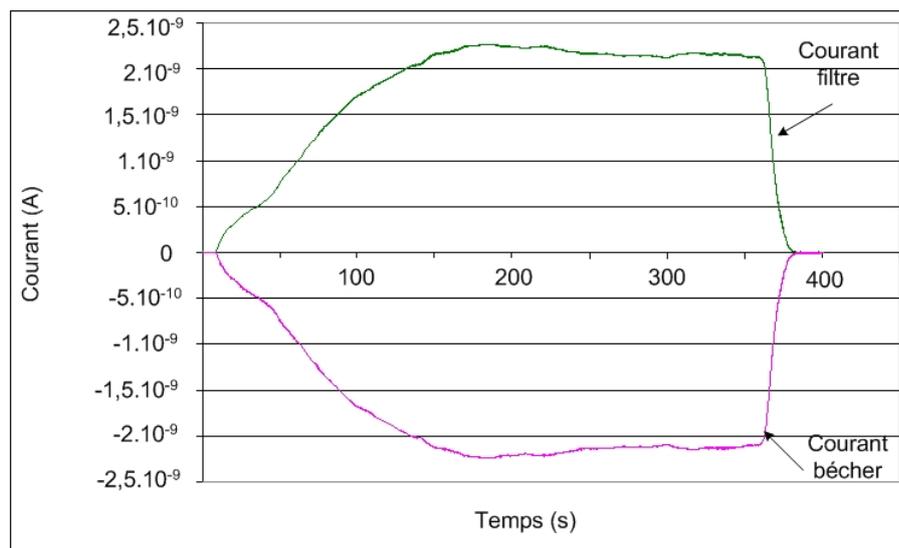


FIG. 4.13 – Enregistrement des courants de génération lors du test ECT. Injection de 375 ml d'huile contenant 0,1% en masse de triton.

en triton, le phénomène passe par un minimum. Ce minimum serait le résultat de la génération de charge négative habituelle et de la génération de charge positive due au triton. Ces expériences devraient donc être complétées par une étude de l'influence de la concentration en triton X100 dans l'huile sur la charge électrique générée.

Paramètre	Huile neuve	Huile + triton
Courant ECT (A)	$-1,2 \cdot 10^{-11}$	$2,15 \cdot 10^{-9}$
Sc ($\times 10^{-3} m^2$)	9,1	9,1
Courant par surface capillaire ($A \cdot m^{-2}$)	$-1,3 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
Charge totale générée ($C \cdot m^{-3}$)	$-7,2 \cdot 10^{-6}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$

TAB. 4.2 – Comparaison de la génération de charge entre l’huile DIALA S sans additif et l’huile DIALA S avec 0.1% en masse de triton X100. Papiers filtres provenant d’une même formette Norkraft.

4.2.4 Ajout de BTA

Le benzotriazole (BTA) fut préconisé comme remède aux phénomènes d’électrisation par écoulement à partir des années 1980 (Yasuda *et al.* 1982). Le BTA est soluble dans l’huile. Sa formule est donnée sur la figure 4.14.

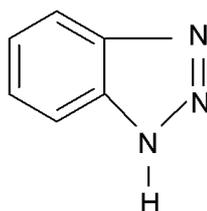


FIG. 4.14 – Formule du benzotriazole (BTA).

Plusieurs azoles ont été testés par Ieda *et al.* (1988) et le BTA se révèle être le meilleur composé permettant de réduire la tendance à la charge électrostatique (ECT). Cet auteur rapporte que le BTA permet de limiter l’augmentation du facteur de perte lors de la dégradation de l’huile, ce qui permet également de diminuer la tendance à la charge, les deux paramètres étant liés. Le BTA a été testé dans plusieurs transformateurs à des concentrations de l’ordre de 10 ppm, et après une période d’essais concluante, il a été recommandé et utilisé par certains fabricants de transformateurs, principalement japonais. Son effet à long terme est plus difficilement appréciable, et les conclusions relatives à son action dans les transformateurs ne sont pas connues.

L’action du BTA sur les phénomènes d’électrisation n’a jamais été vraiment expliquée. En revanche, le BTA est rapporté comme étant un inhibiteur de l’oxydation du cuivre (Subramanian et Lakshminarayanan 2002). Le cuivre réagit facilement avec l’oxygène pour donner des oxydes de cuivre. La croissance de ces oxydes peut être limitée par l’utilisation d’inhibiteurs, comme par exemple des azoles. Ces molécules contiennent des atomes d’azote ou de soufre qui peuvent interagir avec le cuivre grâce à leur doublet d’électron, et former des complexes. Ces complexes semblent être de nature polymérique et forment un film protecteur à la surface du cuivre, ce qui empêche son oxydation (cf. figure 4.15). Il est

également possible que les azoles s'adsorbent sur la surface de cuivre (chimisorption ou physisorption).

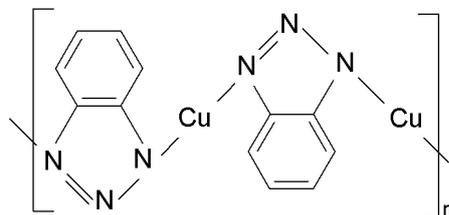


FIG. 4.15 – Structure du film polymère de Cu-BTA.

a) Ajout de BTA dans l'huile, première campagne

Conditions opératoires

$3 \times 10^{-4} mol$ de BTA sont ajoutées à 1 litre d'huile, ce qui donne une concentration massique de 43 ppm. L'huile est mélangée 24 heures avant d'être utilisée pour les tests ECT. Au moment du test ECT, des cristaux de BTA sont encore visibles dans l'huile. La préparation est laissée au repos une heure pour que les cristaux tombent au fond de la bouteille. Le prélèvement de l'huile lors de l'injection se fait à un centimètre du fond de la bouteille, ce qui évite l'aspiration des cristaux. Le test ECT (5 injections) est reproduit 3 fois, sur 3 disques de papier provenant d'une même formette Norkraft.

Résultats des tests ECT

Les enregistrements des courants de génération de charge ne sont pas du tout homogènes. Certaines injections d'huile ont engendré des courants négatifs dans le papier, alors que d'autres ont provoqué des courants positifs. Les courants sont dans l'ensemble beaucoup plus faibles que les courants habituellement obtenus avec une huile non additivée. Les courbes de courants sont parfois irrégulières et ne présentent pas de palier de courant. Prenons l'exemple du deuxième disque de papier étudié. Le courant du bécet est négatif lors de la première injection (cf. figure 4.16), il reste négatif de la deuxième à la quatrième injection (avec une amplitude constamment décroissante) et devient positif lors de la cinquième injection (cf. figure 4.17). Le troisième disque de papier étudié présente également une inversion de signe entre la première et la dernière injection d'huile.

Conclusion

A l'issu de cette première campagne de mesures, il est possible de conclure que l'effet du BTA n'est pas très reproductible, effet probablement imparti à la cinétique tensio-active propre au surfactant. Il induit parfois une inversion du signe du courant, mais pas

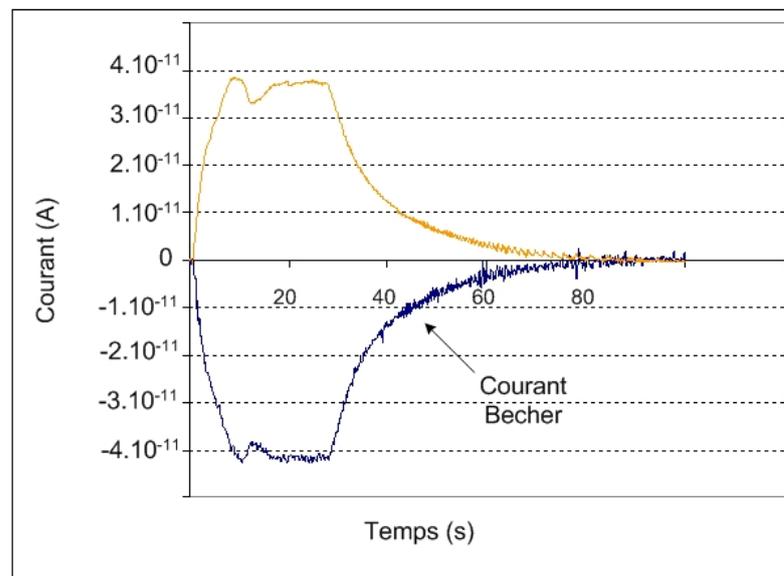


FIG. 4.16 – Enregistrement des courants de génération. Première injection de 75 ml d'huile contenant 43 ppm en masse de BTA.

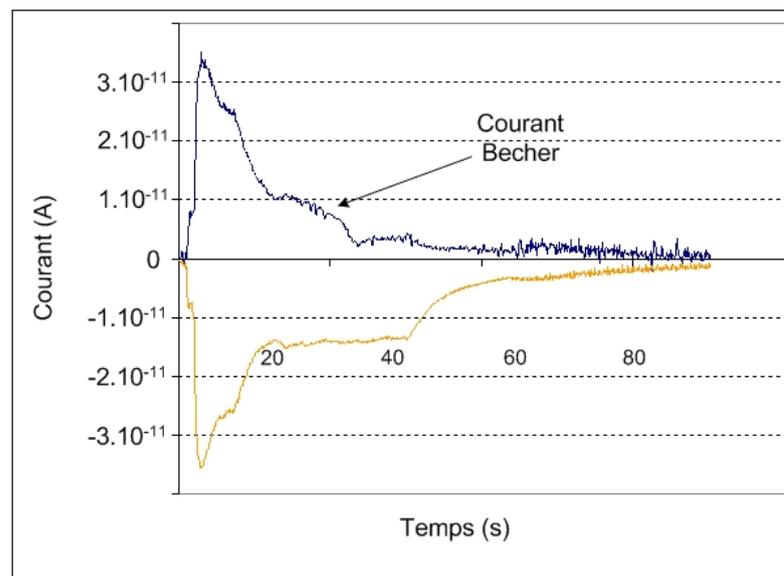


FIG. 4.17 – Enregistrement des courants de génération. Cinquième injection de 75 ml d'huile contenant 43 ppm en masse de BTA.

systématiquement. Par contre, tous les courants obtenus ont des amplitudes très faibles par rapport aux courants mesurés avec de l'huile sans BTA.

b) Ajout de BTA dans l'huile, deuxième campagne

Conditions opératoires

50 ppm de BTA ont été ajoutés à 1 litre d'huile. Le mélange est agité 2 heures après préparation, puis laissé au repos pendant 15 heures, puis agité de nouveau 4 heures avant utilisation. Le test ECT (5 injections) est reproduit 3 fois, sur trois disques de papier provenant de la même formette.

Résultats des tests ECT

Le premier disque de papier a subi tout d'abord deux injections de 80 mL, puis trois de 50 mL. La figure 4.18 présente les courants mesurés lors des trois premières injections. On remarque que la première injection produit un pic de courant, puis une diminution (en valeur absolue) et enfin une valeur plateau. L'augmentation du courant qui se produit dès le début de l'injection et jusqu'à la 11^e seconde correspond à une courbe de courant «normale» obtenue avec l'huile de référence. Le pic correspond au courant généré par l'huile sans additif qui restait dans la conduite avant l'injection. En effet, le volume d'huile préparé correspond à ce qui est nécessaire pour trois disques de papier. Pour économiser cette huile, tout le montage n'est pas rincé avec celle-ci avant la première injection. Comme les valeurs de courant de la première injection ne sont pas prises en compte, cela n'est pas gênant. Par contre, on se rend bien compte de l'influence de l'huile contenant le BTA par rapport à l'huile qui n'en contient pas. La valeur du courant diminue de moitié. La deuxième injection donne un courant stable, légèrement croissant, et un peu supérieur au courant de la première injection. Les trois dernières injections donnent des courbes de courant confondues. La valeur du courant est d'environ $6,3 \cdot 10^{-11} A$, soit $7 \cdot 10^{-9} A \cdot m^{-2}$.

Le deuxième disque de papier a subi également deux injections de 80 mL, puis trois de 50 mL. La figure 4.19, montre la première injection sur le graphique de gauche, et les quatre autres injections superposées sur le graphique de droite. Lors de la première injection, il se produit dès le début une inversion du signe du courant. Le courant du papier est positif, celui mesuré dans l'huile est négatif. Un pic de courant se produit, puis les deux courbes tendent vers zéro, et l'arrêt de l'injection n'est pas très marqué (repéré par la flèche sur le graphique). La deuxième injection donne un courant très faible qui augmente progressivement mais le palier n'est pas atteint. Les trois injections suivantes donnent un courant de plus en plus élevé, qui est d'environ $6 \cdot 10^{-11} A$ pour la dernière. Alors que le premier disque de papier avait donné des courants identiques pour les trois dernières injections (valeur finale d'environ $6,3 \cdot 10^{-11} A$), le deuxième disque donne des courants croissants au cours des injections, pour arriver à une valeur finale proche de celle du premier disque.

Le troisième disque présente aussi des courants qui augmentent au cours des injections, et la valeur finale du courant est proche de $5,8 \cdot 10^{-11} A$. Les paliers de courant ne sont pas vraiment atteints, et les courbes laissent à penser que le courant aurait encore augmenté si l'on avait continué les injections.

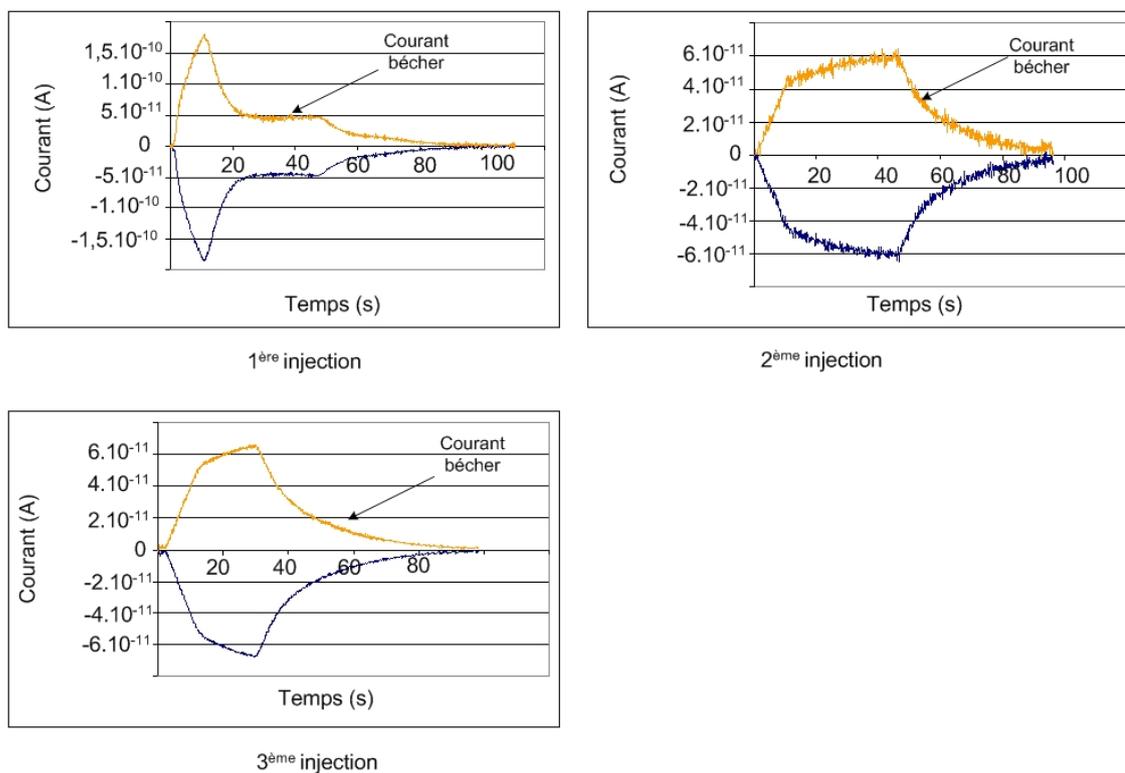


FIG. 4.18 – Enregistrement des courants de génération avec l’huile Diala S contenant 50 ppm en masse de BTA. Premier disque de papier Norkraft.

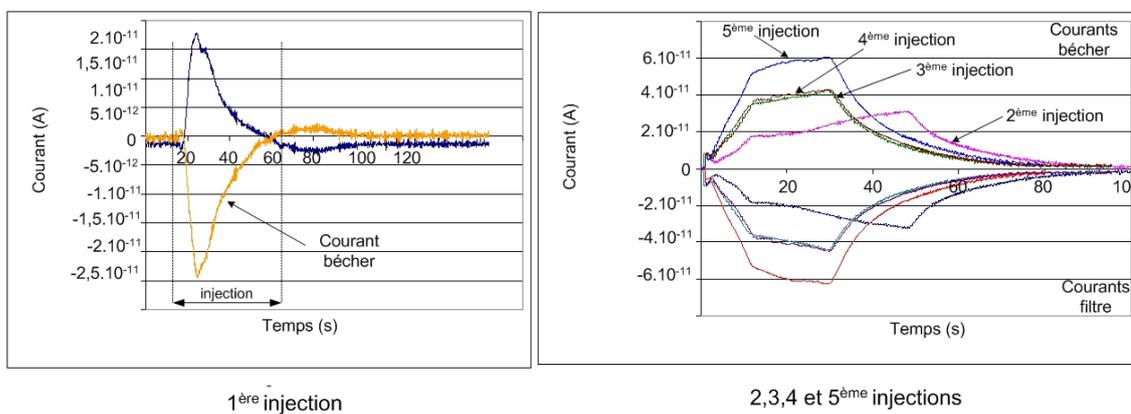


FIG. 4.19 – Enregistrement des courants de génération avec l’huile Diala S contenant 50 ppm en masse de BTA. Deuxième disque de papier Norkraft.

Les valeurs obtenues dans notre étude réalisée sur le dispositif ECT du LEA peuvent être comparées aux valeurs trouvées dans la littérature. Le tableau 4.3 regroupe des valeurs de charges électriques obtenues avec différentes huiles, par différents auteurs. Ces charges ont été mesurées sur des huiles paraffiniques avec le dispositif du Ministatic Tester (présenté dans le chapitre 4 de la partie I).

Type d'huile	Auteurs	BTA (ppm)	Q ($C.m^{-3}$)	Diminution de la charge (%)
Diala S, paraffinique	Bourgeois	0	-6.10^{-5}	50
		50	-3.10^{-5}	
Huile paraffinique A	Murthy <i>et al.</i> (1996)	0	$-82,5.10^{-5}$	-
		50	$+17,4.10^{-5}$	
Huile paraffinique B		0	$-191,7.10^{-5}$	57
		50	$-82,1.10^{-5}$	
Non précisé	Ieda <i>et al.</i> (1988)	0	$-3,2.10^{-6}$	87
		50	$-0,42.10^{-6}$	

TAB. 4.3 – Influence de la concentration en BTA sur la charge générée. Comparaison des résultats obtenus au LEA sur le dispositif ECT avec les résultats obtenus avec le Ministatic Tester par différents auteurs.

Murthy a obtenu des résultats intéressants avec l'huile A. Le détail des valeurs de la charge pour différentes concentrations de BTA est donné dans le tableau 4.4. On remarque que la concentration de BTA optimale qui engendre la plus petite charge se situe entre 20 et 30 ppm. Cette concentration optimale dépend de l'huile, puisque pour l'huile B, même une concentration de 50 ppm n'est pas suffisante pour inverser la charge.

Concentration en BTA (ppm)	Charge ($C.m^{-3}$)
0	-825.10^{-6}
5	-316.10^{-6}
10	-290.10^{-6}
20	-145.10^{-6}
30	$+103.10^{-6}$
40	$+158.10^{-6}$
50	$+174.10^{-6}$

TAB. 4.4 – Influence de la concentration en BTA sur la charge générée. Valeurs issues de l'étude de Murthy *et al.* (1996).

Conclusion

Bien que les deux campagnes de tests ECT réalisés au LEA aient mis en œuvre des concentrations en BTA similaires (43 et 50 ppm), les résultats obtenus sont différents. Les valeurs de courant étaient globalement plus faibles (en valeur absolue) lors de la première campagne que lors de la deuxième. Certains paramètres, comme l'humidité de l'huile ou du papier, peuvent être responsables de ces différences. Il est apparu que la diminution de charge observée lors de la deuxième campagne au LEA (42%) est similaire à la diminution

obtenue sur une huile paraffinique par Murthy (43%). Ieda atteint des diminutions de l'ordre de 87 % pour une concentration de 50 ppm, mais la nature de l'huile employée n'est pas connue.

De plus, les résultats obtenus avec le dispositif ECT sont corroborés aux résultats obtenus sur la boucle présentés au chapitre 2 de cette même partie. En effet, il a été observé que le BTA diminue la charge générée, et que dans certains cas les courants présentent des inversions de signe.

c) Ajout de BTA dans l'huile d'imprégnation du papier

Une expérience a été faite en imprégnant des disques de papier par de l'huile contenant du BTA (50 ppm). Le papier est laissé 24 heures dans l'huile additivée, puis le test ECT est réalisé avec de l'huile neuve sans additif. La figure 4.20 donne les valeurs du courant pour la référence imprégnée par de l'huile sans additif, et pour le papier imprégné d'huile contenant du BTA. Sur la figure 4.21, le courant obtenu dans le cas du BTA ajouté dans l'huile du test ECT est comparé au courant obtenu avec une huile sans additif. Il est rappelé que tous les papiers utilisés pour ces essais proviennent de la même formette.

D'après ces deux graphiques, on peut conclure que le BTA est le plus efficace quand il est présent dans l'huile du test ECT. Lorsque le BTA se trouve dans le papier imprégné, il est possible que l'injection d'huile neuve entraîne l'huile d'imprégnation, et ainsi lave le papier. Les injections successives d'huiles balayent de plus en plus l'additif présent initialement à la surface des fibres. Ce phénomène est d'autant plus probable que le BTA est soluble dans l'huile.

4.2.5 Étude avec de l'huile silicone

La formule des huiles silicones est donnée sur la figure 4.22.

L'étude avec de l'huile silicone n'a pas encore été faite sur le dispositif ECT. Elle a été réalisée sur la boucle de courant (Touchard *et al.* 2001). Cette étude est évoquée ici car les huiles silicones ont engendré des charges générées et accumulées positives. Ces résultats sont à rapprocher des résultats avec le triton X100, dont la formule moléculaire présente certaines similitudes (pont ester et doublet non liant de l'oxygène) à celle des huiles silicones.

4.2.6 Conclusions

Dans les exemples que nous venons d'examiner, les interactions qui ont lieu à l'interface huile-papier et qui sont la cause de la génération de charges électriques sont de même nature. Les molécules ajoutées à l'huile (le triton, les monoglycerides, le BTA) ont la particularité d'avoir une partie polaire hydrophile et une partie lipophile. Le BTA, avec ses doublets non liants des azotes, peut former des liaisons hydrogène avec la cellulose. La partie contenant le cycle sera, quant à elle, attirée par l'huile. Pour le triton X100, nous avons vu que la partie polyéther est hydrophile. Les oxygènes de la chaîne portent

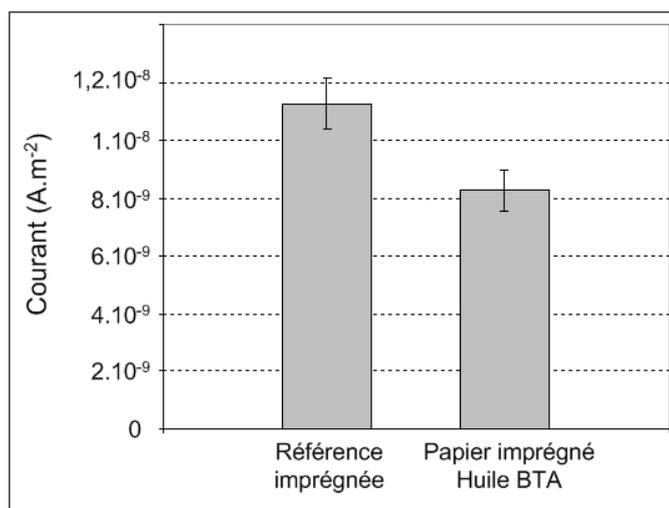


FIG. 4.20 – Courants mesurés sur des papiers initialement imprégnés. La référence est imprégnée d’huile sans additif, l’autre papier est imprégné d’huile contenant 50 ppm de BTA. Le test ECT est effectué avec de l’huile sans additif.

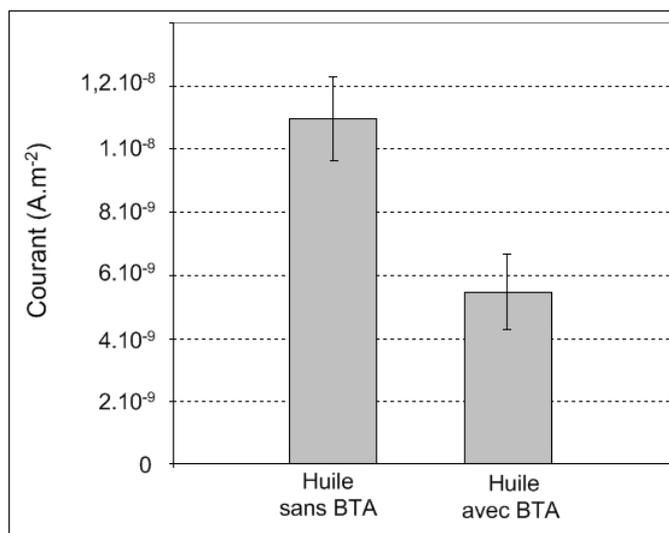


FIG. 4.21 – Courant mesurés sur des papiers initialement non imprégnés. L’huile utilisée dans le test ECT est sans additif pour la référence, et contient 50 ppm de BTA pour l’échantillon «huile + BTA»

chacun deux doublets non liants, propices également à la formation de liaisons hydrogène. La molécule de glycéride présente aussi un oxygène avec deux doublets non liants, mais ces doublets sont moins nombreux que sur la molécule de triton. Cette molécule aura moins d’affinité pour la surface des fibres que la molécule de triton.

Notre étude révèle que finalement, les propriétés tensio-actives propres de chaque molécules jouent un rôle très important sur l’amplitude et la cinétique du phénomène

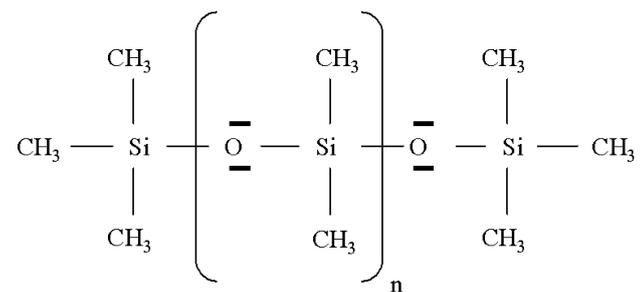


FIG. 4.22 – Formule de l’huile silicone

d’électrisation. Aux paragraphes antérieurs, nous avons également été amenés à conclure sur l’effet d’échanges acido-basiques entre le carton et l’huile, et, dans une moindre mesure, un effet plus spécifique des échanges d’ions liés aux groupements carboxyle. Les échanges de protons à la surface, et, plus particulièrement, l’accessibilité ou les effets barrière au niveau de cette surface sont déterminants. Cependant, avant d’entrer dans la recherche d’explications plus poussées, point abordé en partie IV de la thèse, nous abordons au chapitre suivant l’étude du rôle des transferts d’eau à l’interface carton-huile. Cette étude, intervenue a posteriori des autres, nous a amené vers quelques hypothèses pouvant expliquer la mauvaise reproductibilité des tests ECT observée jusqu’à présent.

Chapitre 5

Influence de l'humidité des matériaux isolants lors du test ECT-kraft

5.1 Introduction

Il est apparu dans les différentes expériences présentées précédemment que le test ECT-kraft n'est pas toujours très reproductible d'une campagne de mesures à une autre. Le principal paramètre qui n'est pas maîtrisé est la teneur en eau des papiers. Suivant les conditions atmosphériques, l'humidité de la salle d'expérience peut varier de façon importante. L'humidité de l'huile reste à peu près constante, car elle est conservée à l'abri de l'air. Dans ce chapitre est présenté tout d'abord un bref état de l'art concernant les interactions eau-cellulose, et eau-huile. Puis les expériences réalisées sur la boucle de Poitiers mettront en évidence l'influence de l'état de surface des cartons sur la charge accumulée. Enfin, les résultats de tests ECT-kraft effectués sur des papiers d'humidité différente permettront de voir l'effet de l'humidité sur le courant de génération de charge.

5.2 Interactions Eau-Cellulose

L'utilisation de la cellulose dans de nombreux matériaux repose sur les propriétés d'interaction eau-cellulose, et dans certains cas eau-polysaccharide et eau-lignine. Nous avons vu que dans le domaine des isolants celluloses, il est primordial de comprendre l'influence de l'eau sur les propriétés diélectriques de ces matériaux. De nombreux auteurs ont étudié la sorption de l'eau par différents matériaux celluloses. Ils se sont penchés sur l'influence de la température, de l'humidité relative, mais aussi sur l'identification des groupes polaires de la cellulose permettant l'adsorption de molécules d'eau. La cellulose est très hygroscopique, à cause des interactions de ses groupements hydroxyle avec les molécules d'eau. L'interaction eau-cellulose est une compétition entre la formation de liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle du polymère, et la formation de liaisons

hydrogène entre les groupes hydroxyle de la chaîne de cellulose et des molécule d'eau ou des clusters d'eau (Klemm *et al.* 1998). Certains auteurs de travaux de recherche dans le domaine pharmaceutique ont proposé un modèle d'adsorption de l'eau par la cellulose microcristalline (MCC) (Zografi *et al.* 1984 ; Khan et Pilpel 1987). La MCC adsorbe l'eau en trois étapes. Lorsque la quantité d'eau est inférieure à 1,5% en masse, les molécules d'eau sont liées à deux sites OH appartenant à deux carbones C6 de chaînes de cellulose adjacentes. Pour une humidité supérieure et jusqu'à 3%, l'eau est liée à une seule chaîne seulement. Après ces deux étapes, les molécules d'eau supplémentaires se lient avec les molécules d'eau déjà liées à la structure, et forment une phase aqueuse s'insérant entre les chaînes cellulosiques (gonflement des fibres). Ces différents stades d'adsorption de l'eau sont représentés sur les figures 5.1 à 5.3.

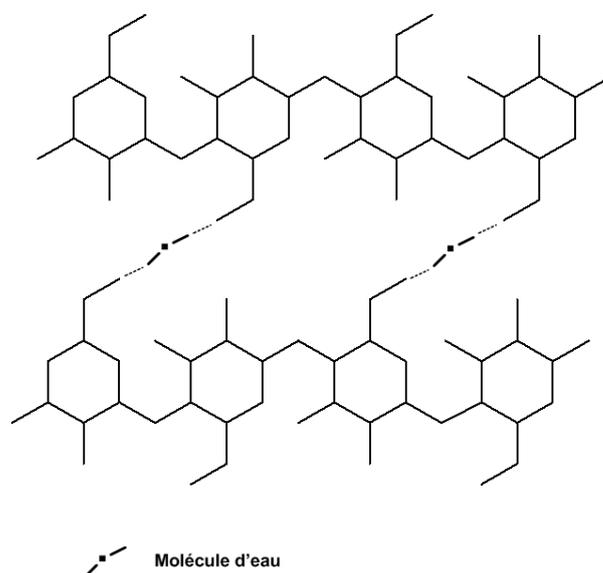


FIG. 5.1 – Première étape : les molécules d'eau sont liées à deux chaînes cellulosiques adjacentes.

Des études menées par Berthold *et al.* (1996, 1998) sur des matériaux ligno-cellulosiques ont montré que l'adsorption d'eau dépend de la nature des groupes polaires ($-COO^-$, OH , SO_3^-) et de leur contre ion (Na^+ , Ca^{2+} , H^+). Plus récemment, Olsson et Lennart (2004) ont étudié par FTIR (spectrométrie IR à transformée de Fourier) l'association de l'eau avec la cellulose et les hémicelluloses du papier. L'eau semble être retenue par le matériau de manière uniforme, sous forme de clusters qui adhèrent de la même façon sur tous les types de site de sorption, sur un intervalle d'humidité relative (HR) allant de 0 à 80 %. Pour une humidité plus importante, la sorption d'eau autour des groupements carboxyliques semble se produire beaucoup plus rapidement que sur les groupements hydroxyle (Berthold *et al.* 1996).

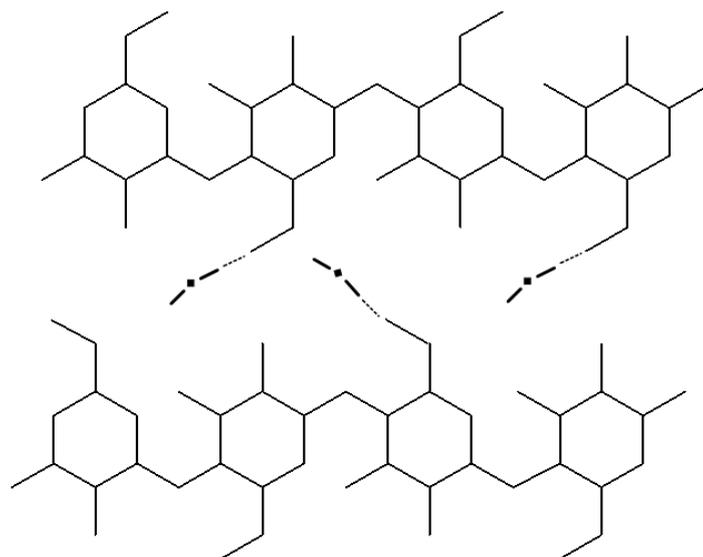


FIG. 5.2 – Deuxième étape : Les molécules d'eau adsorbées sont liées à une seule chaîne cellulosique.

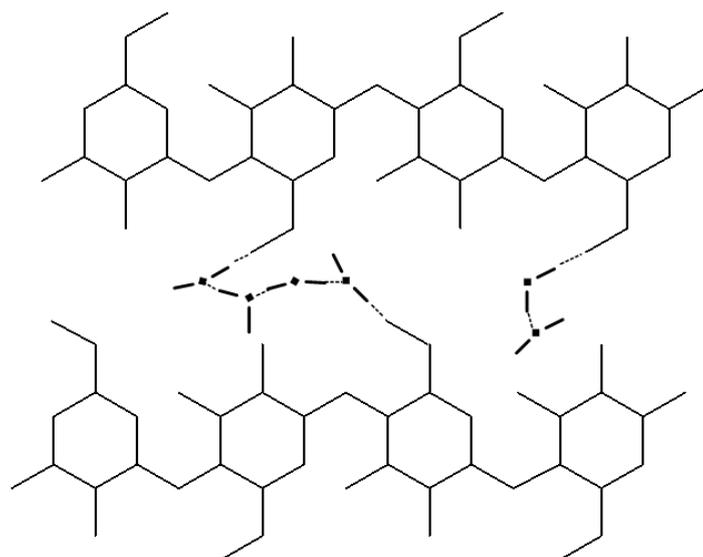


FIG. 5.3 – Troisième étape : Les molécules d'eau sont liées à des molécules d'eau liées à la cellulose. A ce niveau, les molécules d'eau forment une phase continue qui peut être responsable du gonflement de la fibre.

5.2.1 Eau libre - Eau liée

La structure des molécules d'eau adsorbées sur différents polymères hydrophiles a été étudiée par Ping *et al.* (2001) par DSC (Differential Scanning Calorimetry) et FTIR. Les résultats montrent qu'en premier lieu, l'eau s'adsorbe en formant des liaisons hydrogène

avec les sites hydrophiles du matériau. Cette première couche d'eau correspond à ce que l'on appelle « l'eau liée » ou encore « nonfreezing water » en anglais. Ensuite, au dessus d'une certaine quantité d'eau, les molécules d'eau adsorbées peuvent geler, mais à une température inférieure à 0°C, à cause de leur appartenance à la deuxième couche d'hydratation. L'eau en phase continue qui peut geler à 0°C apparaît à un taux d'humidité plus important. Le nombre de molécules d'eau liées par site dépend de la nature chimique du site polaire (1 molécule pour un site hydroxyle ; 4,2 pour un groupe amide). Pour un polymère contenant des sites carboxylates, le nombre de molécules d'eau adsorbables augmente avec la taille du contre ion alcalin, à cause de la possibilité croissante du complexe [carboxylate-contre ion] d'être dissocié. Dans le cas de matériaux ligno-cellulosiques, il a été montré qu'une adsorption spécifique sur les groupes hydroxyle et carboxyle des différents constituants du bois explique bien les caractéristiques de sorption des ces matériaux (Berthold *et al.* 1998 ; Svedas 1998). La forme de la courbe de sorption isotherme de vapeur d'eau par la cellulose en fonction de l'humidité relative (cf. figure 5.4) est le résultat des différents stades d'adsorption décrits précédemment.

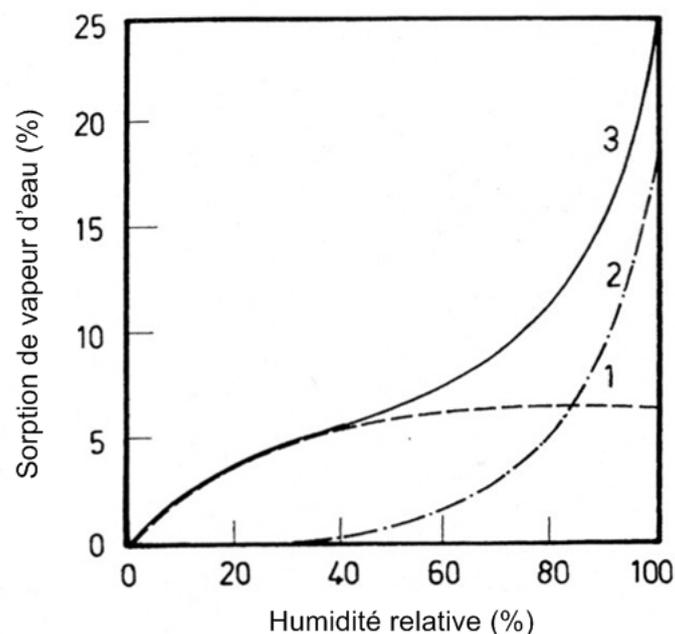


FIG. 5.4 – Isotherme de sorption de vapeur d'eau par la cellulose. La quantité de vapeur d'eau totale adsorbée est la somme de l'eau liée et de l'eau libre : (1) eau liée, (2) eau libre, (3) eau totale adsorbée (Meredith et Preston 1932).

5.2.2 Influence de l'eau sur le transport de charge électrique

Plus l'humidité d'un matériau cellulosique augmente, plus celui-ci est conducteur. Les phénomènes de conduction électrique de la cellulose et des papiers sont de type ionique,

mais ils ne sont pas encore complètement expliqués. La conductivité de la cellulose est due aux impuretés ioniques (par exemple, les contre-ions alcalins des sites carboxyliques comme le calcium ou le sodium), mais aussi aux molécules d'eau adsorbées qui peuvent se dissocier et prendre part au transport de charge. La conductivité électrique peut être envisagée s'il existe une quantité suffisante d'eau adsorbée, engendrant un réseau continu de percolation, dans lequel le transport de proton peut avoir lieu par saut entre les molécules d'eau dissociées, et dans lequel les ions peuvent être transportés (Kreuer 1996, 2000 ; Christie *et al.* 2004). Nilsson (2006) a étudié le transport de charge induit par l'eau dans la cellulose microcristalline (MCC). Il a montré que le mécanisme de transport de charge ionique dans la MCC humide est gouverné par deux processus parallèles : le premier fait intervenir des ions constitutifs de l'eau (water constituent ions) diffusant entre deux sites adjacents de basse énergie dans les régions amorphes de la cellulose, le second processus est engendré par les impuretés ioniques (Na^+ par exemple) et les protons (ou H_3O^+) qui sautent entre des sites OH^- voisins sur lesquels une molécule d'eau est attachée (eau liée). Pour une humidité relative de 37% (qui représente le recouvrement des sites disponibles de la cellulose par une monocouche d'eau) ou davantage, le dernier processus serait majoritaire dans le transport de charge.

5.3 Interactions Eau-Huile

Une huile minérale pure composée par exemple de molécules paraffiniques ne peut pas solubiliser d'eau. En effet, les molécules de l'huile sont apolaires et ne sont pas capables de participer à des interactions de type Van der Waals ou de former des liaisons hydrogène avec des composés polaires. Cependant, le liquide isolant des transformateurs est pollué par des composés issus des procédés de raffinage et des produits de vieillissement de l'huile et des matériaux cellulosiques. De ce fait, l'eau peut être soluble dans l'huile jusqu'à une certaine concentration. Les molécules d'eau peuvent former des liaisons hydrogène et des interactions de Van de Waals avec des produits de vieillissement ou des impuretés de l'huile. Lorsque la valeur de saturation de l'eau est atteinte, l'eau se condense sous forme de gouttelettes.

Le tableau 5.1 regroupe les valeurs de solubilité à saturation de l'eau dans de l'huile neuve pour transformateur proposées par plusieurs auteurs (Du *et al.* 1999). La solubilité à saturation à 20°C est d'environ 55 ppm.

5.4 Interactions Eau-Huile-Matériau cellulosique

Les échanges d'humidité entre l'air et l'huile, d'une part, et l'huile et le papier, d'autre part, sont relativement complexes et dépendent de nombreux paramètres. Le matériau cellulosique a une plus grande affinité pour l'eau que l'huile minérale. De ce fait, à basse température, l'eau est contenue en majorité par l'isolant solide. Par exemple, un transformateur de 150 MVA, 400 kV, qui contient 7 tonnes de papier et 80000 litres d'huile à 20

T (°C)	Oommen	Griffin	Shell
0	20	23	22
10	33	36	35
20	53	56	55
30	82	83	84
40	122	122	124
50	179	174	180
60	255	243	255
70	358	334	355
80	491	450	484
90	663	596	648
100	880	777	855

TAB. 5.1 – Solubilité (ppm) de l'eau dans l'huile neuve de transformateur haute tension en fonction de la température. Valeurs publiées par Du *et al.* (1999).

ppm d'humidité, peut contenir jusqu'à 223 kg d'eau (3,2 % en masse) (Du *et al.* 1999). Les courbes de Fabre et Pichon (1960), représentées sur la figure 5.5, sont les plus souvent citées et reprises dans la littérature.

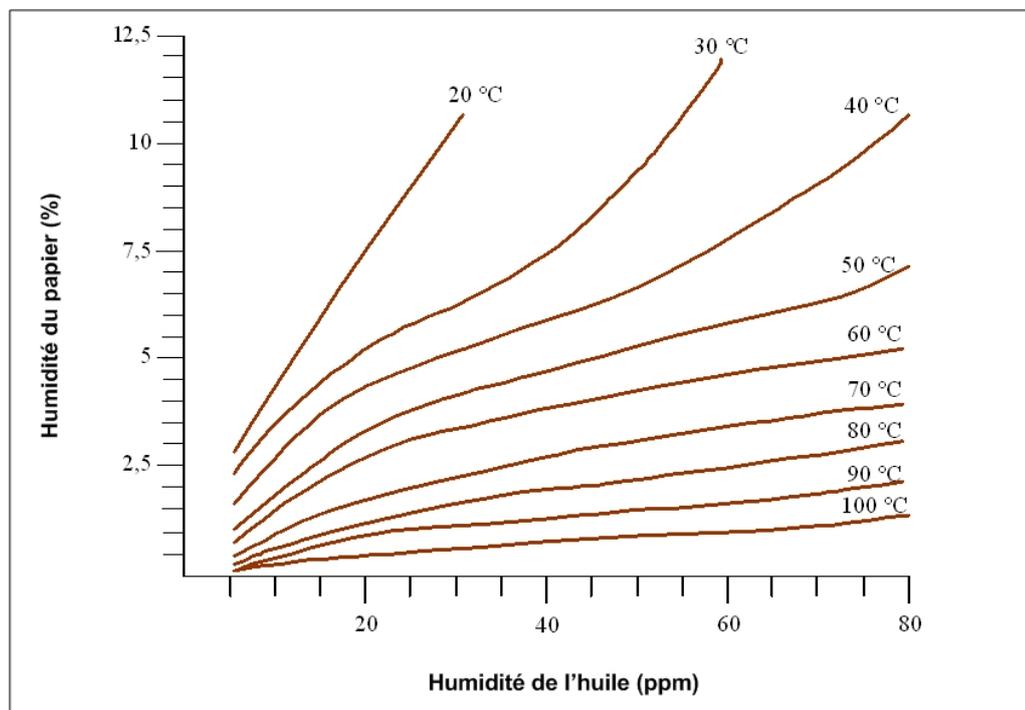


FIG. 5.5 – Isothermes de sorption d'eau du complexe air-papier-huile selon Fabre et Pichon (1960).

Le papier utilisé était de la pâte kraft, et l'huile probablement de l'huile neuve de

spécificité pour transformateur. L'étude expérimentale a été réalisée directement sur un complexe air-papier-huile (papier imprégné au contact d'air à température et humidité contrôlées). L'humidité contenue dans l'huile et dans le papier imprégné par l'huile a été mesurée par la méthode Karl Fisher. Une étude récente réalisée à l'Université de Stuttgart (Koch 2005) propose d'améliorer les diagrammes d'équilibre en considérant non pas la teneur en eau totale de l'huile (en masse) mais plutôt la teneur en eau relative. Cette étude s'intéresse également à l'influence du vieillissement sur les équilibres d'humidité. L'auteur rappelle que la diffusion de l'humidité est régie par la loi physique simple qui dit que les humidités relatives ($C_{W,rel}$) des matériaux en contact deviennent égales à l'équilibre.

$$C_{W,rel,cellulose} = C_{W,rel,huile} = C_{W,rel,air} \quad (5.1)$$

Lorsque la température augmente, la limite de solubilité de l'eau dans l'huile augmente. L'eau diffuse du papier vers l'huile, jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit atteint. Foss (1987) propose une expression du coefficient de diffusion à partir de la généralisation de travaux empiriques publiés dans les années 1970 à la General Electric Company. Le coefficient de diffusion est une fonction de la température T (K) et de la concentration en humidité C (% massique) :

$$D = D_0 \cdot e^{0,5C + E_a \cdot (T_0^{-1} - T^{-1})} \quad (5.2)$$

$T_0 = 298$ K, et pour un papier imprégné ou non imprégné d'huile, on a :

	E_a (K)	D_0 (m^2/s)
Papier non imprégné	8140	$2,62 \cdot 10^{-11}$
Papier imprégné	8074	$1,34 \cdot 10^{-13}$

TAB. 5.2 – Paramètres nécessaires au calcul du coefficient de diffusion de l'eau dans le papier imprégné ou non imprégné d'huile.

Le temps caractéristique de diffusion dans l'épaisseur d'un milieu plan est estimé par un nombre de Fourier proche de 1, autrement dit :

$$Fo = \frac{Dt}{L^2} = 1 \quad (5.3)$$

où L est une longueur caractéristique, en l'occurrence la demi-épaisseur de paroi du carton si la diffusion est possible à travers les deux faces du matériau.

5.5 Mesures expérimentales de l'effet de la teneur en eau des matériaux isolants sur la charge générée et accumulée

5.5.1 Influence de l'état de surface des cartons sur la charge accumulée

Des traitements par plasma ont été réalisés sur les cartons Weidmann TIV (WTIV) dans une étude antérieure (Paillat *et al.* 2003). Ces traitements ont induit de fortes modifications physiques et chimiques sur la surface des cartons. Trois plasmas ont été appliqués : un plasma fluoré (WTIV+F), un plasma siliconé (WTIV+S), et un plasma oxygéné (WTIV+O). Dans le premier cas, la surface du carton a vu son nombre d'atomes de carbone et d'oxygène diminuer, ceux-ci étant remplacés par des atomes de fluor. Lors du traitement au plasma siliconé, la surface du carton devient complètement recouverte d'une couche de polymère approchant de la stoechiométrie du silicone (SiO_2). Cette couche masque quasi complètement la surface originelle des fibres. Enfin, la surface du carton traité par le plasma oxygéné se révèle enrichie en atomes d'oxygène, signe d'une oxydation significative des fibres. Cela indique qu'il y a eu création de nouveaux groupes hydrophiles (polaires et/ou ionisables).

En résumé, les deux premiers traitements ont rendu la surface des cartons hydrophobe, alors que le troisième l'a rendu hydrophile. Les résultats sont donnés sur la figure 5.6.

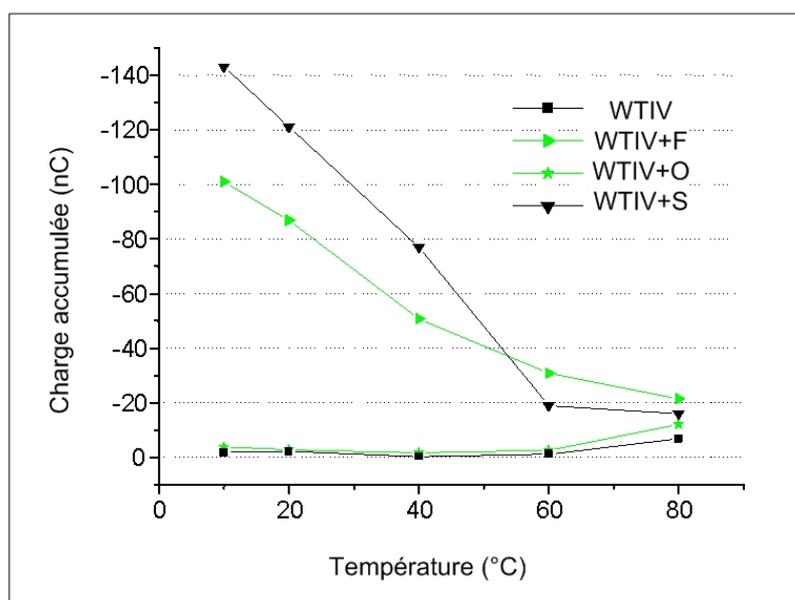


FIG. 5.6 – Charge accumulée mesurée dans la boucle d'essai : influence de traitement de surface des cartons

D'après les résultats, les traitements par plasma siliconé et fluoré entraînent une augmentation très importante de la charge accumulée. Cependant, l'augmentation de charge semble s'atténuer lorsque la température augmente. Une première hypothèse pour expliquer l'augmentation de charge accumulée est la diminution de conductivité de surface due

à un manque de groupements facilement ionisables tels que les groupements carboxyliques. Cette diminution de conductivité peut également être due à une plus faible quantité d'eau adsorbée. De plus, la surface de silicone est certainement un bon adsorbant de molécules faiblement polaires constituant les porteurs de charge de l'huile. Le traitement au plasma oxygéné semble ne rien changer à la quantité de charges accumulées. Pourtant, la polarité de surface a certainement augmenté considérablement. Plusieurs phénomènes se produisent donc peut être en même temps (augmentation de la génération de charge, mais également de la fuite de charge due à une meilleure conductivité de surface). Cette hypothèse n'a pas été vérifiée car pour cette étude la boucle ne possédait pas les mesures de courant de fuite. Il semble que la température ait un effet sur l'accumulation de charge des cartons siliconés et fluorés. La charge accumulée diminue lorsque la température augmente. Cela est peut être dû à une augmentation de la conductivité de surface sous l'effet de la température.

5.5.2 Influence du taux d'humidité des papiers sur le test ECT-kraft - 1ere campagne de mesures

L'influence du taux d'humidité des papiers-filtres sur le courant de génération de charge a été étudié à partir de formettes Norkraft lavées et décationisées, et de l'huile neuve DIALA S. Il est rappelé qu'un test ECT-kraft comprend 5 injections d'huile successives sur un même papier-filtre.

Influence des différents conditionnements

Le protocole ECT-Whatman recommande de conserver les papiers filtres dans un dessiccateur. Ils ne sont pas soumis à un courant d'argon avant la mesure. Dans le protocole ECT-kraft, il est préconisé que le papier-filtre soit soumis à un courant d'argon avant la première injection d'huile. Ce courant gazeux a pour but d'éliminer une partie de l'humidité contenue dans le papier. Cependant, aucune indication de durée ni de débit n'est précisée pour le moment. Une étude approfondie devra être menée pour trouver les conditions optimales de conditionnement du papier. En effet, pour garantir la reproductibilité des expériences entre les différentes campagnes de mesures pouvant être espacées de plusieurs mois, le taux d'humidité du papier et la température de l'huile doivent être connus et maîtrisés avant d'effectuer le test ECT. La salle de manipulation du LEA dans laquelle est installé le dispositif ECT n'est pas conditionnée, elle subit donc des variations d'humidité et de température non négligeables. Si, lors de chaque campagne, le séchage à l'argon est effectué de la même manière (même débit, même durée) sans tenir compte de l'humidité initiale du papier, alors le taux d'humidité avant ECT ne peut pas être garanti identique entre chaque campagne. Le séchage à l'argon n'est donc pas un moyen efficace pour assurer un séchage reproductible entre chaque campagne de mesure. C'est pour cela que l'étude s'est orientée vers l'influence du séchage à l'étuve.

Nous allons comparer l'influence des modes de conditionnement sur la valeur du courant de génération. Trois morceaux d'une même formette sont conditionnés de manière

différente. Le premier est placé 24 heures dans un dessiccateur dans lequel se trouve des cristaux de silicate. Le deuxième est placé 24 heures dans une étuve à 105 °C et le troisième est laissé à l'atmosphère ambiante. Les papiers-filtres pour l'ECT (minidisques) sont découpés à l'emporte-pièce dans ces morceaux de formette. Les conditionnements sont résumés dans le tableau 5.3.

Série	Type de conditionnement	Durée de conditionnement
1	atmosphère ambiante	24 h
2	dessiccateur	24 h
3	dessiccateur + flux d'argon	24 h + 15 min
4	étuve 105°C + flux d'argon	24 h + 15 min

TAB. 5.3 – Mode de conditionnement des papiers avant le test ECT.

Les trois papiers-filtres découpés dans la formette mise au dessiccateur sont soumis au test ECT, sans courant d'argon avant la première injection. La moyenne des courant est de $7,4 \times 10^{-11}$ A. Trois autres papiers-filtres sont prélevés sur la même formette et sont soumis au test ECT, avec un courant d'argon préalable de 15 min. La valeur moyenne des courant est de $1,2 \times 10^{-10}$ A. Il apparaît donc clairement que le courant d'argon modifie un paramètre du papier qui intervient dans le phénomène de génération de charge. Le papier le plus sec donne le courant le plus élevé. Les papiers de la formette laissée à l'atmosphère ambiant subissent le test ECT sans courant d'argon. Le courant moyen est équivalent à celui généré par le papier placé dans le dessiccateur. Le dernier papier a été placé à l'étuve 24 heures. Il a de plus été soumis à un courant d'argon de 15 minutes. Ce papier présente la valeur de courant la plus élevée, soit $1,54 \times 10^{-10}$ A. Les résultats sont présentés sur la figure 5.7. Il est possible de comparer l'effet de l'argon, puis l'effet de l'étude (Étuve avec Ar et Dessiccateur avec Ar) et enfin l'effet du dessiccateur (Ambiant sans Ar et Dessiccateur sans Ar). On remarquera que le stockage dans le dessiccateur ne modifie pas le courant de génération. Le dessiccateur permet de conserver le papier à l'abri des variations d'humidité de la pièce, mais il ne modifie pas l'humidité initiale du papier. Seules deux mesures d'humidité au Karl Fischer ont pu être effectuées. Le papier à l'état ambiant présente une humidité de 6,5% et le papier séché à l'étuve 2,7%.

Il est également intéressant d'observer la forme des courbes de courant enregistrées pendant les tests ECT. Les courbes de courant obtenues avec le couple huile-papier (dessiccateur + argon) sont représentées sur les figures 5.8, et celles obtenues avec le couple huile-papier (dessiccateur sans argon) sont représentées sur la figure 5.9. On remarque que la première injection d'huile engendre une courbe croissante, de courant élevé. Les quatre injections suivantes produisent des courbes de courant quasiment confondues dans le cas du papier ayant subi le courant d'argon. Seules les deux dernières courbes sont confondues dans le cas du papier n'ayant pas subi le courant d'argon. On peut donc remarquer que les courbes convergent vers une courbe d'équilibre plus ou moins rapidement. Cela dépend certainement de l'état initial du papier (l'huile ne change pas au sein d'une campagne de

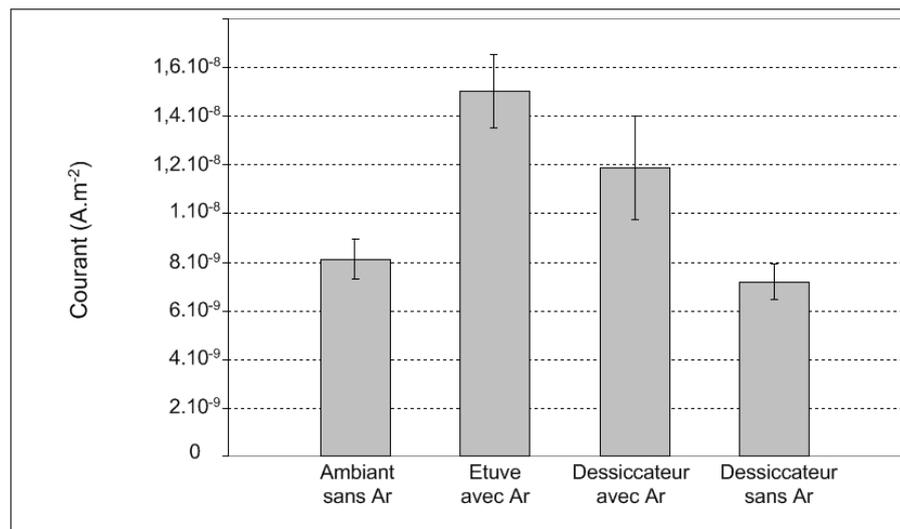


FIG. 5.7 – Influence de l'humidité du papier-filtre sur le courant ECT-kraft.

mesure).

Un enregistrement ECT-kraft type est donc caractérisé par :

- une première courbe de courant croissante, d'amplitude élevée ;
- une deuxième courbe d'amplitude plus faible, atteignant souvent une valeur palier ;
- les trois dernières courbes d'amplitude décroissante, quasiment confondues entre elles.

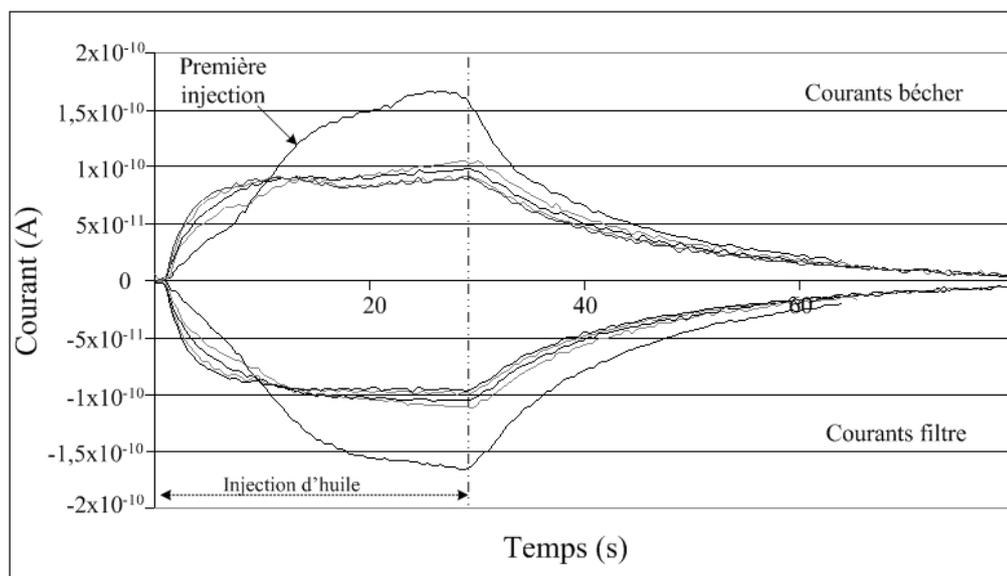


FIG. 5.8 – Enregistrement des courants pendant le test ECT-kraft. Papier Norkraft conservé au dessiccateur et soumis à un courant d'argon avant le test.

Les courbes de courant enregistrées pendant le test ECT sur le papier séché à l'étuve

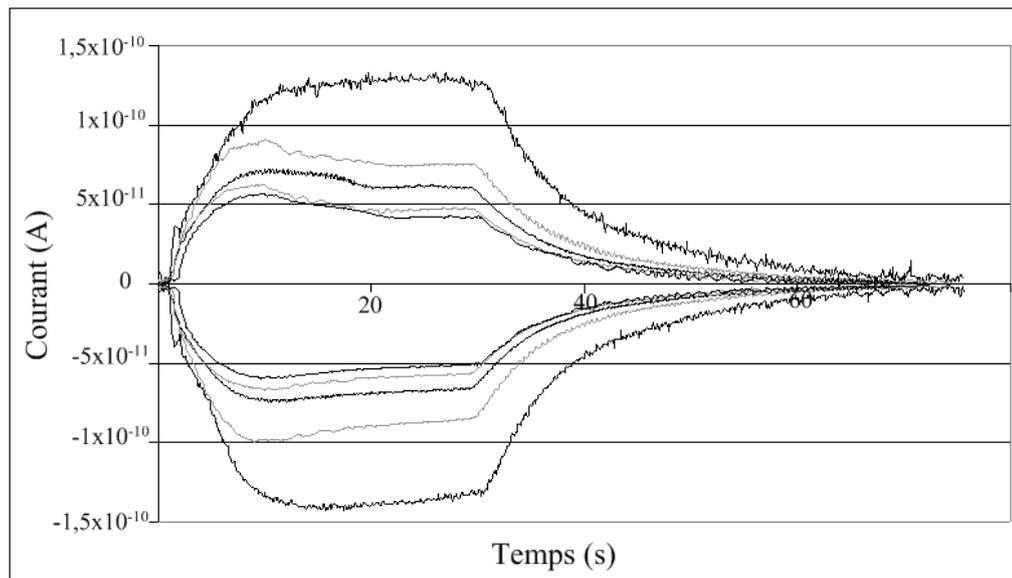


FIG. 5.9 – Enregistrement des courants pendant le test ECT-kraft. Papier Norkraft conservé au dessiccateur sans courant d’argon préalable.

sont présentées sur la figure 5.10. Le courant ECT mesuré ne présente pas de valeur de courant constante pendant le régime stationnaire de l’écoulement (pression constante). Des injections de 75 mL au lieu de 50 mL ont été effectuées pour ce test. Pourtant, toutes les courbes sont croissantes et n’atteignent pas de valeur palier. Comme pour les courbes des figures 5.8 et 5.9, plus le nombre d’injections d’huile augmente, moins il y a d’écart entre les valeurs de courant.

Nous avons remarqué sur les graphiques présentés ci-dessus que la première injection est différente des suivantes. Le courant est en général bien plus élevé que lors des injections suivantes. Cela est certainement dû au fait que le papier n’est pas encore imprégné d’huile avant la première injection (effet du mouillage). Il peut également y avoir une modification de la structure poreuse due à une déformation sous l’écoulement. Une autre hypothèse concerne les interactions à l’interface. Lors du premier passage de l’huile, les impuretés vont pouvoir interagir avec les groupements fonctionnels les plus accessibles du papier. Les impuretés de l’huile du deuxième passage devront se diriger vers des sites moins accessibles, limitant davantage la génération de charge.

Pour valider l’hypothèse de l’influence du mouillage, le cas d’un papier non imprégné (figure 5.9) est comparé au cas d’un papier imprégné (figure 5.11). Les deux premières injections sur le papier imprégné engendrent un courant plus élevé que les trois suivantes. L’imprégnation préalable ne modifie pas l’allure des courbes.

Par contre, il a été remarqué, au cours des différents essais, que le courant engendré par un papier initialement imprégné est supérieur au courant engendré par un papier identique non imprégné (comparaison faite sur la moyenne des courants des cinq injections). Ceci peut être expliqué par le fait que dans le papier imprégné, la double couche électrique est

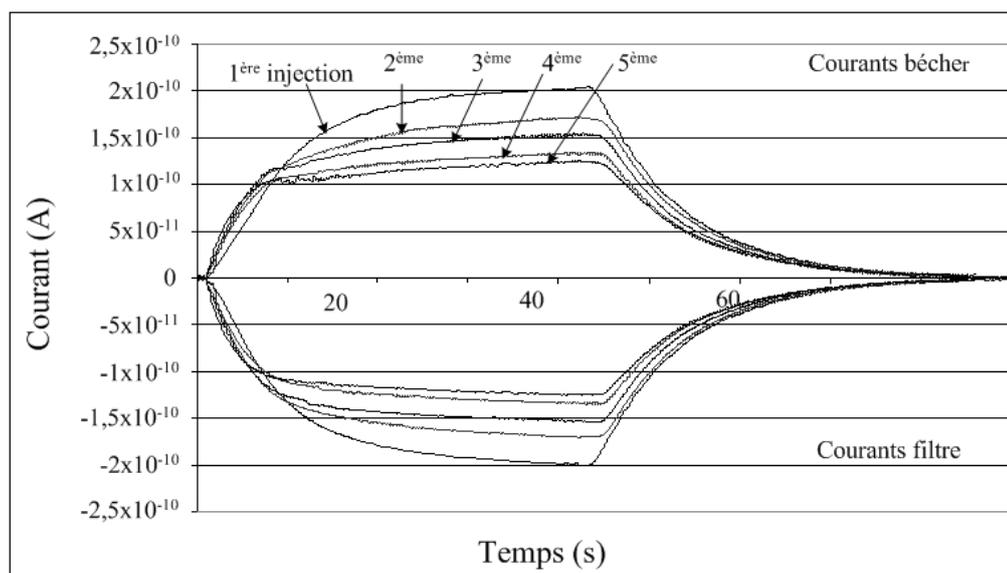


FIG. 5.10 – Courbes de courant du papier placé 24h à l'étuve puis soumis à un courant d'argon avant le test ECT.

déjà en place à l'interface. Lorsque l'injection d'huile se produit, une partie des charges de la couche diffuse est balayée, provoquant un courant élevé. Dans le papier non imprégné, la double couche électrique n'existe pas encore lorsque l'huile arrive sur la surface des fibres. Elle se met en place au cours de l'écoulement. Le phénomène de génération de charge est donc peut être limité par la mobilité des espèces, et par la création de la double couche à l'interface, ce qui engendre un courant un peu moins élevé.

5.5.3 Influence du taux d'humidité des papiers sur le test ECT - 2^{ème} campagne de mesures

Cette étude a pour but de compléter les résultats obtenus lors de la première campagne de mesure. La teneur en humidité de chaque papier et de l'huile a été mesurée par la méthode Karl Fischer (mesures réalisées par un laboratoire d'EDF R&D). La formette utilisée pour tous les conditionnements est une formette de type Norkraft lavée. Ses caractéristiques sont données dans le tableau 5.4.

Le tableau 5.5 présente les différents conditionnements des papiers, et le résultat de la mesure Karl Fischer après conditionnement. Dans chaque série, six disques découpés dans la formette sont pesés puis conditionnés de la même manière. Le taux d'humidité donné dans le tableau est la moyenne des valeurs d'humidité de trois disques, les trois autres étant destinés au test ECT. Le papier de la série 5 a été plongé dans une bouteille contenant un litre d'huile pendant une semaine (masse du papier de l'ordre de 85 mg). Cette étude a pour but d'obtenir un papier et une huile avec la même humidité relative. Si l'on calcule le temps de diffusion de l'eau dans le papier imprégné d'huile, avec une demi-épaisseur de

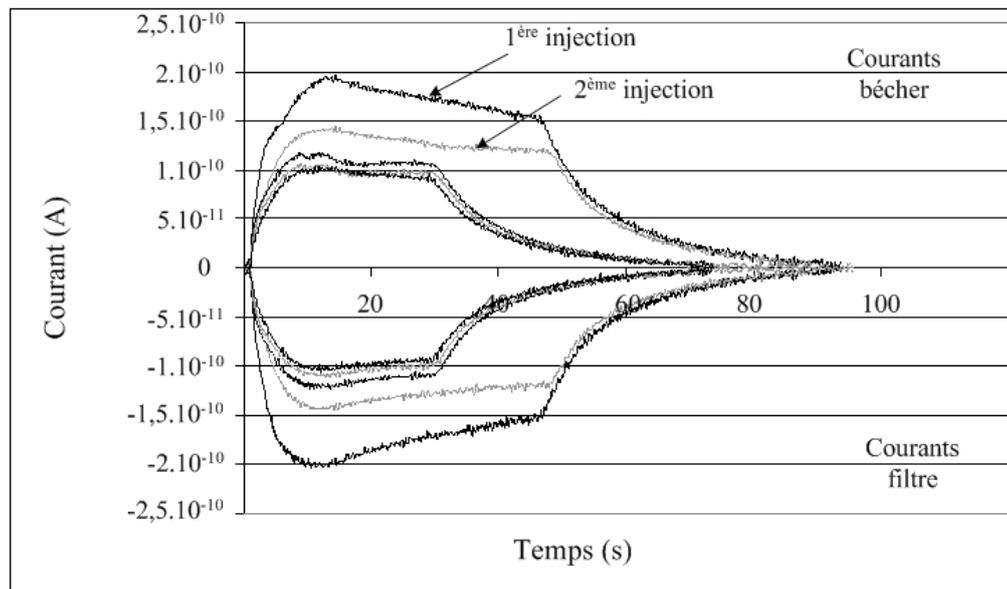


FIG. 5.11 – Courbes de courant d'un papier placé dans un litre d'huile pendant une semaine. Test ECT effectué avec cette même huile.

Paramètre	Formette Norkraft
Grammage (g/cm^2)	73
Porosité	0,69
Epaisseur (μm)	155
Pression (bar)	1,5
Rayon de pore (μm)	2,7
Nombre de pore ($\times 10^6$)	2,1
Sc ($\times 10^{-3}m^2$)	9

TAB. 5.4 – Caractéristiques de la formette Norkraft utilisée pour l'étude de l'influence de l'humidité sur le courant de génération de charge.

75 μm et un papier à 7,4% d'humidité, on trouve un temps de diffusion de 1000 secondes (calcul à partir du nombre de Fourier $Fo=1$ donné dans l'équation 5.3). Ce calcul donne à penser que le temps caractéristique d'homogénéisation du papier est assez faible devant la durée d'imprégnation d'une semaine. Cependant, par précaution, il aurait été préférable d'agiter l'huile constamment pour favoriser les transferts d'humidité, ce qui n'a pas été fait. Le papier est donc à l'équilibre localement mais pas avec tout le volume d'huile.

Les papiers de la série 6 et 7 ont été conditionnés dans des bouteilles fermées contenant une solution saturée en sel de chlorure de potassium (série 6) ou sulfate de potassium (série 7) (le sel est en équilibre avec sa solution saturée). On obtient, dans chaque bouteille, une

humidité relative constante suivant l'équation suivante :

$$HR = A \exp(B/T) \quad (5.4)$$

HR est l'humidité relative exprimée en % (précision $\pm 2\%$), T est la température (K) et A et B sont des constantes (répertoriées dans le Handbook of Chemistry and Physics (Lide 1994)). L'humidité relative à 25°C dans la bouteille de chlorure de potassium est de 84 %, et elle est de 97% dans la bouteille de sulfate de potassium. Le papier est suspendu au dessus de la solution grâce à un fil attaché aux parois extérieures de la bouteille.

L'huile utilisée pour tous les tests ECT provient du même fût. Seule l'huile de la série 5 peut être supposée différente puisqu'elle a été en contact avec un morceau de papier pendant une semaine.

Série	Type de conditionnement	Durée de conditionnement	Humidité papier (%)
1	atmosphère ambiante	24h	7,4
2	flux d'argon (débit = 270 l/h)	15 minutes	6,7
3	étuve 105°C	24h	5,4
4	étuve 105°C + flux d'argon	24h - 15 min	5,2
5	plongé dans bouteille d'huile	1 semaine	7,6
6	atmosphère sur sel de KCl (HR=84%)	6 jours	9,3
7	atmosphère sur sel de K_2SO_4 (HR=97%)	6 jours	9,9

TAB. 5.5 – Mode de conditionnement des papiers et humidité résiduelle après conditionnement.

Influence du test ECT sur l'humidité du papier

Pour chaque série présentée dans le tableau 5.5, trois disques ont été gardés pour les tests ECT. Après conditionnement, ils sont placés le plus rapidement possible (environ 1 min 30) dans le porte-filtre en acier inoxydable, lui même placé dans le dispositif ECT. Après le test ECT (5 injections d'huile) le papier est retiré du porte-filtre, il est pesé et placé dans un flacon Karl Fischer immédiatement operculé.

Les valeurs de l'humidité des papiers après ECT sont données dans le tableau 5.6. Les valeurs de l'humidité avant le test sont rappelées pour comparaison et la masse d'eau échangée pendant le test ECT est calculée. Les valeurs du tableau sont la moyenne des mesures effectuées sur les trois disques.

Les pourcentages sont exprimés par rapport à la masse sèche du papier. Remarquons que les papiers ayant subi le test ECT contiennent de l'huile lorsque leur humidité est dosée par la méthode Karl Fischer. Cependant, la quantité d'eau présente dans l'huile imprégnant le papier est négligeable par rapport à l'eau contenue dans le papier. Une masse d'huile de 20 mg (quantité d'huile moyenne contenue dans un disque de papier de

Série	Humidité papier avant ECT (%)	Humidité papier après ECT (%)	Masse d'eau échangée $\Delta m(\mu g)$
1	7,4	6,4	92
2	6,7	6,9	-14
3	5,4	4,4	83
4	5,2	3,4	175
5	7,6	6,7	87
6	9,3	9,2	13
7	9,9	9,4	47

TAB. 5.6 – Influence des injections d'huile sur la teneur en humidité des papiers.

10 mg), renferme une quantité d'eau de $0,6 \mu g$ (l'humidité de l'huile étant d'environ 30 ppm).

En comparant l'humidité avant et après le test ECT, on se rend compte que dans tous les cas sauf un (série 2) les valeurs sont plus faibles après le test qu'avant. Les injections d'huile ont donc un pouvoir desséchant sur le papier. Il semble que plus le papier de départ est sec, plus la quantité d'eau retirée est grande. Cette constatation n'est pas expliquée pour le moment.

Influence du séchage par courant d'Argon

Pour connaître l'influence du courant d'argon imposé avant le test ECT, il faut comparer les résultats des mesures Karl Fischer avant ECT des séries 1 et 2, et 3 et 4. Le papier laissé à l'état ambiant a une humidité de 7,4%, celui qui a été traversé par un flux d'argon pendant 15 minutes (débit 270 l/h) présente une humidité de 6,7%. Le papier placé à l'étuve 24h, et refroidi dans le dessiccateur pendant 15 minutes présente une humidité de 5,4%. Le papier placé à l'étuve et soumis à 15 minutes de flux d'argon possède une humidité de 5,2 %. Il apparaît donc que le flux d'argon engendre une diminution de l'humidité dans le cas du papier à l'état ambiant. Dans le cas du papier sortant de l'étuve, le flux d'argon évite la reprise d'humidité, et dans le cas étudié, l'humidité a été légèrement réduite.

Influence du séchage à l'étuve

Il faut comparer respectivement la série 1 avec la série 3, puis la série 2 avec la série 4. Le séchage à l'étuve dure 24 heures, à $105^\circ C$. Le porte filtre en inox est mis dans l'étuve 30 minutes avant la fin du séchage. Cela permet de sécher le porte filtre et les joints qu'il contient. Le porte filtre et le papier sont sortis de l'étuve en même temps, dans un pot à siccité hermétiquement fermé. Dans le cas de la série 3, ce pot est mis à refroidir dans un dessiccateur, pendant 30 minutes. Dans le cas de la série 4, le papier est placé dans le pot à siccité le temps de retourner de l'étuve au montage ECT (une minute). Ensuite, le

papier est mis dans le porte filtre le plus rapidement possible, et le porte filtre est branché sur l'arrivée d'argon. Le flux d'argon est imposé 15 minutes, le temps que le porte filtre refroidisse.

Le papier placé à l'étuve reprend de l'humidité pendant sa manipulation avant le test ECT. Les valeurs des taux d'humidité avant ECT sont d'environ 5,3% après séchage à l'étuve, ce qui est élevé. On devrait normalement descendre vers des valeurs de l'ordre de 2%. Avant la première injection d'huile, le porte filtre contenant le papier est manipulé environ une minute et demie, le temps de mettre le collier collecteur de courant, de le brancher sur le montage, d'ajuster la hauteur du béccher de récupération d'huile, de fermer la cage de Faraday, et de lancer les acquisitions et l'injection d'huile. Pour connaître la quantité d'humidité reprise pendant le temps de manipulation, un papier a été placé à l'étuve et a ensuite été pesé dès sa sortie. Le temps d'aller de l'étuve à la balance (elles ne se trouvent pas dans la même salle), le papier est placé dans un pot à siccité fermé. Il est ensuite posé sur le plateau de la balance et sa masse est mesurée régulièrement. La courbe de la figure 5.12 représente la masse du papier en fonction du temps. Au temps $t=0$, le papier est sorti de l'étuve depuis environ une minute, mais il a séjourné dans le pot à siccité.

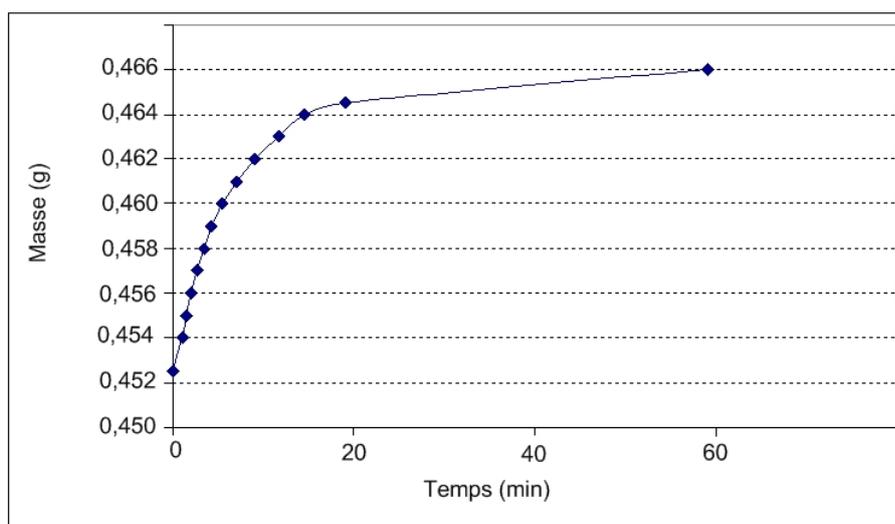


FIG. 5.12 – Papier placé 24h à l'étuve. Variation de la masse en fonction du temps après sortie de l'étuve.

Si l'on considère qu'au bout d'une heure le papier a regagné toute l'humidité qu'il peut absorber, on peut supposer que sa siccité (cf. lexique) est d'environ 93%, ce qui veut dire une humidité de 7%. Cette valeur correspond à celles mesurées au Karl Fischer sur les papiers laissés à l'état ambiant. A partir de la masse finale du papier (466 mg) et de la siccité, on peut alors calculer la masse sèche du papier, qui est de 433 mg. Cela nous permet de calculer la siccité du papier à $t=0$, qui est de 95,8% soit une humidité de 4,2%. Le papier n'est donc pas aussi sec que ce que l'on obtient habituellement avec

un séchage à l'étuve. Il est possible que le papier reprenne de l'humidité dans le pot à siccité dès sa sortie de l'étuve, bien que le pot à siccité soit lui aussi placé dans l'étuve. Dans tous les cas, cette mesure de reprise d'humidité confirme les résultats des analyses Karl Fischer pour la série 3 et 4. Les mesures d'humidité ont permis de se rendre compte qu'aucun papier très sec n'a pu être testé avec le dispositif ECT. le protocole de séchage à l'étuve doit être amélioré pour obtenir des papiers avec un taux d'humidité inférieur à 2%. Un protocole valable serait une imprégnation d'huile après séchage sous vide. En effet, le papier imprégné d'huile ne reprend que très peu d'humidité ambiante. Cette solution est précaunisée pour les expériences futures.

Résultats des tests ECT-kraft

Le tableau 5.7 présente les taux d'humidité des papiers avant le test ECT et les courants de génération mesurés. Aucune tendance ne se dégage à partir de ces résultats. D'après les résultats de la première campagne, on s'attendait à ce que les papiers les plus secs (série 3 et 4) donnent une valeur de courant plus élevée, et les papiers humides (série 6 et 7) donnent des courants faibles. Ceci n'a pas été observé.

Série	Humidité papier avant ECT(%)	Courant ($\times 10^{-11}$ A)	Écart type (%)
1	7,4	-9,9	12
2	6,7	-8,2	10
3	5,4	-7,9	7,5
4	5,2	-8,5	11,5
5	7,6	-10,2	7,8
6	9,3	-7,7	11,8
7	9,9	-8,4	27,9

TAB. 5.7 – Résultats des tests ECT des papiers conditionnés de différentes manières.

La charge totale Q générée au cours des cinq injections d'huile a été tracée en fonction de la variation de masse d'eau des papiers Δm . Le résultat est présenté sur la figure 5.13. Chaque point représente la charge totale générée en fonction de la variation de masse d'eau d'un seul papier (deux ou trois papiers par série ont été utilisés pour tracer cette courbe).

Une certaine tendance apparaît. Il semble exister une valeur palier, qui ne dépend pas de l'humidité transférée, puis la charge générée augmente lorsque la variation de masse d'eau augmente, c'est à dire quand l'huile sèche le papier. Quelques points cependant ne suivent pas la tendance générale.

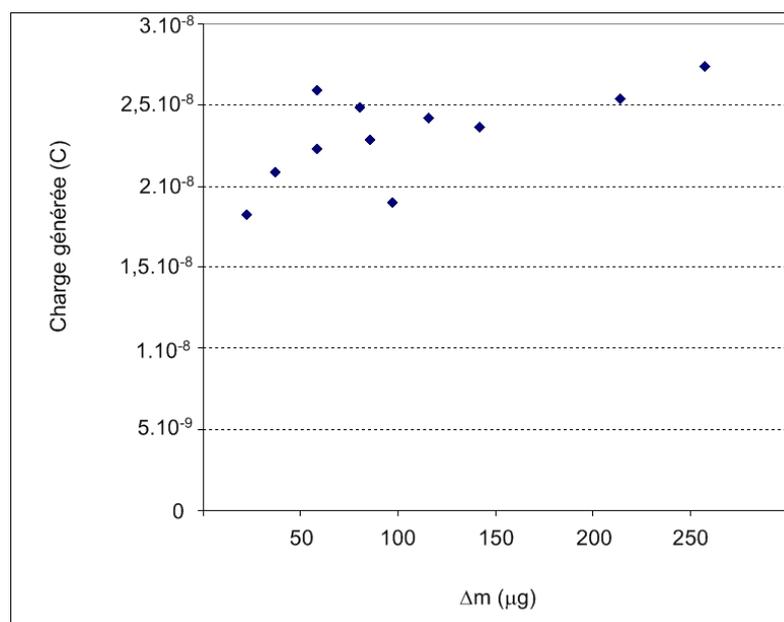


FIG. 5.13 – Relation entre la masse d'eau enlevée au papier par l'huile et la charge totale générée au cours des cinq injections

5.6 Influence du taux d'humidité de l'huile

L'étude de l'influence de l'humidité de l'huile est complexe. L'huile utilisée dans les tests ECT effectués au LEA provient de fûts de 250 litres dans lesquels l'huile est conservée sous lit d'azote. L'huile des fûts neuf a une humidité comprise entre 10 et 20 ppm (la spécification demande une teneur en eau ≤ 30 ppm). Une fois le fût ouvert, celui-ci peut servir pendant plusieurs mois. L'humidité de l'huile d'un fût presque vide a été mesurée à environ 25-30 ppm. Cette valeur est à prendre avec précaution. Les analyses d'humidité de l'huile sont réalisées avec la méthode Karl Fischer, mais la précision de mesure dans les conditions de travail et avec le type d'appareil utilisé est certainement de l'ordre de 10 ppm. Le fait de ne pas avoir une plus grande précision sur la mesure de l'humidité de l'huile a constitué un premier obstacle aux tentatives d'enrichissement de l'huile en eau. La solubilité maximale de l'huile à 20°C étant de l'ordre de 50 ppm, nous avons voulu atteindre ce seuil pour ensuite étudier l'influence d'une huile humide sur les résultats du test ECT.

La première méthode employée pour enrichir l'huile en eau consistait à faire barboter de l'air dans de l'eau chaude et d'amener ensuite ce flux d'air dans l'huile, portée à la même température que l'eau chaude (environ 60°C). Les mesures d'humidité ont montré que l'huile n'avait pas été enrichie en eau. L'autre méthode fut de mettre une petite quantité d'eau (deux gouttes de 30 mg) dans l'huile, et d'agiter pendant 24 heures. L'huile est chauffée à 40°C pendant 8 heures puis on la laisse refroidir. Les micro-gouttes d'eau sont immédiatement attirées par les parois de la bouteille en verre, et il est difficile de

mélanger l'eau à l'huile, même en chauffant. Une certaine quantité d'eau doit cependant se solubiliser dans l'huile, puisque la limite de solubilité de l'huile neuve n'était pas atteinte. Les résultats Karl Fischer de cette huile donnent des valeurs d'humidité d'environ 36 ppm. Le taux d'humidité de l'huile avant expérience est de 20 ppm. A cause de l'incertitude de mesures, nous ne pouvons donc pas conclure quant à une éventuelle augmentation de l'humidité.

De plus, nous avons tenté de sécher l'huile avec des particules de tamis moléculaire. Là encore, l'incertitude sur la mesure du Karl Fischer ne nous a pas permis de conclure si le séchage avait réussi ou non.

Il serait important de connaître l'effet de l'humidité de l'huile sur la génération de charge. Les expériences visant à changer l'humidité de l'huile seront à refaire, après avoir trouvé une méthode de mesure de l'humidité fiable dans cette gamme de valeurs, car les résultats Karl Fischer obtenus n'ont pas été satisfaisants.

5.7 Conclusion

Les différents conditionnements des matériaux visant à changer leur taux d'humidité n'ont pas toujours été très efficaces. En particulier, les protocoles de séchage à l'étuve et d'humidification de l'huile sont à améliorer. Pour les papiers, l'effet du séchage (à l'argon et à l'étuve) sur la génération de charge a été démontré, mais les résultats semblent ne pas être toujours reproductibles. De nouvelles mesures sont à réaliser pour confirmer les tendances observées. Il a été montré que les injections d'huile sèchent le papier. La quantité d'eau retirée du papier par l'huile influence la charge générée. Il pourrait également être pertinent de faire des tests ECT en température pour faciliter les échanges d'humidité entre l'huile et le papier. En conclusion de ces premiers résultats prospectifs, il apparaît nécessaire d'avoir un dispositif ECT dans une enceinte conditionnée en température. Le protocole de conditionnement des papiers et de l'huile serait alors à revoir suivant le nouveau dispositif (nécessité du séchage à l'étuve, du courant d'argon, imprégnation d'huile sous vide...). La méthode de mesure d'humidité (type Karl Fischer) doit faire l'objet d'amélioration. De plus, il serait bien de pouvoir faire les mesures d'humidité en parallèle des tests ECT (appareil sur place) pour pouvoir appréhender plus rapidement les modifications à apporter aux protocoles de conditionnement des papiers. Toutes ces modifications doivent être apportées pour garantir une meilleur reproductibilité entre les différentes campagnes de mesures.

Quatrième partie

Tentative d'interprétation des processus chimiques à l'interface

-

Perspectives de l'étude

Chapitre 1

Scénario probable de la génération de charge à l'interface papier-huile

Il a été vu que lorsque l'on fait circuler une huile minérale paraffinique à la surface de papiers ou de cartons fabriqués à partir de pâte kraft, des charges négatives apparaissent dans le matériau lignocellulosique, et des charges positives dans l'huile. Cette apparition de charges électriques à l'interface existe avec des matériaux neufs, et évolue lorsque les caractéristiques des isolants sont modifiées (acidité de l'huile, humidité du carton...). De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte des réactions physicochimiques ayant lieu à l'interface. On peut citer par exemple le modèle d'adsorption préférentielle (Walmsley 1981) ou le modèle de corrosion (Touchard *et al.* 1996). Ces modèles présentent des réactions « types » sans attribuer de nom aux réactifs chimiques mis en jeu. Il est cependant primordial, dans le but d'obtenir un remède aux phénomènes de génération de charges, de connaître précisément les acteurs chimiques qui en sont responsables. Les différentes expériences effectuées au cours de cette thèse avec le dispositif ECT-kraft et avec la boucle d'essai ont permis d'étudier le phénomène de façon approfondie. Chaque additif testé a contribué à la compréhension des mécanismes de génération de charge, et c'est à la lumière de tous les résultats que les scénari suivants ont été proposés.

1.1 Explication du phénomène de génération de charges électriques

Il est apparu, au vu des résultats, que les fonctions carboxyle du carton jouent un rôle déterminant dans le phénomène d'électrisation par écoulement. Les expériences les plus significatives ont été celles effectuées avec des papiers de linters de coton comparés à des papiers de pâte kraft blanchie ou écrue. En effet, le linters de coton a une tendance à la charge (ECT) très faible par rapport aux papiers kraft. Dans la boucle, le carton à base de linters engendre également une charge accumulée plus faible que le carton Aspa ou Tofte. L'expérience dans laquelle ont été recréés par voie chimique des carboxyles sur la cellulose du linters de coton a donné des charges accumulées élevées par rapport aux linters non

oxydés. L'augmentation de l'accumulation a pu être la conséquence d'une augmentation de la génération, ou d'une diminution des fuites. L'effet sur la fuite n'étant pas connu au moment de la mesure, nous ne pouvons pas conclure sur la cause de l'augmentation de l'accumulation. Cependant, le fait d'avoir accru le nombre de groupements dissociables dans le carton a très certainement augmenté le phénomène de génération.

Une autre expérience révélatrice a été la dérivation des -OH globaux par le phénylisocyanate, dépolarisant la surface par disparition de la quasi-totalité des -OH, ce qui avait engendré une diminution de la charge accumulée. La présence de lignine ne semble pas avoir d'influence sur le phénomène de génération de charge, car la tendance à la charge est similaire pour un papier kraft non blanchi et un papier kraft blanchi. La charge négative portée par les fibres serait donc due très probablement aux groupements carboxylates $RCOO^-$ formés après arrachement du proton des groupements carboxyliques $RCOOH$, protons qui seraient responsables de la charge positive de l'huile. D'autres sites actifs participent peut être au phénomène, mais il n'a pas été possible de les déterminer.

1.1.1 État initial des matériaux diélectriques avant leur mise en contact

Les matériaux cellulosiques

Le carton utilisé dans les transformateurs contient un certain nombre d'ions adsorbés chimiquement dans les fibres. Ces ions, principalement des ions Ca^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , peuvent être dosés grâce à une analyse élémentaire. Le papier fabriqué au laboratoire contient également des ions (sodium et calcium en majorité) car les lavages effectués pour déminéraliser les fibres (lavages à l'EDTA et à l'acide) n'ont pas été suffisamment efficaces. En effet, l'opération de déminéralisation se révèle être difficile et demande à être étudiée en détail (temps de contact avec l'EDTA, pH optimal, nombre de rinçage, pH du lavage acide, concentration de la suspension, temps de contact à pH acide...). Les papiers utilisés au cours de cette thèse ont tous été préparés de la même façon. La déminéralisation des pâtes, présentée au chapitre trois de la partie III, a été partiellement atteinte avec le protocole utilisé. Les résultats de l'analyse élémentaire de deux papiers fabriqués avec de la pâte Norkraft lavée (NK06A et NK06B) et un papier fabriqué avec de la pâte Norkraft non lavée (NK06) sont présentés dans le tableau 1.1.

La formette NK06 contient beaucoup de calcium, du magnésium et du fer. Après lavage à l'EDTA, le taux de calcium a diminué. Par contre, le taux de sodium a beaucoup augmenté. Ceci est dû à la forme d'EDTA employée (sel disodique). Plusieurs modifications doivent être apportées au protocole de lavage. Tout d'abord, nous avons remarqué que le taux de cations reste élevé, malgré le lavage à l'EDTA. La complexation n'a pas été optimale. Le pH imposé n'a peut être pas été assez basique pour assurer une bonne complexation. Il est également possible que certains complexes EDTA-cation se soient dissociés lors du lavage à l'eau desionisée (pH plus acide) suivant le traitement à l'EDTA. Des ions ont pu être relargués dans la pâte.

La constante de dissociation K_d des complexes EDTA-cation dépend du pH. La constante

	NK06B	NK06	NK06A
Ca	182	850	153
Cu	3	8	3
Mg	8	66	11
Fe	11	21	26
Al	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Na	500	42	583

TAB. 1.1 – Influence du lavage (Eau + EDTA + Acide) sur le taux de cations contenus dans les papiers. La formette NK06 a été fabriquée à partir de pâte non lavée, les deux autres ont été fabriquées à partir de pâte lavée.

apparente s'exprime par $K'_d = K_d \times f(pH)$ avec, en notant $[H^+] = 10^{-pH}$:

$$f(pH) = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} \quad (1.1)$$

Les constantes de complexation entre différents cations et l'EDTA sont données dans le tableau 3.1 du chapitre 3 de la partie III. En calculant la constante apparente pour différents pH, on se rend compte que la dissociation des complexes doit certainement avoir lieu lors du rinçage des fibres à l'eau désionisée ($pH \approx 6,5$). Dans le tableau 1.2 sont données les constantes apparentes de dissociation en fonction du pH, pour le calcium, le cuivre et le fer.

	Ca^{2+} $K_d = 10^{-10,7}$	Cu^{2+} $K_d = 10^{-18,8}$	Fe^{2+} $K_d = 10^{-14,3}$
K'_d à pH=10	$10^{-10,2}$	$10^{-18,3}$	$10^{-13,8}$
K'_d à pH= 7	$10^{-7,3}$	$10^{-15,4}$	$10^{-10,9}$
K'_d à pH= 4	$10^{-2,2}$	$10^{-10,3}$	$10^{-5,8}$

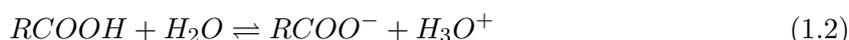
TAB. 1.2 – Constantes apparentes de dissociation des complexes formés entre les cations de la pâte et l'EDTA. Influence du pH.

Pour éviter cette réprécipitation de cations après le traitement à l'EDTA, il aurait fallu faire un lavage à la soude, et non à l'eau désionisée. La majorité des ions contenus dans la pâte en fin de lavage à la soude aurait donc été des ions sodium. Un lavage acide performant aurait ensuite permis de remplacer les ions Na^+ par des ions H^+ . Nous pouvons remarquer que le lavage acide effectué sur la pâte NK06 n'a pas été efficace car il reste beaucoup de sodium (temps trop court, suspension pas assez diluée, température mal choisie...). Cependant, une déminéralisation totale des fibres est une opération difficile à effectuer.

Les travaux de Lapierre *et al.* (1997) présentent différents traitements acides appliqués à des pâtes kraft en vue d'enlever les cations métalliques. Selon ces auteurs, la méthode la

plus efficace pour abaisser le taux de cations métalliques est un lavage à l'acide sulfurique à pH 1,5 pendant 5h à 95°C. Mais ces conditions engendrent une perte significative des propriétés mécaniques des fibres.

Les cations sont adsorbés sur les groupements carboxyliques des hémicelluloses (dont les pKa sont compris entre 3 et 4 dans l'eau à 25°C), et sur ceux de la lignine (pKa = 5-6 dans l'eau à 25°C). Les groupements carboxyliques provenant des hémicelluloses sont majoritaires. Les acides carboxyliques sont en équilibre de dissociation suivant :



Cet équilibre de dissociation existe, même lorsque le papier n'est pas encore en contact avec un liquide. Cet équilibre dépend certainement de l'humidité du papier, qui détermine le pH à la surface.

La surface du papier ou du carton peut être schématisée comme sur la figure 1.1. Seuls les cations les plus nombreux dans les pâtes ont été représentés (calcium et sodium). On aurait pu également représenter des ions cuivre, fer, aluminium, complexés avec les groupements carboxyliques. D'après la littérature, nous avons vu que les ions bivalents comme celui du calcium (ou du cuivre) forment des complexes avec un seul groupement carboxylique. La charge positive restante doit donc être compensée par un contre-ion provenant de l'eau avant séchage, comme par exemple les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- ou hydroxyde OH^- .

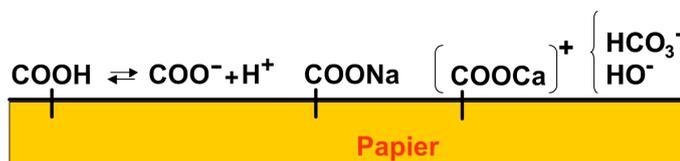


FIG. 1.1 – État de la surface du papier avant contact avec l'huile.

L'huile

L'huile neuve contient une certaine quantité d'acides organiques qui peut être calculée à partir de l'indice de neutralisation. Elle contient également des impuretés sous forme de paires d'ions que l'on notera A^+B^- . L'attraction entre ces deux ions dépend de la constante diélectrique du milieu. L'équilibre de dissociation ionique s'écrit de la manière suivante :



avec K_d la constante de dissociation :

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[A^+B^-]} \quad (1.4)$$

La dissociation est d'autant plus grande que la constante diélectrique est grande. Dans le cas des huiles minérales, la constante diélectrique est faible (2,2). Par comparaison, celle de l'eau est de 80. L'huile est donc un solvant peu dissociant. En général, dans le cas des solvants de constante diélectrique inférieure à 10, les ions restent en majeure partie associés. La concentration des ions devient négligeable par rapport à celle des molécules (Charlot 1974). La faible quantité d'eau dans l'huile est certainement organisée sous forme de clusters autour de ces impuretés.

1.1.2 Génération de charges électriques pendant l'écoulement d'huile

Cas de la boucle d'essai

La figure 1.2 rappelle la forme des courbes de courants enregistrés sur la boucle d'essai. Le courant d'écoulement est mesuré grâce à un pico-ampèremètre relié au ballon de relaxation placé en aval de la veine en carton.

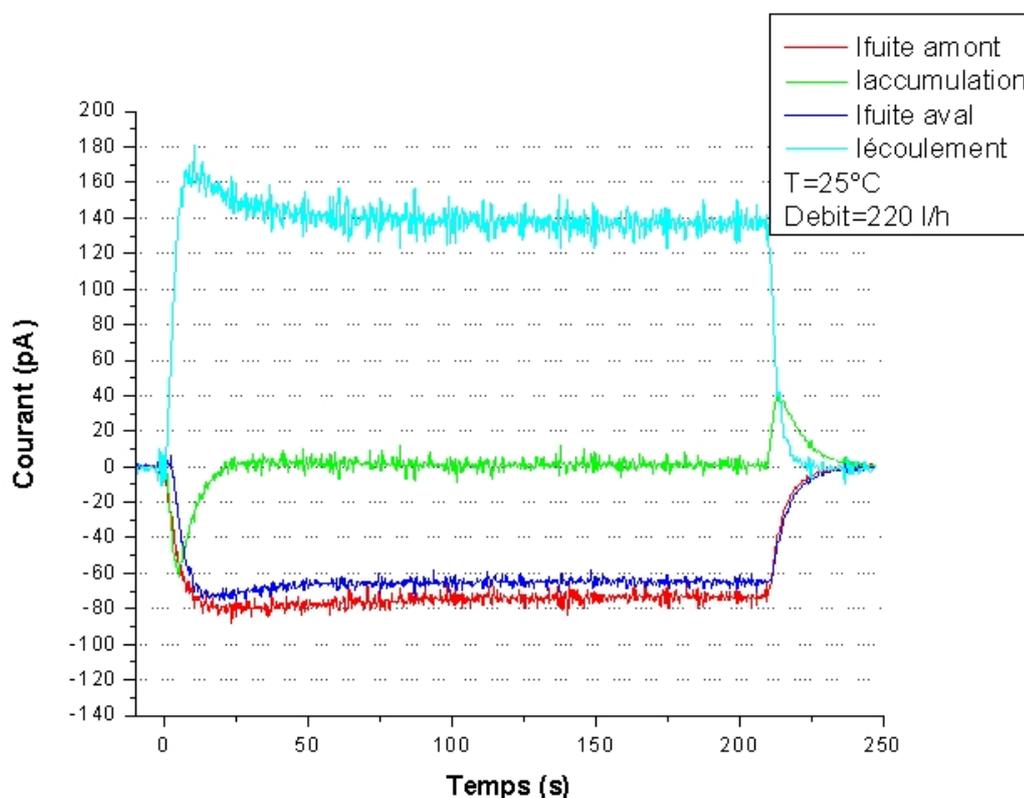


FIG. 1.2 – Courants mesurés sur la boucle d'essai.

Lorsque l'huile est en contact avec le carton, la double couche électrique statique se met en place. Des charges négatives apparaissent dans le matériau cellulosique, des charges positives dans l'huile. Pendant le temps de repos après remplissage de la boucle, un équilibre s'établit entre l'huile et le carton.

Lorsque l'huile est mise en mouvement, la double couche existante est balayée. Cela correspond au pic de courant d'accumulation. Ensuite, un nouvel équilibre va se remettre en place (double couche en régime dynamique). De nouvelles charges négatives et positives sont créées. L'accumulation de charges négatives à la surface du carton crée un potentiel négatif de surface élevé. Les courants de fuite (charges négatives collectées sur les brides inox en amont et aval de la veine en carton) sont dus à une migration d'électrons ou d'ions négatifs. Cette migration de porteurs de charge existe à l'interface carton-huile ou dans la masse du carton, et se prolonge à travers le volume d'huile séparant la veine de carton de la bride. La migration n'est pas influencée par les phénomènes de convection dus à l'écoulement d'huile (la vitesse est quasiment nulle près des parois de la veine et des brides). Dans l'éventualité où les porteurs de charge sont des ions, ces derniers ne sont pas les carboxylates ($RCOO^-$) du carton, car ceux-ci sont fixés sur les fibres. Ces ions sont certainement formés lors de la neutralisation des carboxylates par des molécules capables de céder un proton. Une hypothèse de mécanisme sera donnée au paragraphe 1.1.3.

Bien que le processus de fuite de charge ne soit pas encore bien compris, on peut dire qu'une partie des charges négatives du carton se déchargent en amont et en aval de la boucle, l'autre partie restant accumulée dans le carton. Lorsque la courbe du courant d'accumulation devient nulle, il y a un équilibre entre la génération et la fuite de charge. La quantité de charges négatives accumulées sur le carton reste constante. La quantité de charges négatives générées est égale à la quantité de charges négatives qui fuient vers la masse, elle même égale en valeur absolue à la quantité de charges positives emportées par l'huile responsable du courant d'écoulement. A tout moment, l'amplitude du courant d'écoulement est égale à la somme des amplitudes des courants de fuite et du courant d'accumulation.

Cas de l'ECT

Les tests ECT ont été réalisés sur des papiers non imprégnés et imprégnés d'huile. Dans le premier cas, le papier n'a pas vu d'huile avant la première injection. La double couche se forme dès que les deux matériaux entrent en contact. Le courant d'écoulement est proportionnel à la vitesse et à la densité de charge à la paroi. La vitesse de l'huile est constante et identique pour toutes les injections. Par contre, dans le cas où le papier a été en contact avec l'huile, la densité de charge à la paroi est plus importante que dans le cas où la double couche n'existe pas encore. Cela peut expliquer le fait que l'amplitude des courants ECT mesurés sur une référence de papier imprégné est plus grande que celle mesurée sur une référence de papier non imprégné.

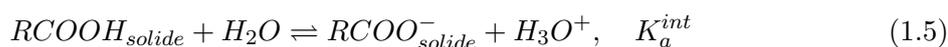
Dissociation des fonctions acides carboxyliques

La double couche formée à l'interface huile-carton est due en grande partie à la dissociation des groupements carboxyliques. On peut considérer le système huile-carton comme un système chimique diphasique. Sa complexité réside dans le fait que le liquide est non aqueux. Les valeurs des pKa données dans l'eau à 25°C ne sont donc plus valables. En ce qui concerne les mesures d'acidité disponibles dans la littérature, les milieux aqueux sont les plus étudiés, viennent ensuite les alcools, puis les solvants aprotiques dipolaires et seulement très peu de travaux concernent les solvants non polaires. Les premières études présentant des échelles d'acidité pour des paires d'ions en solvant peu polaires sont celles de Conant et Wheland (1932) pour l'éther diéthylique ($\epsilon = 4,2$), et ceux de McEwen (1936) pour le benzène ($\epsilon = 2,27$). Ces travaux ont depuis été complétés par des études dans d'autres solvants peu polaires (mesures dans l'heptane ($\epsilon = 1,92$) par Leito *et al.* (1997)). Dans tous les cas, le solvant étudié est le plus pur possible (il doit contenir le moins d'impuretés acides et basiques possible) et le plus sec possible. Les valeurs des constantes d'acidité dans les milieux apolaires sont différentes des valeurs obtenues dans l'eau, mais l'ordre de placement sur les échelles de pKa est respecté (si un acide A1 est plus fort qu'un acide A2 dans l'eau, il le sera aussi dans un autre solvant).

La difficulté avec le système huile minérale-carton est qu'il n'est pas « pur ». L'huile contient un grand nombre d'impuretés et une certaine quantité d'eau. Il est donc difficile de savoir dans quelle proportion les impuretés et les molécules d'eau ont un rôle dans la dissociation des fonctions acides du solide.

Une autre difficulté réside dans le fait que les fonctions acides de notre système (acides carboxyliques) ne sont pas en solution mais en phase hétérogène sur les fibres cellulosiques du carton. Une réaction acido-basique en solution homogène entre un acide AH et une base B est définie par sa constante de réaction, ou constante d'acidité, K_a . Dans le cas où les molécules d'acide AH ne sont plus en solution, mais sont fixées à la surface d'un solide en contact avec la solution contenant B, la constante de réaction est modifiée. Cette constante doit prendre en compte les interactions électrostatiques existant à l'interface solide-liquide. Le modèle que nous allons utiliser pour décrire les réactions ayant lieu à l'interface est le modèle de la double couche proposé par Stumm *et al.* (1970).

La réaction de dissociation d'un acide carboxylique fixé à la surface d'un solide, lorsque le **solvant** est **aqueux**, s'écrit :



avec la constante intrinsèque K_a^{int} définie par :

$$K_a^{int} = \frac{\{RCOO^-_{solide}\} \{H_3O^+_s\}}{\{RCOOH_{solide}\}} \quad (1.6)$$

$$= \frac{[RCOO^-_{solide}] [H_3O^+] e^{-\Psi F/RT}}{[RCOOH_{solide}]} \quad (1.7)$$

où R est la constante des gaz parfait ($8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), F est la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), T la température absolue (K), Ψ est le potentiel à la surface (V). H_s^+ représente un proton relâché à la surface mais pas encore transporté dans le volume de la solution. $[\]$ représente des concentrations, $\{ \}$ représente des activités. Le terme $e^{-\Psi F/RT}$ est associé au coefficient d'activité de l'ion H^+ . On rappelle que le coefficient d'activité γ_A d'une espèce A en solution, de concentration C_A et d'activité a_A s'écrit :

$$\gamma_A = \frac{a_A}{C_A} \quad (1.8)$$

Dans le cas où le **solvant** est **non aqueux**, la constante s'écrit :

$$K_a^{int} = \frac{\{RCOO^-_{solide}\} \{H_3O^+_s\}}{\{RCOOH_{solide}\} \{H_2O\}} \quad (1.9)$$

$$= \frac{[RCOO^-_{solide}] [H_3O^+] e^{-\Psi F/RT}}{[RCOOH_{solide}] [H_2O] \gamma_{H_2O}} \quad (1.10)$$

Avec γ_{H_2O} le coefficient d'activité de l'eau.

La concentration en groupes carboxyliques totaux pouvant être ionisés $[RCOOH_{solide}]$ ne tient pas compte des groupes ayant des espèces ioniques adsorbées, comme le calcium, le sodium, le magnésium, etc. On considère que les groupements acides déjà engagés dans un complexe avec un cation ne participent pas à l'équilibre de dissociation. Le taux d'ionisation des carboxyles peut varier en fonction de l'activité de l'eau présente en tant que réactif. Les clusters d'eau ou les impuretés peuvent être transportés de l'huile vers la surface du carton sous l'effet d'un gradient à l'interface carton-huile existant à cause du balayage constant de la double couche. Les protons des carboxyle sont labiles et peuvent être facilement emportés par l'huile, lors d'interactions avec les impuretés ionisables (cf. figure 1.4), ou avec des clusters d'eau.

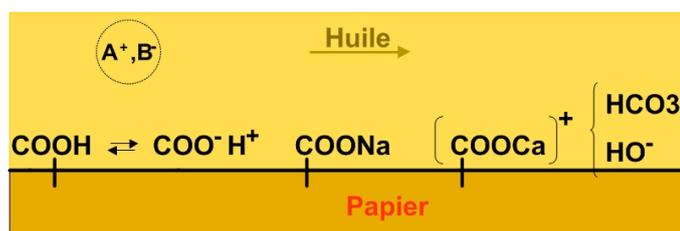


FIG. 1.3 – État de la surface du papier pendant le contact avec l'huile.

Sur la figure 1.4, l'impureté A^+, B^- ne se dissocie pas, elle reste sous forme de paire d'ions, et interagit avec le proton pour former un triplet. L'huile gagne une charge positive, le carton se retrouve avec une charge négative. Ce mécanisme peut expliquer le phénomène de « génération de charge ». Il est possible que dans certains cas, la paire d'ion A^+, B^- se dissocie. Le proton s'échange alors avec l'ion A^+ .

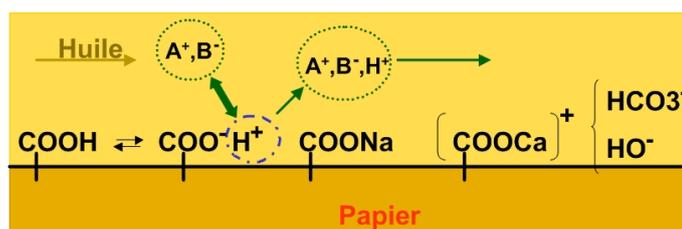
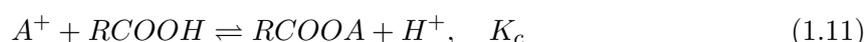


FIG. 1.4 – Interaction entre les impuretés de l’huile et les protons des groupements carboxyliques.



avec K_c la constante de complexation de surface :

$$K_c = \frac{[RCOOA]H^+e^{-\Psi F/RT}}{[RCOOH][A^+]\gamma_{A^+}} \quad (1.12)$$

Il aurait été intéressant de pouvoir doser les groupements carboxyliques des fibres accessibles dans l’huile. Pour ce faire, il faudrait élaborer, dans le milieu huile-carton, un dosage des acides par une base forte dont la concentration pourrait être suivie au cours du temps (spectrophotométrie ou autre méthode à définir).

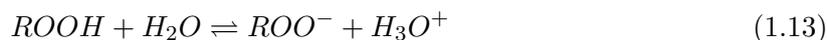
Il a été vu que les injections d’huile des tests ECT enlèvent une partie de l’humidité du papier. Le changement de la quantité d’eau à la surface entraîne une variation du taux d’ionisation des groupements carboxyliques.

Nous allons détailler deux mécanismes de génération de charge :

- la génération de charge par changement de la quantité d’eau ;
- la génération de charge par déplacement du taux d’ionisation.

Mécanisme de génération de charge par changement de la quantité d’eau

Nous avons vu que les groupements acides carboxyliques des fibres sont en équilibre de dissociation suivant l’équation 1.13 :



Le nombre total de sites carboxyliques est fixé et dépend de la nature de la pâte considérée. Si la quantité d’eau augmente (dilution), l’équilibre de la réaction 1.13 va être déplacé vers la droite (principe de modération de Le Châtelier). Il y aura donc une augmentation de la dissociation de l’acide. Si la quantité d’eau à l’interface diminue, il y aura une diminution de la dissociation des groupements carboxyliques. Ceci peut expliquer

la diminution de l'amplitude du courant entre les différentes injections, mais aussi les profils décroissants des courbes de courants mesurées lors des tests ECT effectués sur les papiers. Des profils croissants ont été observés sur les courbes ECT de papiers secs (après séchage à l'étuve ou à l'argon). Il est possible que dans ce cas, la surface du papier s'enrichisse en eau au cours de l'injection d'huile, entraînant la dissociation de groupements carboxyliques et donc l'augmentation du courant. Les transferts d'eau à l'interface auront d'autant plus d'importance que la surface sera à pH acide.

Mécanisme de génération de charge par déplacement du taux d'ionisation

On suppose que les sites carboxyliques sont occupés par des ions X^+ et H^+ . Si, par suite d'un mouvement ionique, le ratio $[H^+]/[X^+]$ change, le taux d'ionisation local change. Cela peut arriver, par exemple, lors d'une déprotonation des sites carboxyliques, impliquant un changement du pH local. Lorsque l'huile est en contact avec la surface des fibres, la double couche électrique est composée d'ions H^+ en équilibre de dissociation avec les carboxyles de surface. Les ions X^+ ne se dissocient pas a priori. Pendant l'écoulement d'huile, la double couche est balayée, et les H^+ continuellement extraits. La surface acquiert donc une charge négative, et l'huile une charge positive. Cette extraction des H^+ déplace l'équilibre local et favorise l'ionisation des carboxyles (production de H^+ pour compenser ceux qui ont été balayés).

1.1.3 Explication du phénomène d'accumulation et de fuite de charges électriques

Dans la boucle, lorsque l'on est en régime stationnaire, l'arrachement des protons en surface est constant au cours de l'écoulement. Les charges négatives qui participent aux courants de fuites sont égales en nombre aux protons participant au courant d'écoulement. Si les charges positives sont relaxées vers la terre, c'est qu'elles réagissent avec le matériau de la conduite ou du ballon collecteur. Le courant d'écoulement est positif, ce qui veut dire que des électrons se dirigent de la masse vers les parois de la conduites. Une réaction d'oxydo-réduction a certainement lieu entre les protons contenus dans l'huile et les électrons des surfaces métalliques :



Il y a donc très probablement génération d'hydrogène. Ce taux de production d'hydrogène est extrêmement faible, les courants mesurés étant très faibles. Par exemple, pour un courant d'écoulement de 9.10^{-11} A engendré par un débit d'huile de 132 l/h, on obtient une production d'hydrogène de $4,3.10^{-11} mol.L^{-1}.h^{-1}$.

Les sites négatifs (carboxylates) se recombinaient avec des protons par saut de proton de proche en proche. Les protons peuvent venir des molécules d'eau (hydrogène engagé dans des liaisons hydrogène), ou de sites carboxyliques voisins. Nous avons vu que les courants

de fuite peuvent être dus à une migration d'électrons ou d'ions négatifs provenant de la surface du carton. Dans le cas où ce sont des ions négatifs, ceux-ci sont engendrés lorsque les charges négatives du carton se recombinaient avec un proton. Il n'est pas possible que le courant de fuite mesure directement des groupes COO^- car ces fonctions sont fixées sur le carton et un volume d'huile sépare la veine de carton des brides amont et aval. Les charges négatives que l'on mesure sont transportées par migration, au niveau de l'interface huile-carton, puis huile-bride. Ce phénomène n'est pas perturbé par la convection des charges positives dans l'huile.

On peut supposer que des ions hydroxydes (OH^-) se forment lorsque des protons sont arrachés à des molécules d'eau pour combler des sites COO^- . Ces ions OH^- migrent à l'interface vers les brides amonts et aval, siège de la réaction d'oxydation suivante :



Les électrons formés peuvent donc expliquer la mesure de courants de fuite négatifs. Cette réaction consomme deux molécules d'eau et en produit une. Vu les amplitudes des courants de génération et de fuites, la variation globale de la quantité d'eau ne peut pas être détectée. Cette explication reste une hypothèse, qui est difficilement validable.

L'accumulation de charge se produit durant le régime transitoire, avant que la génération ne s'équilibre avec les fuites. Le déficit de charge positive dû au balayage de celles-ci lors de la mise en route de la pompe engendre un excès de charges négatives à la surface du carton. Pour compenser l'arrachement des charges positives, de nouveaux sites carboxyliques sont dissociés. En effet, d'après le principe de modération de Le Chatelier, si l'on diminue la concentration en H^+ , la réaction va être déplacée vers la création de H^+ . Ceci provoque donc également une augmentation des sites négatifs. Simultanément, la fuite des charges négatives augmente, diminuant le nombre de charge accumulée. Le nombre de charges négatives dans le carton finit par être constant, le nombre de sites dissociés correspondant au nombre de charges positives du courant d'écoulement et au nombre de charges négatives des courants de fuite.

1.2 Action des additifs sur le phénomène d'électrisation par écoulement

Les effets des différents additifs sur le phénomène de génération et d'accumulation de charges ont été présentés dans la troisième partie de ces travaux. Dans le cas du dispositif ECT-kraft, les additifs ont été ajoutés soit dans les papiers (voie aqueuse ou imprégnation d'huile) soit dans l'huile. Dans le cas de la boucle, les additifs ont été ajoutés dans l'huile. Les tableaux 1.3 et 1.4 présentent un récapitulatif des résultats obtenus avec les deux dispositifs de mesure du LEA. Ce chapitre propose des explications hypothétiques quant au mode d'action des différents additifs. Les plus caractéristiques seront passés en revue

(acétate de cuivre, bleu de méthylène, naphthénate de cuivre, additifs acides et basiques et surfactants).

Additif	Effet sur la génération	Effet sur l'accumulation	Remarques
Acétate de cuivre	diminution	diminution	intensité des effets observés variables
Naphténate de cuivre	légère augmentation	augmentation	à reproduire pour valider les tendances
BTA	diminution	non mesuré	à reproduire avec la veine parallèle

TAB. 1.3 – Effet des additifs ajoutés dans la boucle d'essai. Les deux premiers ont été ajoutés dans la boucle munie de la veine parallèle, le troisième a été ajouté dans la boucle munie de la veine cible.

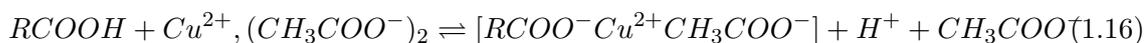
Additif	Effet sur la génération	Remarques
Acétate de cuivre	diminution	observée majoritairement / augmentation si sursaturation des fibres en cuivre
Naphténate de cuivre	tendance indéterminée	étude à reproduire
Bleu de méthylène	diminution	importance des rinçages pour éviter la sursaturation
Additifs acides	diminution	influence de la concentration
Additifs basiques	diminution	influence de la concentration
Triton X100	changement de signe forte augmentation	cinétique rapide, influence de la concentration à étudier
BTA	forte diminution	changements de signe occasionnels

TAB. 1.4 – Effet des additifs sur la génération de charge mesurée avec le dispositif ECT-kraft.

1.2.1 Additifs ajoutés dans lors de la fabrication du papier des tests ECT-kraft

Action de l'acétate de cuivre

Lorsque l'acétate de cuivre est ajouté en excès dans la suspension fibreuse, les paires d'ions du sel se dissocient dans l'eau et les ions cuivriques (Cu^{2+}) réagissent sur une partie des groupements carboxyliques des fibres. Ce sont des réactions de complexation :



Le traitement à l'acétate de cuivre diminue le nombre de groupements carboxyliques protonés (et donc facilement ionisables) puisque les protons sont remplacés par les ions cuivriques. Lors de l'écoulement d'huile à la surface des fibres, le nombre de protons labiles balayés est donc plus faible que lorsqu'il n'y a pas eu de traitement.

Le cuivre(II) peut également se fixer par complexation sur les groupements -OH de la cellulose, et il peut se former plusieurs couches de cuivre adsorbé. C'est certainement ce qu'il se passe lorsque le cuivre(II) se fixe sur les linters de coton, ces derniers contenant très peu de fonctions carboxyle. De même, il a été montré dans le chapitre trois de la partie III que dans certains cas, le taux de cuivre(II) ajouté dans le papier est supérieur au taux de groupements carboxyle présents. Cela prouve également que le cuivre se fixe sur d'autres groupements que les carboxyles. Cette sursaturation des fibres en cuivre est apparue comme un facteur aggravant de la génération de charge. Il sera nécessaire d'étudier plus en détail l'imprégnation des fibres par les ions Cu^{2+} , pour parvenir à adsorber le cuivre uniquement sur les groupements carboxyle. Les lavages effectués après recationisation devront être plus nombreux et plus longs, et les quantités introduites de sel de cuivre calculée si possible à partir d'une stœchiométrie de fixation à la surface du carton.

Lors du traitement recationisant, il est également possible que les ions acétate restants réagissent avec les ions calcium de la surface, et que les protons réagissent avec les contre ions initiaux des calcium (OH^- et HCO_3^-). Cependant, la constante d'acidité des ions carboxylates étant voisine de celle des acétates, ces derniers ne réagissent probablement pas avec les acides carboxyliques et les protons libérés de la surface.

Traitement au bleu de méthylène

L'effet du bleu de méthylène (RN^+ , Cl^-) est assez similaire à celui de l'acétate de cuivre, à la différence près que l'ion RN^+ est monochargé et ne laisse pas une charge positive apparente qui doit être contrebalancée par une charge ionique négative (acétate, OH^- , HCO_3^-). Le cation bleu de méthylène est un complexant très puissant des sites carboxyliques des hémicelluloses et de la lignine. Il est utilisé pour la méthode de dosage des groupements carboxyliques. Cependant, il est apparu que certains groupements carboxyle engagés dans un complexe (de calcium, de cuivre, de sodium...) n'étaient pas dosés par le bleu de méthylène. Il est donc primordial d'avoir une pâte complètement déminéralisée (exempte de tout cation autre que H^+) pour doser de façon précise les groupements carboxyle.

Comme dans le cas de l'acétate de cuivre, un risque de saturation de la pâte par le bleu de méthylène est probable lorsque les lavages ne sont pas assez nombreux. Le bleu de méthylène est difficile à éliminer, et les rinçages effectués après traitements n'ont peut être pas permis d'enlever tous les cations non fixés sur les fibres.

Le schéma de la surface du papier après traitement au bleu de méthylène est donné sur la figure 1.5. La molécule de bleu de méthylène présente sa partie apolaire vers l'huile alors que sa tête polaire est adsorbée en surface.

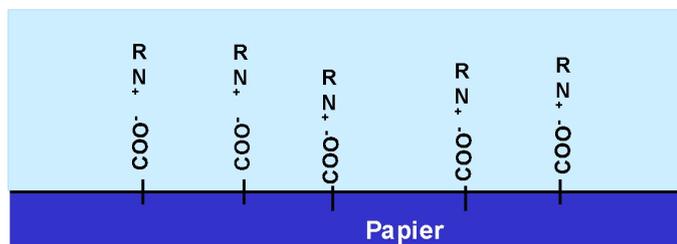


FIG. 1.5 – Complexation du bleu de méthylène sur les groupements carboxyliques en milieu aqueux.

Le cation bleu de méthylène a pris la place du proton des groupements carboxyle, l'empêchant de participer au courant d'écoulement. Les papiers traités au bleu de méthylène n'ont jamais donné un courant nul ou quasi nul. Ils ont en général présenté une diminution de courant assez importante par rapport aux autres additifs. Le courant résiduel après traitement peut être dû à la présence de sites non complexés, sources de proton, ou bien à la présence de bleu de méthylène non adsorbé restant à la surface des fibres suite à des rinçages insuffisants.

1.2.2 Additifs ajoutés dans le papier des tests ECT-kraft par imprégnation d'huile additivée

Traitement à l'acétate et au naphtéate de cuivre

L'action de l'acétate de cuivre et du naphtéate de cuivre à la surface des fibres est différente de part la nature des additifs. Comme l'a montré l'analyse de surface par la méthode TOF-SIMS, le cuivre n'est pas adsorbé de la même façon sur les fibres. Avec le naphtéate de cuivre, le cuivre semble réparti de façon ponctuelle (amas plus clairs) alors que dans le l'acétate de cuivre, il recouvre entièrement les fibres. Les analyses élémentaires réalisées sur des papiers ayant été imprégnés d'huile contenant de l'acétate de cuivre ou du naphtéate de cuivre montrent également que le cuivre se retrouve en plus grande quantité dans le papier traité par l'acétate de cuivre.

L'acétate de cuivre a permis de diminuer le courant de génération (à quelques exceptions près dont nous n'expliquerons pas la cause). La tendance observée pour le naphtéate n'est pas si claire, car les résultats obtenus ont été contradictoires (une diminution de courant et une augmentation de courant). Cet additif a été moins étudié que l'acétate. Il sera utile de compléter l'étude par des tests ECT-kraft supplémentaires pour valider l'effet du naphtéate de cuivre.

Le naphtéate est soluble dans l'huile. L'huile étant un solvant peu dissociant, le naphtéate de cuivre reste sous forme de paire d'ions. Son affinité pour les fibres est

faible. L'acétate de cuivre n'est pas soluble dans l'huile. Il peut se dissocier grâce à la petite quantité d'eau qui se trouve dans l'huile. L'acétate de cuivre étant très polaire, il va être attiré par la surface des fibres, porteuses de groupements polaires. C'est certainement grâce à la présence d'eau dans l'huile que les molécules de cet additif sont transportées vers la surface du papier. Le cuivre se complexe ensuite sur les groupements carboxyliques, libérant un ion H^+ neutralisé par un ion acétate. Le bilan de l'action de l'additif est donc une complexation des groupements carboxyliques par des ions cuivriques, et un enrichissement en acide acétique dans l'huile. Lorsque l'huile est injectée à travers le papier, elle va balayer la double couche préalablement établie. Les ions cuivriques restent fixés sur les carboxylates, par contre les protons des sites ionisés non complexés participent au courant de génération. Cela peut expliquer que le courant est moins élevé lorsque le papier contient du cuivre.

Traitement au bleu de méthylène

Comme dans le cas de l'acétate de cuivre, le bleu de méthylène agit sur le papier, certainement grâce aux molécules d'eau de l'huile et du papier. La diminution du courant est plus importante avec le bleu de méthylène qu'avec l'acétate de cuivre. Les cations bleu de méthylène se fixent certainement mieux que les cations Cu^{2+} sur les groupements carboxyle.

1.2.3 Additifs ajoutés dans l'huile de la boucle d'essai

L'acétate et le naphthénate de cuivre ont été étudiés dans la boucle d'essai équipée de la veine « parallèle ». Le BTA a été étudié avec la veine « cible ».

L'effet de l'acétate de cuivre dans la boucle d'essai s'est traduit par une diminution de la charge générée, et une diminution de la charge accumulée. L'effet du naphthénate de cuivre est différent. La charge générée semble augmenter, et la charge accumulée ne varie pas beaucoup. Le naphthénate de cuivre doit être de nouveau étudié pour valider cette tendance. En effet, les essais effectués avec cet additif ont été moins nombreux qu'avec l'acétate de cuivre. Le BTA a engendré une diminution du courant de génération. Il est apparu que le BTA doit être laissé un certain temps en contact avec les matériaux pour avoir un effet important sur la diminution du courant de génération.

L'étude des additifs avec la boucle d'essai, et plus particulièrement la mesure des courants de fuite, permet d'avoir des renseignements sur les modifications de conductivité de surface du carton engendrées par les additifs. Connaître les effets des additifs à la fois sur la génération de charge et sur l'accumulation de charge est primordial pour la recherche d'un remède aux phénomènes d'électrisation par écoulement.

1.2.4 Additifs introduits dans l'huile du test ECT-kraft

Les additifs décrits dans ce chapitre n'ont été testés qu'avec le dispositif ECT. Le papier provient de formettes Norkraft ne contenant pas d'additif.

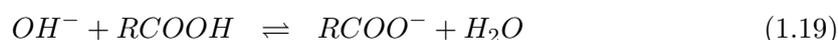
Les additifs acides

Les additifs acides les plus représentatifs employés lors des test ECT sont l'acide butyrique et l'acide benzoïque. Ces deux acides, ajoutés en concentration non négligeable dans l'huile (indice de neutralisation multiplié par quatre), ont engendré une diminution de l'ECT. Une augmentation de l'acidité de l'huile va se traduire par une augmentation de l'acidité en surface du papier. Si la concentration en H^+ augmente à l'interface, l'équilibre de dissociation des acides carboxyliques est déplacé dans le sens inverse de la production de protons. Le taux de dissociation des carboxyles est donc plus élevé dans le cas de l'huile non additivée que dans le cas de l'huile acide. Le courant de génération étant lié à la dissociation de ces fonctions, il n'est pas surprenant de voir le courant diminuer dans le cas de l'huile acide. Cette explication reste cependant à l'état d'hypothèse. En effet, la concentration en acide semble avoir un effet sur le courant de génération. Il est nécessaire de faire une étude plus approfondie sur l'influence de la concentration avant de pouvoir conclure sur l'effet de l'acidité de l'huile.

Dans le cas de certains additifs acides, un effet tensio-actif (recouvrement des sites -OH polaires) est certainement associé. Par ailleurs, l'augmentation de l'acidité du milieu est probablement responsable d'une diminution du potentiel zeta à l'interface carton-huile, le point isoélectrique de la cellulose étant situé à un pH de l'ordre de 3 en milieu aqueux.

Les additifs basiques

Les additifs basiques ajoutés dans l'huile sont la butylamine (RNH_2) et le sulfure de sodium (Na_2S). Les bases ajoutées peuvent réagir avec les acides de l'huile, d'une part, et les acides carboxyliques des fibres, d'autre part. Les réactions probables entre ces bases et les acides carboxyliques sont :



Dans le cas de la butylamine, l'ion amonium peut soit rester à la surface du papier, soit partir dans l'huile. Si certains cations restent « en vis-à-vis » des carboxylates, ils neutralisent la surface et ne participent pas au courant d'écoulement. S'ils sont emportés par l'huile, la surface du papier devient négative, l'huile positive. On se retrouve alors dans le même cas que le système papier-huile sans additif. La diminution de charge n'est alors pas expliquée. Il est possible qu'il y ait un équilibre entre les cations qui restent à la surface et ceux qui sont emportés par l'huile. Cela explique le fait que l'on diminue le courant mais que l'on ne l'annule pas.

Dans le cas du sulfure de sodium, il est probable que l'on complexe les sites carboxyliques avec des ions sodium, après réaction acido-basique entre les ions sulfure et les sites carboxyliques protonés. Dans ce cas, on diminue le nombre de groupements carboxyliques potentiellement dissociables. Cela peut expliquer la diminution du courant observée.

Les surfactants

Les additifs ayant des propriétés tensio-actives ont eu pour effet d'inverser le signe du courant de génération de charge. Les molécules employées ont la particularité d'avoir un ou plusieurs doublets non-liants capables de former des liaisons hydrogène avec les -OH cellulosiques des fibres. Suivant la taille de la molécule, l'effet de recouvrement de la surface des fibres sera plus ou moins marqué. Le BTA engendre une diminution du courant de génération importante. Sa cinétique d'action est lente, et ses effets ne sont pas très reproductibles avec le montage ECT. Avec la boucle d'essai munie de la veine cible, nous avons vu que le BTA permettait de diminuer le courant de génération, et que plus cet additif est laissé dans la boucle, plus le courant de génération diminue (diminution plus importante au bout de 37 jours après ajout de l'additif que 21 jours).

Les tensio-actifs permettent de masquer la surface et diminuent l'accessibilité aux groupements fonctionnels. Les queues des molécules de surfactant constituent une barrière apolaire réduisant les possibilités d'échange entre les impuretés de l'huile et les fonctions des fibres. La structure de la barrière semble avoir une forte importance. Si la concentration en surfactant est faible, il est possible que les molécules soient couchées sur la surface des fibres, laissant des zones libres non recouvertes. Si la concentration est élevée, les molécules sont droites et la barrière hydrophobe est dense et couvrante. Des liaisons apolaires ont lieu entre les molécules de surfactant. L'action du triton X100 est de ce fait caractéristique. Ce tensio-actif très puissant est utilisé comme dispersant de la matière biologique, et il est fortement et rapidement adsorbé sur la surface lignocellulosique. Par ailleurs, contrairement au BTA, le second doublet de l'oxygène accessible serait susceptible d'adsorber des impuretés positives présentes dans l'huile, ce qui expliquerait l'inversion du signe de la charge (ce phénomène est également observé avec les molécules de type silicone). L'ampleur observée de ce phénomène a priori très différent des précédents, est considérable si l'on en juge par l'importance de la charge positive générée à l'ECT. Les études sur ce point devraient constituer une piste intéressante à approfondir.

Chapitre 2

Perspectives de l'étude

2.1 Introduction

Les conclusions des études réalisées en vue d'une meilleure compréhension du phénomène d'électrisation par écoulement ont souligné la nécessité d'apporter des modifications dans certains dispositifs expérimentaux et protocoles. Les remarques et perspectives proposées dans ce chapitre permettront d'appréhender la suite de l'étude avec des objectifs bien définis.

2.2 Modification du montage ECT

Le dispositif ECT-kraft, bien que déjà amélioré par rapport au montage du Ministatic Tester, demande encore de nombreuses modifications pour pouvoir obtenir une meilleure reproductibilité entre les résultats de campagnes de mesures différentes.

2.2.1 Préparation du papier filtre

Il est nécessaire que tous les papiers krafts employés pour le test ECT-kraft soient identiques d'un point de vue chimique (taux d'éléments, nature de pâte...) et physique (porosité, grammage, raffinage...). Le plus simple serait d'utiliser un papier kraft industriel comme, par exemple, du papier guipage produit par Weidmann. Le problème susceptible de se poser est la faible perméabilité à l'huile de ces papiers de guipage. Comme pour le carton TIV, ils sont certainement produits à partir de pâte raffinée. Nous avons vu que les formettes fabriquées avec la pâte Weidmann avaient une faible perméabilité à l'huile et, de ce fait, engendraient des pressions d'huile trop élevées pour le dispositif ECT-kraft.

Si cette solution n'est pas concluante, il faut alors optimiser la méthode de fabrication des papiers kraft pour ECT. Il faudra décider si les papiers doivent être exempts de tout cations (sites carboxyliques protonés) ou si l'on tolère les mêmes taux de cations que ceux des pâtes Weidmann. La quantité de pâte qui peut être lavée (lavage en température) est limitée par le volume des réacteurs à double enveloppe. Le réacteur utilisé pendant la thèse présente un volume d'un litre, ce qui limitait la quantité de pâte lavée à 10g, et

donc le nombre de formettes à 6 environ. Il n'est donc pas possible de produire une grande quantité de formette strictement identiques avec les moyens actuels.

La décationisation totale des pâtes est une opération très complexe à mettre en œuvre. Le stade à l'EDTA se fait à pH basique pour être en présence de la forme la plus complexe. Nous avons vu que ce lavage devra être suivi d'un lavage à la soude et non à l'eau désionisée, pour éviter la reprecipitation des cations sur les fibres. Le stade de lavage acide qui suivra devra se faire à chaud, à pH contrôlé, et sa durée devra être optimale pour ne pas favoriser l'hydrolyse acide de la cellulose.

2.2.2 L'huile

Il serait appréciable de pouvoir contrôler l'humidité de l'huile avant chaque test ECT-kraft. Le conditionnement de l'huile ne peut guère être amélioré, puisqu'elle est conservée dans les fûts originels, sous atmosphère d'azote.

2.2.3 Conditionnement du dispositif ECT-kraft et des échantillons

Une part de la non-reproductibilité des résultats obtenus avec le dispositif ECT-kraft est due aux variations des conditions ambiantes de la salle de mesure (température, humidité relative). Il faudrait donc que les papiers et l'huile aient, d'une campagne à l'autre, toujours le même taux d'humidité. Une première solution est de placer le dispositif ECT dans une enceinte conditionnée, dans laquelle les papiers séjourneraient un certain temps, pour être eux aussi conditionnés avant les injections d'huile. L'huile devra également être stockée dans l'enceinte conditionnée.

Une deuxième solution serait de travailler avec des papiers très secs afin de se replacer dans des conditions d'humidité similaires à celles des cartons dans les transformateurs. En effet, les phénomènes d'électrisation par écoulement se produisent sur des cartons contenant peu d'eau. Au cours de l'assemblage du transformateur, les cartons sont séchés sous vide et imprégnés afin d'obtenir une humidité d'environ 0,2 %. Ils sont ensuite manipulés et mis en place dans le transformateur. Il faudrait donc procéder de la même façon avec les papiers pour l'ECT. Un dispositif d'imprégnation sous vide est déjà disponible au LGP2. Il faudrait également mettre en place un dispositif de ce type au LEA, afin de sécher les papiers pour les tests ECT mais également les veines de carton avec un vide plus poussé que celui qui est imposé dans la boucle.

2.3 Modification du protocole de préparation de la boucle d'essai

Il est apparu nécessaire de vérifier la longueur de la veine en carton car celle-ci a une influence sur les courants de fuite. Le deuxième point important à mettre en place est l'attente de l'établissement de l'équilibre huile-carton après remplissage de la boucle. Les 24 h imposées par le protocole peuvent dans certains cas ne pas être suffisantes. Il est donc

primordial de faire une mesure de courant d'accumulation au bout de 24 heures après remplissage (une température, et deux ou trois débits), puis refaire les mêmes mesures au bout de 48 heures. Si les résultats sont identiques (même valeur de Q), l'équilibre est atteint et les séries de mesures peuvent être effectuées.

2.4 Expériences à approfondir

Certaines expériences réalisées au cours de cette thèse demandent à être complétées. Nous avons vu que pour réduire la génération de charge, il faut éviter la dissociation des groupements carboxyliques. Nous avons montré qu'il est possible de réduire la génération de charge en complexant les sites carboxyliques avec des cations comme le cuivre ou le bleu de méthylène, en modifiant le pH de l'huile (additif acide ou basique), ou en recouvrant la surface des fibres avec différents surfactants (acide linoléique, BTA). Certains additifs ont permis d'inverser le signe de la charge portée par le carton.

Étude des additifs

Pour les différents types d'additifs, il a été remarqué qu'il doit exister une concentration optimale permettant une génération de courant minimale. En effet, nous avons vu que l'acétate de cuivre permet de diminuer le courant de génération mais lorsqu'il est présent en très grande quantité à la surface des fibres, le courant de génération a tendance à être augmenté.

Les additifs acides et basiques ont permis également de diminuer le courant de génération. Mais lorsque les concentrations imposées ont été augmentées, la diminution de courant de génération a été moins bonne. Il faudrait utiliser des acides plus forts que ceux utilisés afin de diminuer le potentiel de surface (abaisser le potentiel zeta) et d'observer les effets engendrés sur l'huile. À l'inverse, il pourrait être judicieux de saturer tous les sites carboxyliques par des ions sodium (grâce à un lavage à l'EDTA puis un lavage à la soude) et de regarder l'influence de ce changement sur les courants de génération de charge.

Les surfactants semblent être la meilleure catégorie de composé chimique pour réduire la génération de charge. L'étude très précise du triton X100, avec une approche stœchiométrique de la sorption en surface, est certainement une piste très prometteuse.

Étude de l'influence des additifs sur la conductivité de surface du carton

Les additifs ajoutés dans le but de réduire la génération de charges électriques à l'interface sont susceptibles de modifier la conductivité du matériau sur lequel ils sont adsorbés (papier ou carton). Des mesures de la conductivité de surface ou de la conductivité volumique peuvent être des compléments précieux pour la recherche d'un remède aux phénomènes d'électrisation.

Étude de la stabilité des propriétés des additifs dans le temps

Nous avons vu que les valeurs de courant de génération obtenues lors de l'étude du BTA dans la boucle d'essai sont différentes suivant la durée espaçant l'ajout de l'additif et la mesure. Les cinétiques d'action des additifs sont donc à étudier avec précision. De plus, lorsqu'un additif permettra de réduire la génération de charge de façon considérable, il sera important de faire des tests de vieillissement en conditions réelles (70°C, présence de catalyseur (cuivre, fer...), présence d'oxygène).

Cinquième partie

Matériel et Méthodes

1 Techniques chimiques

Dosage des groupements carboxyle d'une pâte lignocellulosique par le bleu de méthylène

Principe de la méthode

Le cation du colorant bleu de méthylène possède une très forte affinité pour les sites carboxyliques des fibres lignocellulosiques. La méthode consiste donc à faire réagir une solution de bleu de méthylène de concentration connue avec une masse connue de pâte. Après réaction, le filtrat est récupéré et sa concentration en bleu de méthylène est déterminée par spectrométrie visible.

Réactifs

Solution tampon Peser 2,763 g de barbital (véronal ou acide 5-5 diéthylbarbiturique) dans un sabot, transvaser dans une fiole jaugée de 250 mL, ajouter en rinçant le sabot environ 225 mL d'eau désionisée. Ajouter 5 mL de soude 2M, et dissoudre sous agitation magnétique jusqu'à ce que la solution devienne limpide. Compléter à 250 mL. Conserver la solution au réfrigérateur. La solution est stable pendant au moins un mois. Si des moisissures apparaissent, faire une solution fraîche.

Solution de bleu de méthylène Dissoudre dans un petit bécher 0,1 mmoles (poids précis et voisin de 0,0374 g) de bleu de méthylène avec environ 200 mL d'eau désionisée, que l'on ajoute par portion successive pour parvenir à une dissolution complète, et que l'on transvase au fur et à mesure dans une fiole jaugée de 250 mL. Ajouter 2,5 mL de solution tampon de barbital (pipette). Compléter à 250 mL. Le pH de cette solution est de 8,6 à 25°C. Cette solution doit être préparée juste avant utilisation.

Procédure

Soit s la siccité de l'échantillon de cellulose. Tarer un creuset n°2 sec (T) et peser dans le creuset une quantité P de cellulose précise et voisine de 0,125 g. Soit $M = T + sP$ la masse de la tare et de la pâte sèche. Laver la cellulose sur le creuset avec 200 mL d'HCL environ N, puis avec 750 mL d'eau désionisée, sans mettre sous vide. En fin de lavage, essorer à l'aide d'une trompe à vide. Tarer un erlenmeyer sec. Transvaser la cellulose essorée du

creuset dans l'erenmeyer. Soit P' la masse de cellulose humide récupérée. Mettre le creuset à l'étuve et le peser après séchage (M'). Ajouter dans l'erenmeyer 50 mL de solution de bleu de méthylène. Boucher l'erenmeyer, homogénéiser la suspension et laisser réagir une nuit à l'obscurité à la température ambiante. Placer également à l'obscurité le reste de la solution mère de bleu de méthylène. Après réaction, récupérer la solution par filtration sans vide sur un creuset sec (creuset n°2 ou n°3). Ne pas utiliser de fiole à vide, mais seulement des tulipes courtes, où l'on pose les creusets sans collerette (en caoutchouc), la récupération sous la tulipe étant effectuée dans des petits béchers secs et propres de 50 mL.

Dosage par spectrométrie visible Faire la courbe d'étalonnage de l'absorption du bleu de méthylène par spectrométrie visible (lampe W), à 664 nm. Pour cela, préparer 1 litre de solution fille à 0,6 mM, en diluant 100 fois la solution mère. Préparer la gamme d'étalonnage de bleu de méthylène comme suit :

- C=[solution mère]/25 : 4 mL de solution mère complétés à 100 mL avec la solution fille de barbital ;
- C/2 : 25 mL de C complétée à 50 mL de la solution fille de barbital ;
- C/5 : 10 mL de C complétée à 50 mL de la solution fille de barbital ;
- C/10 : 5 mL de C complétée à 50 mL de la solution fille de barbital.

Diluer 25 fois, de la même façon, les solutions filtrées de bleu de méthylène ayant été récupérée dans les béchers (2 mL complétés à 50 mL avec la solution fille de barbital). Mesurer, sans attendre, les densités optiques de chaque solution à 664 nm. Rincer immédiatement les creusets après filtration de la pâte avec de l'eau très chaude, et les laisser tremper. La verrerie doit être rincée à l'acétone, et si besoin à l'eau de Javel, pour éliminer toute trace bleue éventuelle.

Calcul de la concentration Soit c la concentration initiale en bleu de méthylène, et c' la concentration en bleu de méthylène après réaction. Le nombre de milliéquivalents de carboxyles pour 100 g de cellulose est donné par la formule :

$$[COOH]/100 = [0,05c - c'(0,05 + E \cdot 10^{-3})] \times 100 / (M - M') \quad (1)$$

où E (grammes) = $P' - M + M'$ (grammes) et c et c' exprimés en mM/L. La concentration du bleu de méthylène dans la solution après réaction ne doit pas être inférieure à la moitié de la concentration initiale. La masse de l'échantillon de cellulose sera ajustée en conséquence. Pour les cellulose oxydées, opérer sur 50 mg de pâte.

Réactions chimiques modifiant les groupements fonctionnels des cartons

Le principe des réactions modifiant les groupements fonctionnels des cartons est donné ci-après. Le protocole opératoire est détaillé dans le rapport de Bertrand et Charvet (2001).

Neutralisation des fonctions hydroxyle

Les réactions permettant de masquer les fonctions hydroxyle ont été réalisées avec deux types de réactifs : les isocyanates et le dimère alkylcetène (en anglais alkyl ketene dimer) (AKD). Elles ont été effectuées directement sur les veines de carton TIV utilisables dans la boucle d'essais de Poitiers. La veine de carton est placée dans un réacteur dans lequel l'huile peut circuler. Le réactif est ajouté dans l'huile, et la température est contrôlée.

La réaction avec le phénylisocyanate est la suivante :

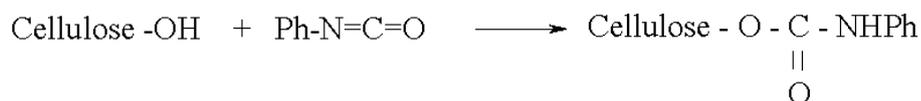
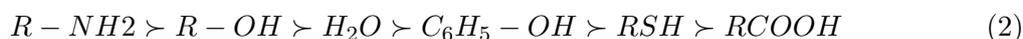


FIG. 1 – Synthèse d'uréthanes

Les réactions de formation des uréthanes sont décrites avec précision dans les travaux de thèse de Belgacem (1991). La réactivité du groupement -N=C=O est liée au caractère électrophyle de l'atome de carbone. En effet, cette fonction réagit avec tous les composés contenant un atome d'hydrogène mobile, c'est à dire avec les fonctions alcool, acide, amine et avec l'eau. La réaction entre un composé contenant une fonction -OH et un isocyanate est considérée comme une réaction entre une base et un acide (=isocyanate). Vis-à-vis d'un même isocyanate, la réactivité d'un alcool va se déterminer par sa basicité et son empêchement stérique. La réactivité relative de quelques composés contenant un hydrogène mobile vis-à-vis d'un même isocyanate est donnée ci-après :



L'avantage de ce réactif est qu'il réagit préférentiellement avec les fonctions hydroxyle de la cellulose qu'avec les fonctions carboxyle. Le catalyseur employé est le dibutyl étain dilaurate. Les fonctions uréthane produites sont stables. La température réactionnelle imposée dans l'huile est de 80°C . La réaction est terminée au bout de 2 heures. Le traitement rend le carton complètement imperméable à l'eau. De plus, il améliore la pénétration de l'huile dans la conduite.

La réaction avec les AKD est la suivante :

La réaction est catalysée par la soude. La température réactionnelle est également de 80°C . Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 5 jours. La modification

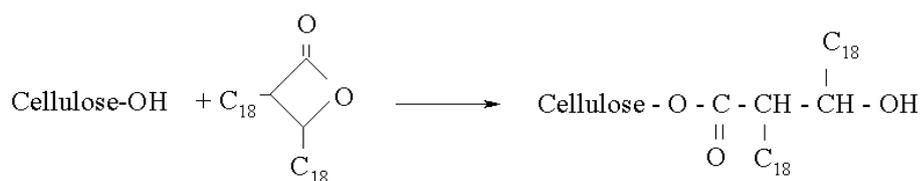


FIG. 2 – Réaction avec l'AKD

chimique a pour effet d'augmenter l'hydrophobie du carton, comme dans le cas de la réaction avec le phénylisocyanate. Des fonctions OH sont tout de même présentes à l'issue de la réaction, mais elles sont certainement peu accessibles à cause des deux chaînes en C18.

Neutralisation des fonctions carboxyles

Les fonctions carboxyle du carton peuvent être masquées grâce à l'emploi de surfactants cationiques réagissant en préférence avec les carboxylates. Les surfactants choisis contiennent des chaînes aliphatiques de longueur différente (C14, C16 et C18) afin d'évaluer l'influence de la longueur de la chaîne sur la mouillabilité du carton. La température réactionnelle est de 80°C et le temps de réaction est de 24 heures. La mesure des angles de contact sur les cartons modifiés s'est révélée impossible car les vitesses de pénétration de la goutte d'huile dans le carton sont beaucoup trop rapides.

Oxydation des pâtes de Linters de coton

L'objectif de la réaction est de synthétiser des fonctions carboxyle sur une pâte de linters de coton à l'aide de deux oxydations successives. La première au métapériodate de sodium, la seconde au chlorite de sodium. La pâte est ensuite traitée au borohydrure de sodium. Les étapes de la réaction sont présentées sur la figure 3.

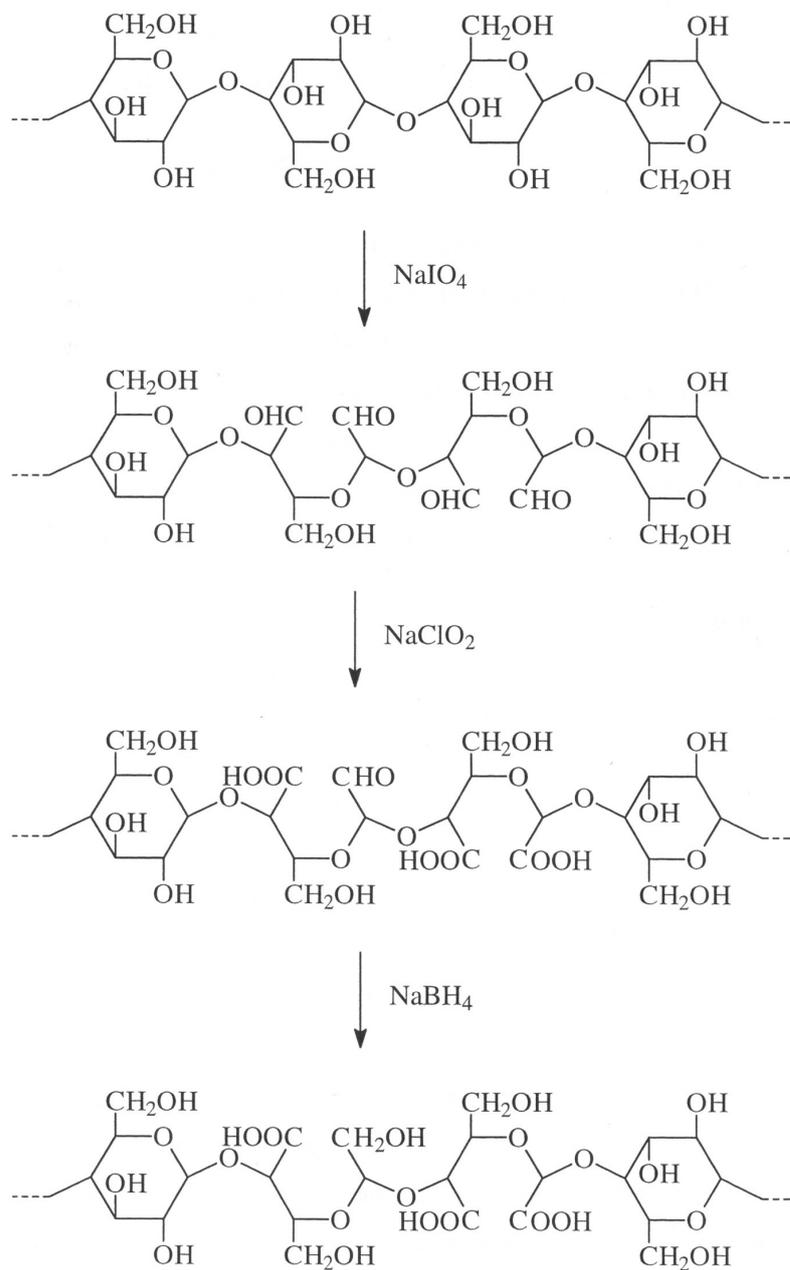


FIG. 3 – Création de groupements carboxyles en position 2 et/ou 3 de motifs anhydroglucose d'une chaîne cellulosique.

2 Techniques papetières

Fabrication de formette

Les feuilles de laboratoire (formettes) ont toutes été fabriquées à l'eau désionisée, pour éviter une contamination ionique après les différents lavages imposés aux suspensions fibreuses. La méthode de préparation des feuilles de laboratoire est donnée dans la norme ISO 5269-1. Quelques modifications par rapport à la norme ont été apportées en vue de préserver les feuilles fabriquées d'une recontamination cationique.

Principe A partir d'une suspension de pâte, formation d'une feuille ronde sur une toile métallique soumise à une force d'aspiration.

Appareillage L'appareil (formette conventionnelle) est illustré sur les photographies de la figure 4. L'appareil est constitué de trois éléments principaux. L'élément supérieur est un réservoir à pâte portant une marque de niveau. Il a une section circulaire (diamètre de 158 mm) et il est muni d'un joint d'étanchéité en caoutchouc à sa base. L'élément inférieur comprend un bac d'égouttage, constitué d'une partie supérieure et d'une partie inférieure. La partie supérieure doit avoir la même section que le réservoir supérieur, et sa forme est conçue afin que l'écoulement du liquide à travers la toile métallique soit uniforme sur toute la surface. La partie inférieure constitue le bac d'égouttage et comprend une vanne d'arrivée d'eau et une vanne d'évacuation (vidange). Le troisième élément est le cadre, qui comprend une toile métallique, tissée unie, parfaitement plate, devant être placée horizontalement entre l'élément supérieur et l'élément inférieur. La toile métallique est soutenue par une autre toile métallique plus grossière (sous toile) qui est supportée par un cadre rigide.

Mode opératoire Après avoir nettoyé l'ensemble du dispositif à l'eau distillée, le réservoir supérieur est verouillé sur l'élément inférieur. Il est rempli d'eau sur une hauteur de quelques centimètre, puis la pâte en solution diluée est ajoutée. De l'eau est ensuite ajoutée jusqu'à atteindre la marque de niveau. La suspension est fortement agitée de haut en bas avec l'agitateur spécial permettant une bonne homogénéisation de la suspension. La vanne d'évacuation de l'eau est ouverte. L'eau se vide du réservoir et les fibres se déposent sur la toile. Le réservoir est ensuite déverouillé, et trois buvards sont posés sur la feuille humide. Le tout est recouvert d'une plaque de couchage. Le rouleau de couchage est placé au milieu de la plaque, et 3 aller-retour sont faits sans pression supplémentaire. La feuille est ensuite

détachée de la toile, puis des buvards. Elle est placée entre deux filtres en fibres de verre au lieu des papiers « savoyeux » utilisés habituellement. Ceci permet de s'affranchir d'une recontamination cationique par contact humide entre la feuille humide et le papier utilisé pour le séchage. La feuille et ses papiers filtres sont placés entre deux disques de tissu afin d'éviter que le papier filtre humide ne colle sur les parois du sécheur. Le sandwich « formette-filtre-tissu » est placé dans un sécheur à 80/90°C sous vide pendant 5 minutes. Une fois séchées, les formettes sont pesées et conditionnées.

Raffinage de laboratoire

Le raffinage des pâtes a été effectué grâce à une pile Valey. La méthode est décrite dans la norme NF ISO 5264-1 :1979. Une suspension fibreuse à 2% de concentration circule dans une boucle réservoir (canal) munie d'un cylindre équipé de lames positionnées en vis-à-vis d'une platine présentant également des lames. Les fibres de la suspension fibreuse s'accrochent aux lames du cylindre qui les entraînent dans l'espace réduit existant entre les lames de la platine et les lames du cylindre. C'est dans cet espace qu'ont lieu les actions mécaniques du raffinage (fibrillation, hydratation et coupe).

Mesure du degré Schopper-Riegler

La détermination de l'égouttabilité par la méthode SCHOPPER-RIEGLER permet de donner une mesure de la vitesse à laquelle l'eau peut s'écouler à travers une suspension de pâte diluée (à 2 g.L^{-1}). Cette mesure, effectuée à différents niveaux de raffinage, est fonction de l'état de surface et du gonflement des fibres. Pour le protocole de mesure, on se reportera à la norme NFQ 50-003 (ISO 5267-Partie I).

Mesure de la perméabilité à l'air avec le dispositif du vase de Mariotte

Le dispositif du vase de Mariotte permet de mesurer un débit d'air spécifique sous une pression unitaire (volume d'air traversant une unité de surface sous une unité de pression par unité de temps). Une formette de papier est fixée entre deux joints imperméables à l'air délimitant une zone d'essais de dimensions connues. La pression d'air absolue sur une face de la zone d'essai de l'éprouvette est la pression atmosphérique. Le passage de l'air à travers la surface d'essai s'effectue sous l'effet d'une différence de pression entre les deux faces de l'éprouvette maintenue tout au long de l'essai à une valeur constante. La méthode de mesure est décrite dans la norme NF Q03-075 et ISO 5636/2.

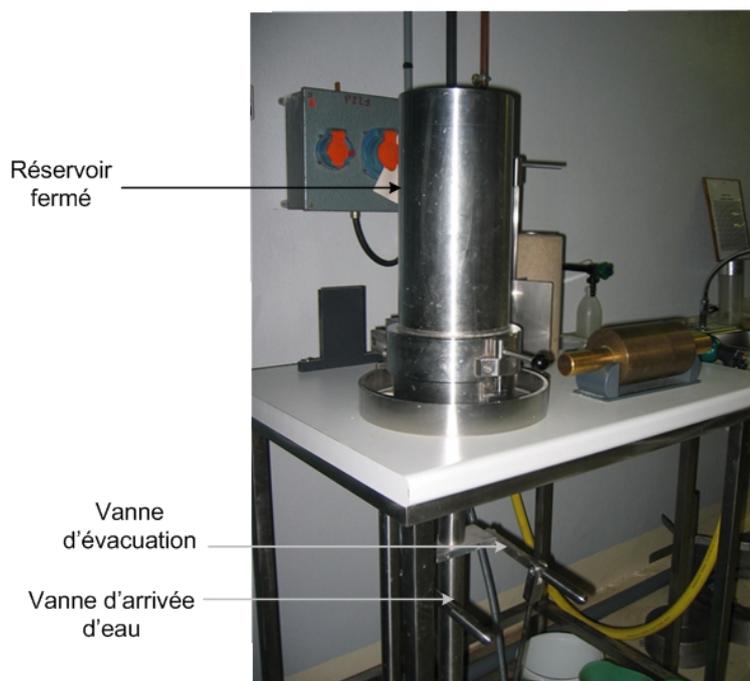


FIG. 4 – Photographies de l'appareil utilisé pour la fabrication des formettes à l'eau désionisée. Toutes les formettes employées dans la thèse pour les différentes études ont été fabriquées avec cet appareil.

Mesure de la porosité au mercure des papiers

Le principe de la mesure consiste à faire pénétrer un liquide non mouillant, le mercure, dans l'échantillon dont on veut mesurer la porosité. Du fait d'une très forte tension de surface, si on n'applique aucune pression, le mercure ne pénètre pas dans le matériau. La pression P à exercer pour faire rentrer du mercure dans un capillaire cylindrique (les pores) est directement reliée à la mouillabilité du carton par le mercure (c'est à dire à la tension de surface γ et à l'angle de mouillage θ du mercure), ainsi qu'au diamètre des pores d_{pores} par la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{4\gamma \cos\theta}{d_{pores}} \quad (3)$$

La pression est appliquée par palier, et pour chaque ΔP appliqué, la variation de volume de mercure ΔV est mesurée. Le mercure pénètre à basse pression dans les pores les plus gros, puis lorsque la pression monte, il pénètre dans les pores plus fins. L'appareil balaye une gamme de pressions de façon discrète avec une attente de l'équilibre pour chaque pression. Le volume poreux est mesuré grâce à un porte échantillon, comprenant une chambre dans laquelle est placé l'échantillon, et un capillaire calibré. On obtient un diagramme ΔV en fonction du diamètre des pores. La macroporosité est considérée jusqu'au diamètre de $50 \mu m$ maximum et la mésoporosité jusqu'à un diamètre de $10 nm$. La méthode de mesure est donnée dans la norme ISO 15901-1.

3 Analyses de surface

XPS

L’XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), appelée aussi ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d’analyse de surface permettant d’obtenir la composition chimique d’une surface d’un matériau sur une profondeur inférieure à 10 nm. Tous les éléments sont détectables sauf l’hydrogène et l’hélium.

Principe de la mesure L’interaction de photons X avec la matière rend instables les atomes qui la composent. Cet apport d’énergie, s’il est suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l’attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l’atome avec une énergie cinétique. Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, les électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide.

Le bilan énergétique est :

$$h\nu = El + Ec + W \quad (4)$$

avec :

- $h\nu$ est l’énergie du photon X incident ;
- El est l’énergie de liaison de l’électron avec le noyau ;
- Ec est l’énergie cinétique dans le vide du photoélectron éjecté ;
- W est l’énergie nécessaire à l’électron pour franchir la frontière matériau-vide (travail de sortie) ;
- h est la constante de Planck ;
- ν est la fréquence de l’onde.

Une fois dans le vide, les photoélectrons sont collectés grâce à un analyseur et sont comptés en fonction de leur énergie cinétique. W et $h\nu$ étant préalablement déterminés, la relation 4 permet de calculer les énergies de liaisons. A chaque énergie correspond un type d’atome. Un exemple de spectre obtenu dans le cas de notre étude est présenté sur la figure 5.

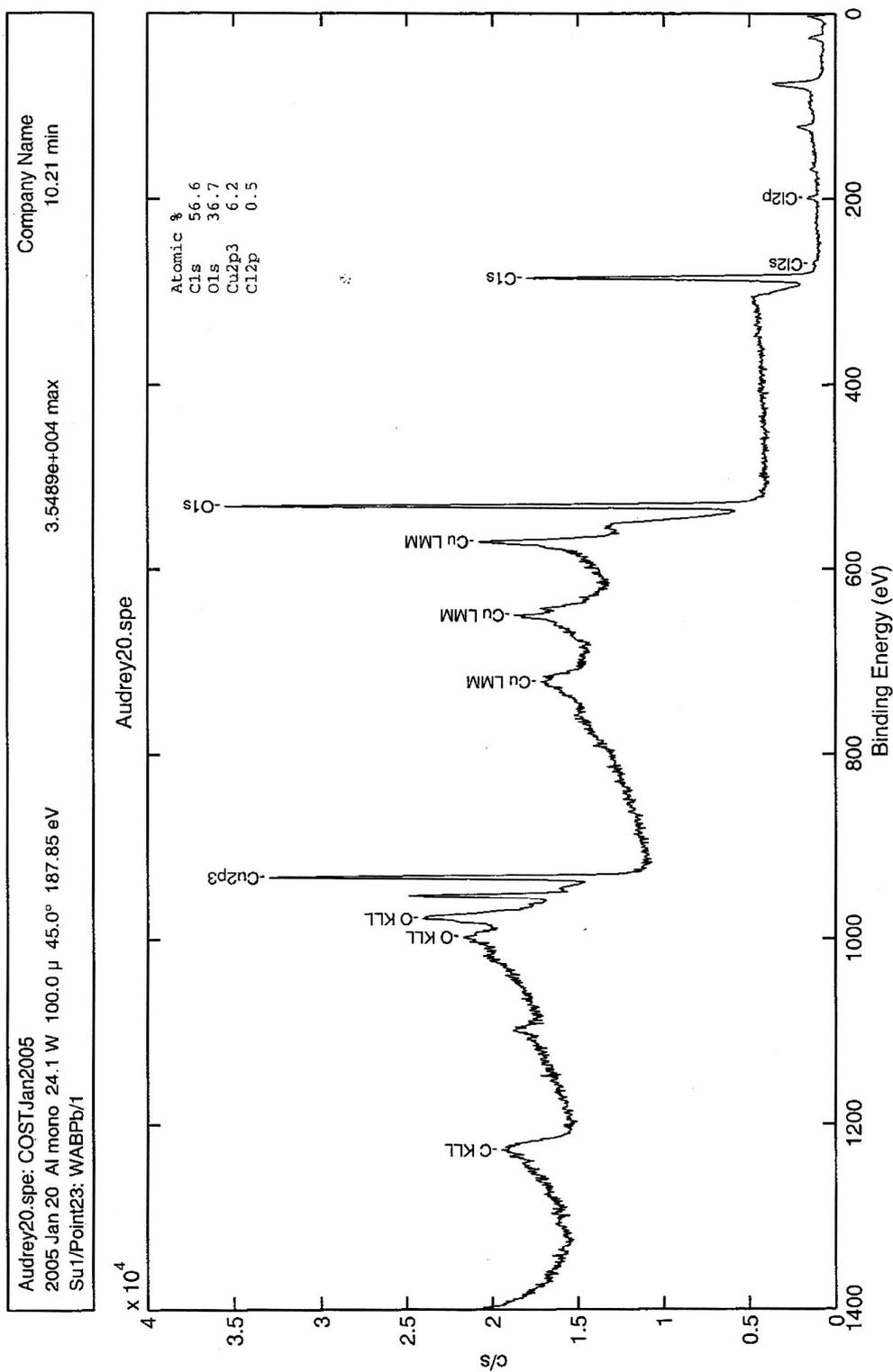


FIG. 5 – Spectre XPS du filtre Whatman contenant de l'acétate de cuivre (partie bleue)

Les liaisons chimiques Chaque atome a une structure électronique ordonnée propre. Les électrons qui composent cette structure sont répartis sur des niveaux d'énergie définis. Les éventuelles liaisons chimiques entre plusieurs éléments vont perturber cet ordre. Bien que ne participant pas aux liaisons, les électrons de cœur voient leurs niveaux d'énergie perturbés par les échanges inter-atomiques des électrons de valence. Par exemple, le pic du carbone est déplacé vers les énergies plus élevées lorsqu'il est lié à des éléments électro-négatifs comme l'oxygène.

Étude quantitative L'étape de quantification consiste à compter les électrons émis par les différents constituants du matériau. Sans l'utilisation d'échantillons de référence, l'ensemble des électrons collectés est considéré comme représentant 100% des constituants de l'échantillon. Il s'agit donc d'une méthode de semi-quantification.

Spécifications de l'instrument et des analyses Les analyses XPS présentées dans cette thèse ont été réalisées dans le laboratoire Top Analytica, Turku, Finlande. L'instrument utilisé est un Physical Electronics Quantum 2000, équipé d'une source RX monochromatique $AlK\alpha$. Les analyses répondent aux spécifications suivantes :

- épaisseur analysée : moins de 10 nm, en moyenne 3 nm ;
- diamètre du faisceau : 100 μm ;
- limite de détection : 3-5% atomique ;
- précision pour les pâtes et papier : 4-5% ;
- angle entre la surface du papier et l'analyseur : 45°

La décomposition des pics de carbone C_{1s} a été effectuée après soustraction du fond selon l'algorithme de Shirley, avec un ratio Gaussien-Lorentzien de 90%-10% et une largeur de bande à mi-hauteur (FWHM) de 0,9-1,2 eV. La référence des énergies de liaison est celle du carbone C1 (C-C, C-H) à 285 eV. Les énergies suivantes ont été employées pour les autres formes du carbone :

- 286,7 \pm 0,2 eV pour les carbone C2 (C-O) ;
- 288,2 \pm 0,3 eV pour les carbone C3 (C=O, O-C-O) ;
- 289,6 \pm 0,3 eV pour les carbone C4 (O-C=O).

TOF SIMS

La méthode d'analyse TOF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), ou spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol, est une technique utilisée couramment pour l'analyse des surfaces des matériaux. Une source d'ions primaires bombarde la surface de l'échantillon, provoquant l'émission d'ions secondaires positifs ou négatifs. Ces ions sont ensuite accélérés avant d'atteindre un détecteur. Leur énergie cinétique est exprimée de la façon suivante :

$$E_k = eVo = mv^2/2 \quad (5)$$

Avec V_0 la tension d'accélération, m la masse de l'ion, v la vitesse de vol de l'ion et e sa charge. On peut remarquer d'après cette formule que plus la masse de l'ion est faible, plus la vitesse de vol est grande. Les ions de faible masse vont donc atteindre le détecteur avant ceux qui possèdent une masse plus élevée. La séparation de masse est obtenue à partir du temps de vol t entre l'échantillon et le détecteur. Le temps de vol est exprimé comme suit :

$$t = \frac{L}{\sqrt{2eV_0/m}} \quad (6)$$

Avec L la longueur effective du spectromètre de masse. Le système à temps de vol ne fait que mesurer le temps requis pour que les fragments chargés puissent atteindre un détecteur. Pour chaque impulsion, le détecteur enregistre à la fois le temps pris pour que les fragments chargés puissent atteindre le détecteur, et le nombre d'ions.

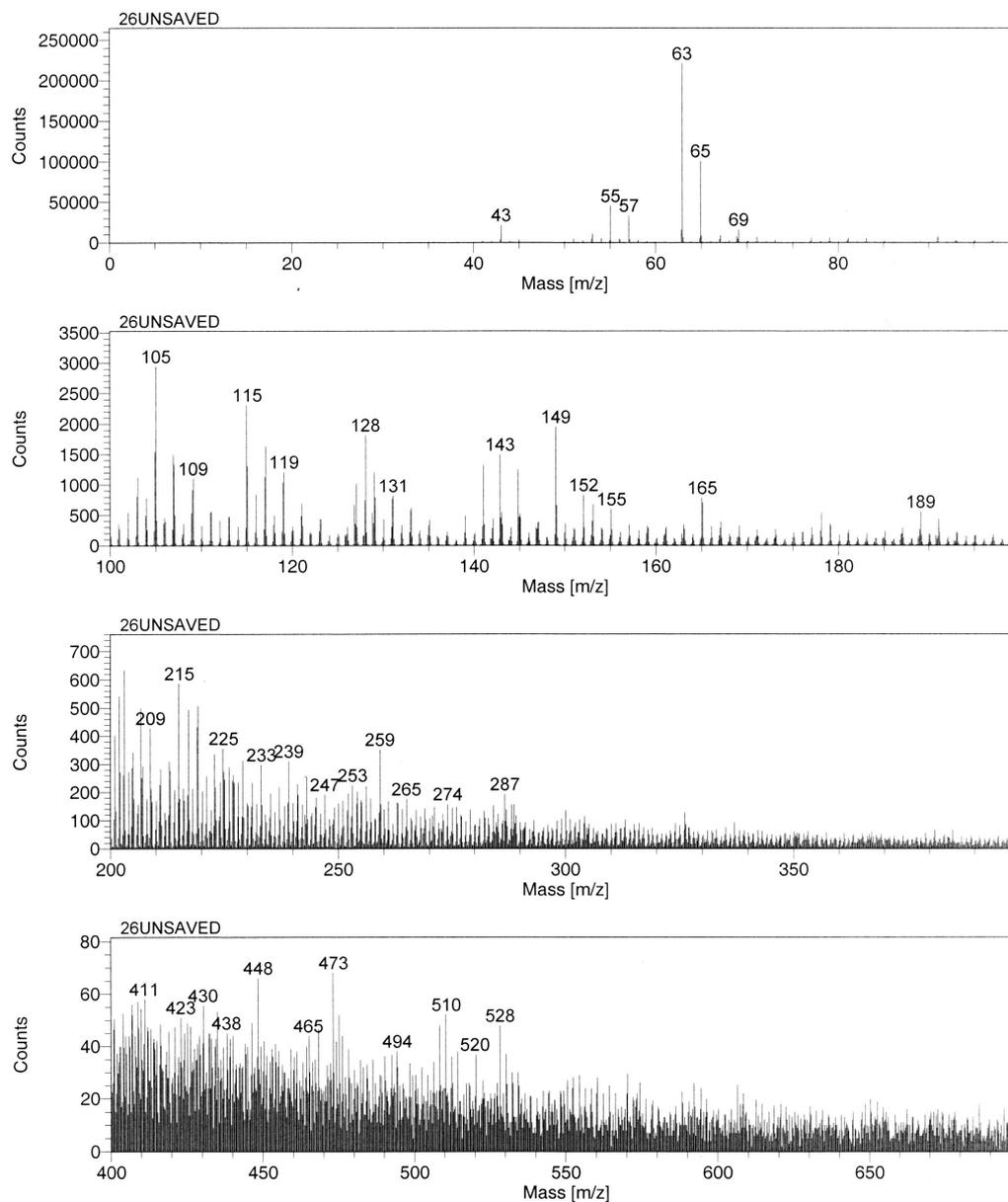
Un exemple de spectre d'émission d'ions positifs et d'ions négatifs sont donnés sur les figure 6 et 6 respectivement.

La technique ToF-SIMS peut fournir une fragmentation caractéristique, ou « empreinte digitale », sur la surface d'un matériau, menant à l'identification de fonctions chimiques possibles. En mode haute résolution, cette technique est capable de faire la distinction entre diverses fonctionnalités avec des masses semblables. Elle peut aussi être utilisée pour générer des images chimiques des surfaces des matériaux (avec une résolution spatiale jusqu'à 100 nanomètres). Pour ce faire, il faut choisir des pics précis et enregistrer l'intensité, pixel par pixel, pendant que les faisceaux d'ions balayent la surface du matériau ligne par ligne.

Spécifications de l'instrument et des analyses L'analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) a été effectuée également dans le laboratoire Top Analytica, sur un spectromètre Physical Electronics ToF-SIMS TRIFT II. La source du faisceau d'ions primaires positifs et négatifs est une source liquide d'ion métallique $^{69}\text{Ga}^+$.

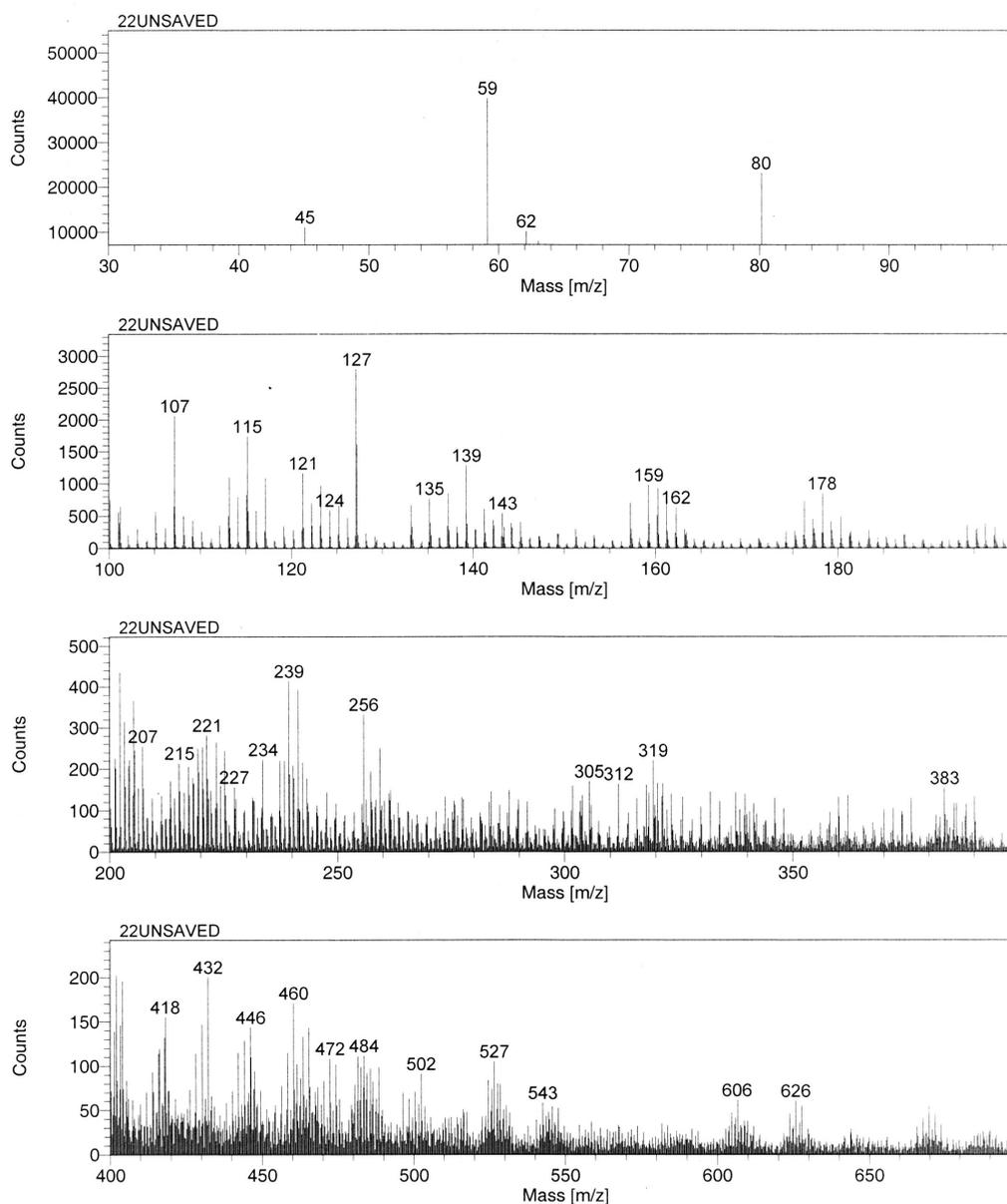
Les analyses répondent aux spécifications suivantes :

- épaisseur analysée : 1-2 nm ;
- diamètre du faisceau : 100 μm ;
- limite de détection : 1 ppm ;
- résolution de masse moyenne : 2000-3000 (à revoir) ;



26Unsaved 4.0 min on January 20, 2005 + ions 885431 cts (200.0 x 200.0 um) using LMIG
WAC200pos15b

FIG. 6 – Spectre TOF SIMS du filtre Whatman contenant de l'acétate de cuivre (partie bleue). Ions positifs.



22Unsaved 4.0 min on January 20, 2005 - ions 409393 cts (200.0 x 200.0 um) using LMIG

FIG. 7 – Spectre TOF SIMS du filtre Whatman contenant de l'acétate de cuivre (partie bleue). Ion négatifs

4 Pilote d'essai du LEA

Protocole de préparation de la boucle d'essai

Le protocole de mise en oeuvre de la boucle est systématiquement appliqué pour chaque campagne de mesure. Toute pollution extérieure doit être évitée. Les étapes à suivre sont les suivantes :

- vidange complète sous azote de la boucle en partie basse afin d'apporter un minimum d'humidité dans la boucle ;
- après isolement par le jeux des vannes, la veine de courant capacitif et la cellule de mesure de conductivité du carton sont séparés de la boucle au niveau des raccords Téflon ;
- après nettoyage à l'heptane de la veine de courant capacitif et de la cellule de mesure de conductivité du carton, changement des cartons puis remontage ;
- balayage à l'azote de l'ensemble de la boucle expérimentale ;
- pompage sous vide de la boucle pendant 2 heures ;
- isolement, par le jeux des vannes, de la veine de courant capacitif et de la cellule de mesure de conductivité du carton pour limiter le volume de pompage, puis pompage pendant 22 heures. Le vide réalisé est ainsi de meilleure qualité ;
- remplissage de la boucle avec l'huile minérale ;
- circulation de l'huile pendant 2 à 3 heures ;
- application d'une période de relaxation de 24 heures nécessaire à l'équilibre électrique statique de la boucle ;
- campagne de mesure.

Protocole de mesure sur la boucle d'essai

La première température étudiée est 20°C. Le premier débit est fixé à 132 l/h. Les courants sont enregistrés jusqu'à ce que le courant d'accumulation soit nul. La pompe est ensuite arrêtée, mais l'enregistrement se poursuit jusqu'à ce que tous les courants soient nuls (équilibre). Les débits à 220 l/h et 308 l/h sont ensuite étudiés. Ces trois débits sont étudiés pour chaque température. Le cycle de température est ensuite 10, 20, 40, 60, 80°C puis retour à 20°C. Pour chaque température, les mesures de la conductivité et de l'humidité de l'huile sont effectuées.

Protocole de mesure sur la boucle pendant le test de vieillissement

Au cours du processus de vieillissement, des mesures de courant de charges et des courants de fuite amont et aval sont réalisées régulièrement. Elles ont pour but de suivre l'évolution du processus de vieillissement via la mesure de ces trois courants. Pour chacune des mesures expérimentales, la chronologie des étapes réalisées est la suivante :

- après 24 heures sans aucune intervention et sans arrêt de la circulation de l'huile, mesure à 220 l/h de l'état d'équilibre du courant d'accumulation de charge, des courants de fuite amont et aval ;
- arrêt de la circulation de l'huile,
- temps d'attente pour relaxer les charges accumulées sur le carton ;
- mesure des courants pour un débit fixé à 132 l/h, 220 l/h puis 308 l/h, entre chaque mesure la pompe est arrêtée, et un temps d'attente est imposé pour relaxer les charges ;
- mesure de la conductivité de l'huile et du taux d'humidité contenu dans l'huile ;
- circulation de l'huile à 220 l/h en attente des nouvelles mesures 24 heures plus tard.

Avant le processus de vieillissement et après celui-ci, une série de mesures des courants est réalisée dans le protocole traditionnel.

Conclusion générale

Les phénomènes d'électrisation par écoulement dans les transformateurs de puissance sont étudiés depuis plus d'une trentaine d'années. La génération de charges électriques lors de l'écoulement de l'huile de refroidissement dans les canaux en carton est considérée comme responsable de nombreuses avaries. Les résultats des différentes études menées par les groupes de travail internationaux ont permis de définir certains paramètres influençant le phénomène (géométrie de l'écoulement, vitesse d'écoulement de l'huile, température, conductivité...). Les mesures prises suite à ces travaux ont concerné le contrôle combiné des pompes et des ventilateurs (pompes à vitesse variable pour un démarrage en douceur, modulation de la réfrigération). Mais ces modifications ne peuvent garantir que le risque électrostatique soit écarté. De plus, une diminution trop importante du débit d'huile peut engendrer des points chauds. A la suite des avaries survenues en France sur le parc des transformateurs principaux de tranches nucléaires, le groupe de travail créé entre EDF, un constructeur et le LEA montra qu'une approche fondamentale du phénomène était primordiale. Un programme impliquant différents laboratoires universitaires (dont le LEA et le LGP2) et la société Weidmann fut lancé en vue d'étudier en détail le phénomène d'électrisation.

Les travaux de la thèse se sont inscrits dans la continuité de ce programme. L'objectif principal était d'étudier le rôle du matériau lignocellulosique dans le phénomène d'électrisation par écoulement, afin de comprendre les processus physico-chimiques prenant place à l'interface huile-carton. Les moyens expérimentaux disponibles au LEA (boucle d'essai et dispositif ECT) ont permis de tester les différents matériaux cellulosiques fabriqués au LGP2.

La première partie du travail a été consacrée à la modification du protocole de la mesure ECT. Le dispositif, utilisé avec un filtre Whatman, permettait de caractériser l'huile seule et non le couple huile-papier. Des papiers ont été fabriqués à partir de différentes pâtes (linters de coton, pâte kraft blanchie et non blanchie) et ont été caractérisés. Le papier choisi pour le nouveau test ECT est un papier de pâte kraft non blanchie, similaire à la pâte utilisée pour la fabrication des cartons de transformateur. Le dispositif de mesure utilisé avec le nouveau papier filtre a été rebaptisé ECT-kraft. L'étude des papiers fabriqués à partir de pâtes différentes a permis de confirmer l'influence de la nature chimique de la pâte, ainsi que celle de sa structure physique. En effet, le raffinage de la pâte est un paramètre très influent sur le phénomène de génération de charge. Plus la pâte est raffinée, plus

l'accessibilité aux groupements fonctionnels est grande, et plus le courant de génération de charge est élevé. Les groupements acides carboxyliques, portés majoritairement par les hémicelluloses, se sont révélés être les principales fonctions responsables du phénomène d'électrisation.

Après avoir mis en relief l'importance des fonctions carboxyliques, les travaux de recherche se sont portés sur l'étude d'additifs ajoutés dans l'huile ou dans le matériau cellulosique. Les expériences menées avec la boucle d'essai ou bien avec le dispositif ECT-kraft ont permis d'obtenir des résultats intéressants. Il est apparu que l'acétate de cuivre permet de réduire la génération de charge. Cependant, nous avons été confronté à des résultats de répétabilité variable. Il semble que la concentration de cuivre ajouté par rapport à la masse du matériau cellulosique est un paramètre important. Une sursaturation en cuivre(II) semble contribuer à la création de charges. Cet additif, pressenti comme remède après les premières expériences sur la boucle, n'est finalement pas apparu comme le produit le plus performant. D'autres sels chimiques ont été étudiés, comme par exemple le naphthénate de cuivre et le bleu de méthylène. Le naphthénate de cuivre, soluble dans l'huile, n'a que très peu d'affinité pour les fibres. Ses effets sur la génération de charge ont été mitigés et restent à valider. Le bleu de méthylène, comme l'acétate de cuivre, n'est pas soluble dans l'huile, mais engendre une diminution de la génération de charge. L'amplitude de cette diminution s'est révélée variable, certainement à cause de la présence de cations mal adsorbés sur les fibres. Par la suite, des réactifs acides et basiques ont été testés, lesquels ont également produit des atténuations de charge générée. Les additifs basiques semblent plus performants pour diminuer la génération de charge que les additifs acides. Il a été montré que le comportement des surfactants est singulier. L'effet le plus important a été produit par certains tensio-actifs (triton X 100, benzotriazole), connus pour s'adsorber solidement sur la surface cellulosique par liaison hydrogène. Le triton X100 engendre un courant de génération de charge positif, de forte amplitude. La présence de doublets non-liants positionnés sur les oxygènes de cette molécule est responsable de ce comportement. Le BTA, seul remède utilisé industriellement par certains exploitants, a été étudié avec la boucle d'essai et avec le dispositif ECT kraft. Cet additif permet de réduire de façon importante la génération de charge. Sa concentration doit être choisie avec précision afin de neutraliser la surface. Une trop grande concentration de BTA favoriserait l'inversion du signe de la charge et une augmentation de la génération. D'autres tensio-actifs, comme les acides gras, ont conduit également à une inversion de charge.

L'observation de ces phénomènes a conduit à une recherche large d'explications qualitatives sur la génération de charge. Il est possible que la mauvaise reproductibilité des tests ECT soit due à une variation du taux d'humidité des papiers entre les différentes campagnes de mesure. L'étude de l'influence de l'humidité des matériaux isolants sur la génération de charge mesurée par le dispositif ECT-kraft n'a été que succinctement réalisée. Elle montre cependant que le choix d'un conditionnement des papiers reproductible doit être mis en place.

Enfin, la recherche d'explications des processus chimiques responsables du phénomène

d'électrisation nous a confronté à la complexité de l'interface carton-huile, mélange de molécules fonctionnelles, formes polaires et apolaires, où interviennent des équilibres de charge et des équilibres hydriques via la présence d'eau liée au substrat. Nous avons montré qu'une partie de la génération de charge était vraisemblablement expliquée par les interactions entre l'eau et les impuretés de l'huile, d'une part, et les groupements carboxyliques ionisables, d'autre part. La charge positive de l'huile serait due aux ions H^+ formés à la surface et balayés par l'huile, la charge négative du carton serait due aux groupements carboxylates ($RCOO^-$) issus de la dissociation des carboxyles.

Une approche quantitative approfondie devrait constituer une suite logique à ce travail, mais la complexité est telle que chacune des composantes du problème devrait conduire à une étude spécifique. Des perspectives à ces travaux ont été proposées, et les effets observés via l'ajout d'additifs conduiront certainement à la suggestion d'un ou plusieurs remèdes, à valider ultérieurement au niveau industriel.

Lexique

Termes utilisés en chimie

Bakélite La Bakélite est la marque d'un matériau basé sur une résine de formaldéhyde de phénol thermodurcissable, développée en 1907-1909 par Leo Baekeland, chimiste américain d'origine belge. La Bakélite est formée lors de la réaction chimique (polycondensation) entre le phénol et la formaldéhyde (formol) sous pression et température élevée, en général avec un agent de remplissage comme de la poudre de bois. Ce fut le premier plastique fait de polymères synthétiques. La Bakélite est un isolant électrique.

Lactone Les acides carboxyliques des molécules qui contiennent un groupe alcool sur le carbone γ ou δ peuvent subir une esterification intra-moléculaire pour donner un ester cyclique appelé γ ou δ -lactones. La réaction est catalysée par les acides.

Ligand Molécule ou ion unis à l'atome central d'un complexe par une liaison de coordination.

Termes utilisés en électricité

Les courants de Foucault On appelle courants de Foucault les courants électriques créés dans une masse conductrice, soit par la variation au cours du temps d'un champ magnétique extérieur traversant ce milieu (le flux du champ à travers le milieu), soit par un déplacement de cette masse dans un champ magnétique constant. Ils sont une conséquence de l'induction magnétique. Ce phénomène a été découvert par le physicien français Léon Foucault en 1851. Des systèmes de freinage à courants de Foucault sont utilisés notamment sur les véhicules poids-lourds et sur les autocars, ainsi que sur certains freins ferroviaires, notamment pour les TGV. Dans un transformateur, les courants de Foucault sont responsables en partie des pertes magnétiques.

Les pertes par hystérésis Soit une grandeur « cause » notée C produisant une grandeur « effet » notée E . On dira qu'il y a hystérésis lorsque la courbe $E = f(C)$ obtenue à la croissance de C ne se superpose pas avec la courbe $E = f(C)$ obtenue à la décroissance de C . Généralement, cela s'explique par le fait que les variations de E se font avec un certain retard par rapport à celles de C , ce retard produisant des discontinuités lors des

inversions de la variation de C . Lorsqu'on impose à la cause C des variations périodiques, l'hystérésis est responsable d'une forme particulière pour la courbe $E = f(C)$ appelée cycle d'hystérésis.

Termes utilisés en mécanique

Indice d'éclatement Quotient de la résistance à l'éclatement du papier ou du carton par le grammage du papier ou du carton conditionné. La résistance à l'éclatement est la pression maximale répartie uniformément, supportée par un papier ou un carton perpendiculairement à sa surface, dans les conditions de l'essai précisées dans la norme NF Q03-053.

Résistance à la traction La résistance à la rupture par traction est la résistance limite d'une éprouvette de papier ou de carton soumise, jusqu'à rupture, à une traction exercée à chacune de ses extrémités, dans les conditions spécifiées dans la norme NF Q03-004.

Indice de déchirure massique C'est le rapport de la résistance à la déchirure du papier en mN sur le grammage de la formette en g/m^2 . L'indice de déchirure est à la fois fonction du potentiel de liaison entre les fibres et de la résistance intrinsèque de ces dernières. Pour la mesure, une bande de papier de 5×6 cm est placée entre deux mâchoires. L'une est fixée au corps de l'appareil et l'autre à l'extrémité d'un système pendulaire. La déchirure est amorcée par une lame coupante avant que le système pendulaire ne soit libéré. La déchirure se propage le long de l'amorce sur toute la longueur de l'échantillon. La résistance à la déchirure est mesurée par un capteur de force en mN. On évalue l'erreur de mesure à 20 % environ.

Longueur à la rupture Elle dépend directement du nombre de points faibles dans la structure de la feuille, c'est à dire du nombre d'endroits où les liaisons inter-fibre ne se sont pas établies. Tout traitement améliorant le potentiel de liaison augmente la longueur à la rupture de l'échantillon. Une bande de papier de 1,5 cm de large est placée entre deux mâchoires distantes de 10 cm. L'éloignement progressif des deux mâchoires applique une contrainte d'étirement au papier et la contrainte maximale à la rupture conduit à la longueur à la rupture. L'erreur affectée à cette mesure est de 10%.

Termes utilisés en papeterie

Calandrage C'est une opération mécanique destinée à améliorer l'aspect fini du papier. La feuille, préalablement humidifiée, passe dans une calandre, machine à cylindres lisses et superposés, dont certains peuvent être chauffés ou refroidis intérieurement par circulation d'un fluide adéquat. La calandre, contrairement à la lisse, ne fait pas partie de la machine à papier. Les cylindres, au nombre de huit à dix-huit, alternativement métalliques

et élastiques, font subir aux fibres du papier une compression, mais aussi une friction, qui rendent les surfaces unies et brillantes : le papier est satiné. Un lissage plus accentué donne un papier surglacé très brillant.

Linters de coton Fibres longues (par rapport aux fibres de bois), formées de cellulose pure, restant fixées sur les graines de coton après l'égrenage, et utilisée aujourd'hui pour la réalisation des pâtes et papiers de chiffons.

Sens travers, sens machine L'orientation des fibres sur la machine à papier se fait préférentiellement dans le sens de déplacement de la bande. Cela conduit à un papier qui n'est pas isotrope. Un papier parfaitement isotrope est dit carré.

Siccité La siccité d'un papier est le rapport de la masse de matière sèche contenue dans l'échantillon de papier sur la masse totale de l'échantillon. La masse de matière sèche est mesurée après un séchage du papier à l'étuve à 105°C pendant 24h.

Bibliographie

- B. ABEDIAN : *Electric charging of low conductivity liquids in turbulent flows through pipes*. Thèse de doctorat, M.I.T., 1979.
- B. ACEMIOGLU et M. H. ALMA : Equilibrium studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243:81–84, 2001.
- M. ALI, D. APPERLEY, C. D. ELEY, A. EMSLEY et R. K. HARRIS : A solid-state NMR study of cellulose degradation. *Cellulose*, 3:77–90, 1996.
- K. ATHLEY et P. ULMGREN : Interaction between divalent metal ions and oxygen-delignified kraft pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 16:204–214, 2001.
- M. N. BELGACEM : *Uréthanes et polyuréthanes furaniques : synthèses, caractérisations et cinétiques comparatives*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechniques de Grenoble, 1991.
- N. BERGER : *Liquides isolants en électrotechnique*. Techniques de l'ingénieur. D 2470.
- J. BERTHOLD, R. OLSSON et L. SALMÉN : Water sorption to hydroxyl and carboxylic acid groups in carboxymethylcellulose (CMC) studied with NIR-spectroscopy. *Cellulose*, 5:281–298, 1998.
- J. BERTHOLD, M. RIMADO et L. SALMÉN : Association of water to polar groups; estimations by an adsorption model for ligno-cellulosic materials. *Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 112:117–129, 1996.
- Y. BERTRAND et N. CHARVET : Électrification des cartons pour transformateurs. Rap. tech. HM-28/02/077/A, EDF, 2001.
- V. R. BOTARO et A. GANDINI : Chemical modification of the surface of cellulosic fibres. 2. Introduction of alkenyl moieties via condensation reactions involving isocyanate functions. *Cellulose*, 5:67–78, 1998.
- E. BOUREAU : *Anatomie végétale*. Presses Universitaires de France, 1957.
- J. M. CABALEIRO, T. PAILLAT, O. MOREAU et G. TOUCHARD : Flow electrification of dielectric liquids in insulating channels: limits to the application of the classical wall

-
- current expression. *Submitted. In International Symposium on Electrohydrodynamics*, 2006.
- P. CARMAN : Fluid flow through granular beds. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 15:150–166, 1937.
- D. CHAPMAN : *Phil. Mag.*, 25, 1913.
- G. CHARLOT : *Chimie analytique quantitative. Tome I.*, chap. 3. Masson et Cie, 1974.
- J. H. CHRISTIE, S. R. SYLVANDER, I. M. WOODHEAD et K. IRIE : The dielectric properties of humid cellulose. *Journal of non-crystalline solids*, 341:115–123, 2004.
- J. B. CONANT et G. W. WHELAND : The study of extremely weak acids. *Journal of the American Chemical Society*, 54:1212, 1932.
- D. W. CROFTS : The static electrification phenomena in power transformers. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 123:137–146, 1988.
- M. DAHLUND, J. HAJET, L. PETTERSON, K. GUSTAFSSON et A. HJORTSBERG : Oil corrosion and Cu₂S deposition in power transformers. *In Proc. CIGRE*, 2005.
- G. F. DAVIDSON : The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. *Journal of Textile Institute.*, 39:T65, 1948.
- P. DEBYE et E. HÜCKEL : *Phys. Z.*, 24:185, 1923.
- Y. DU, M. ZAHN, B. LESIEUTRE et A. V. MAMISHEV : Moisture equilibrium in transformer paper-oil systems. *IEEE Electrical Insulation magazine*, 15:11–20, 1999.
- F. A. L. DULLIEN : *Porous Media - Fluid transport and pore structure*, chap. 3. Academic Press, 1979.
- M. EDZEGUE et P. MAS : Contribution à l'amélioration du protocole de mesure de la tendance à la charge électrostatique (ECT). Rapport de stage, Master professionnel Mécanique, Énergétique et Ingénierie. LEA-Université de Poitiers, 2005.
- A. M. EMSLEY, M. ALI et R. J. HEYWWOD : A size exclusion chromatography study of cellulose degradation. *Polymer*, 41:8513–8521, 2000a.
- A. M. EMSLEY et G. C. STEVENS : Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers. *IEE Proc. Measurement and Technology*, 141:324–334, 1994.
- A. M. EMSLEY, X. XIAO, R. J. HEYWWOD et M. ALI : Degradation of cellulosic insulataion in power transformers. Part 2: Formation of furan products in insulating oil. *IEE Proc. Measurement and Technology*, 147:110–114, 2000b.

-
- A. M. EMSLEY, X. XIAO, R. J. HEYWWOD et M. ALI : Degradation of cellulosic insulataion in power transformers. Part 3: Effects of oxygen and water on ageing oil. *IEE Proc. Measurement and Technology*, 147:115–119, 2000c.
- J. FABRE et A. PICHON : Processus et agents de dégradation du papier dans l’huile. Application aux transformateurs. *Raport No. 137 CIGRE*, 1960.
- P. FARDIM, B. HOLMBOM, A. IVASKA, J. KARHU, G. MORTHA et J. LAINE : Critical comparison and validation of methods for determination of anionic groups in pulp fibers. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 17:346–351, 2002.
- H. FARRAH et W. F. PICKERING : The effect of pH and ligands on the sorption of heavy metal ions by cellulose. *Australian Journal of Chemistry*, 31:1501–1509, 1978.
- S. D. FOSS : Power transformer drying model. Rap. tech., General Electric Company, Large Power Transformer Operation, Pittsfield, MA and Consolidated Edison Corp., New York, NY, 1987.
- M. GLOR : Electrostatic ignition hazards in the process industry. *Journal of Electrostatics*, 63:447–453, 2005.
- G. GOUY : *Journal of Physics*, 9, 1910.
- G. GOUY : *Ann. Phys.*, 7, 1917.
- P. J. GRIFFIN, L. R. LEWAND et B. PAHLAVANPOUR : The use of furfural degradation products as a monitoring tool for insulation ageing in a transformer. Rap. tech. 10-5.1, Doble Engineering, 1994.
- T. H. HA, T. B. CAU et L. V. BINH : Mechanism of metal ion adsorption on silica gel. *Journal of Chemistry*, 38:73–76, 2000.
- M. HIGAKI, Y. KAKO, M. MORIYAMA, M. HIRANO, K. HIRAISHI et K. KURITA : Static electrification and partial discharges caused by oil flow in forced oil cooled core type transformer. *IEEE Trans. on Power, Apparatus and Systems*, 98:1259–1267, 1979.
- B. HOCHART : *Le transformateur de puissance*, chap. 15, p. 199–215. 1988.
- D. HON et N. SHIRAISHI : *Wood and Cellulosic Chemistry, 2nd Edition*, chap. 10. Mancel Dekker, 2001.
- M. IEDA, H. OKUGO, H. TSUKIOKA, K. GOTO, T. MIYAMOTO et Y. KOHNO : Suppressing of static electrification of insulation oil for large transformers. *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, 123:153–158, 1988.
- S. ISAKA, H. MIYAO et M. TSUCHIE : Investigation for standardization of electrostatic charching tendency measurement of tranformer oil in japan. *In Proc. International Conference on Dielectric Liquids*, 1999.

-
- J. L. JEZL, A. P. STUART et E. S. ROSS : The effect of composition on the oxidation stability of electrical oils. *AIEE Power Apparatus and Systems*, 38:715–721, 1958.
- J. KEDZIA : Investigation of transformer oil electrification in a spinning disk system. *IEEE Trans. on Electrical Insulation*, 24:59–66, 1989.
- F. KHAN et N. PILPEL : Investigation of moisture sorption in microcrystalline cellulose using sorption isotherms and dielectric response. *Powder Technology*, 50:237–241, 1987.
- D. KLEMM, B. PHILIPP, T. HEINZE, U. HEINZE et W. WAGENKRECHT : *Comprehensive cellulose chemistry - Volume 1 : Fundamentals and Analytical methods*, chap. 2, p. 43–49. Wiley-VCH, 1998.
- A. KLINKENBERG et J. L. VAN DER MINNE : Electrostatics in petroleum industry. *Elsevier*, 1958.
- M. KOCH : Improved determination of moisture in oil-paper insulations by specialised moisture equilibrium charts. In *XIVth International Symposium on High Voltage Engineering*, 2005.
- J. KOZENY : About capillaries conducting water in the earth. *Committee Report of the Viennese Academy*, 136(2a):271–306, 1927.
- K. D. KREUER : Proton conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of Materials*, 8:610–641, 1996.
- K. D. KREUER : On the complexity of proton conduction phenomena. *Solid States Ionics*, 136:149–160, 2000.
- J. LAMARRE, J. P. CRINE et M. DUVAL : Influence of oxidation on the electrical properties of inhibited naphthenic and paraffinic transformer oils. *IEEE Trans. on Electrical Insulation*, 1987.
- L. LAPIERRE, M. PALEOLOGOU, R. M. BERRY et J. BOUCHARD : The limits of metal removal from kraft pulp by acid treatment. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23:539–542, 1997.
- I. LEITO, T. RODIMA, I. KOPPEL, R. SCHWESINGER et V. M. VLASOV : Acid-base equilibria in nonpolar media. 1. A spectrophotometric method for acidity measurements in heptane. *Journal of Organic Chemistry*, 62:8479–8483, 1997.
- D. R. LIDE, éd. *Handbook of Chemistry and Physics*, p. 15.25. 75th édn, 1994.
- L. E. LUNDGAARD, W. HANSEN, D. LINHJELL et T. PAINTER : Aging of oil-impregnated paper in power transformers. *IEEE Trans. on Power Delivery*, 19:230–239, 2004.
- P. MAS, O. MOREAU et G. TOUCHARD : Perfectionnement du protocole de mesure de la tendance à la charge électrostatique des huiles minérales dans les transformateurs de puissance. In *Proc. Société Française d'Electrostatique*, p. 149–154, 2000.

-
- W. K. MCEWEN : A further study of extremely weak acids. *Journal of the American Chemical Society*, 58:1124, 1936.
- G. MCKAY et J. F. PORTER : Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69:309–320, 1997.
- R. MEREDITH et J. W. PRESTON : Hysteresis of water vapor sorption and desorption of scoured cotton. *Fibre Science*, 23:163, 1932.
- R. I. C. MICHIE : Sorption of copper by cellulose. *Nature*, 190:803–804, 1961.
- T. MIYAMOTO, A. KISHI et Y. MIURA : Effect of insulating oils streaming electrification in transformers. Rap. tech. EL-6918, EPRI, 1990.
- V. W. MONTSINGER : Loading transformers by temperature. *Transaction A.I.E.E.*, 1930.
- O. MOREAU et G. TOUCHARD : Experimental study and modelling of static electrification in power transformers. In *IEEE-IAS*, vol. 3, p. 1920–1926, 1997.
- H. MOSER : *Transformerboard*, p. 22–30. 1979.
- H. MOSER et V. DAHINDEN : *Transformerboard II*. 1987.
- T. S. R. MURTHY, P. G. AGASHE et K. M. KAMATH : Static electrification-Chemical methods to suppress the charging behaviour in transformer oils. In *Seventh International Conference on Dielectric Materials Measurements and Applications*, p. 374–377, 1996.
- J. K. NELSON et M. J. LEE : Electrokinetic effects in power transformers. Rap. tech. EL/ER 6880, EPRI, 1990.
- M. L. NELSON et V. W. TRIPP : Determination of the leveling-off degree of polymerization of cotton and rayon. *Journal of Polymer Science*, 10:577, 1953.
- T. P. NEVELL et S. H. ZERONIAN : *Cellulose chemistry and its applications*, chap. 10. Ellis Horwood Series Chemical Science, John Wiley and Sons, 1985.
- M. NILSSON : *Water-induced charge transport in microcrystalline cellulose*. Thèse de doctorat, Uppsala Universitet, 2006.
- NORME-CEI-60599 : Matériels électriques immergés dans l'huile minérale. Interprétation de l'analyse des gaz libres et dissous. Lignes directrices. Amendement 1, Ed. 2, 2006.
- NORME-CEI60422 : Huiles minérales isolantes dans les matériels électriques. Lignes directrices pour la maintenance et la surveillance. Troisième édition, 2005.
- NYNAS : *Guide des huiles isolantes*, 1990.

-
- H. OKUBO : Charging tendency measurements for transformer oil. *In Transaction A 79 051-4*, New York, 1979. IEEE Winter Power Meeting.
- A. OLSSON et S. LENNART : The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 339:813–818, 2004.
- L. ONIC : Électrisation du carton pour transformateur haute tension. Rap. tech., EDF, 2000.
- T. OOMMEN : Moisture equilibrium in paper-oil insulation systems. *In Proceedings of the Electrical-Electronics Insulation Conference*, p. 162–166, 1983.
- T. OOMMEN : Electrostatic Charging Tendency of transformer oils. *Transaction on Electrical Insulation*, 23:123–128, 1988.
- T. OOMMEN et E. PETRIE : Electrostatic Charging Tendency of transformer oils. *IEEE Trans. Power, Apparatus and Systems*, 103:1923–1931, 1984.
- B. PAHLAVANPOUR et M. EKLUND : Thermal ageing of mineral insulating oil and krafts paper. *In TechCon Asia-Pacific Conference*, p. 57–59, 2003.
- T. PAILLAT, N. CHARVET, O. MOREAU, G. MORTHA, Y. BERTRAND et G. TOUCHARD : Influence of pressboard ionizable groups on static electrification in power transformers. *In Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, p. 180–183, 2002.
- T. PAILLAT, L. ONIC, O. MOREAU, Y. BERTRAND, G. MORTHA, N. CHARVET et G. TOUCHARD : Influence of pressboard physico-chemical composition on static electrification in power transformers. *In IEEE Trans. on Industry Applications*, vol. 39, p. 346–354, 2003.
- T. PAINTER : Influence of cosolutes upon the conformation of carbohydrates in aqueous solution. I. Dependence upon the anion of the relative rates of hydrolysis of the anomeric methyl glucopyranosides in aqueous mineral acids. *Acta Chem. Scand.*, 27:3839–3860, 1973.
- Z. PING, Q. NGUYEN, S. CHEN, J. ZHOU et Y. DING : States of water in different hydrophilic polymers- DSC and FTIR studies. *Polymer*, 42:8461–8467, 2001.
- V. PRABHASHANKAR et D. BADKAS : Mechanism of oxidation of transformer oils. *Journal of Institute of Petroleum*, 47:210–211, 1961.
- C. RAVAT, J. DUMONCEAU et F. MONTEIL-RIVERA : Acid/base and Cu(II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran: modelling by the surface complexation model. *Water Research*, 34:1327–1339, 2000.
- S. M. C. RITCHIE, L. G. BACHAS, T. OLIN, S. K. SIKDAR et D. BHATTACHARYYA : Surface modification of silica- and cellulose-based microfiltration membranes with functional polyamino acids for heavy metal sorption. *Langmuir*, 15:6346–6357, 1999.

-
- J. ROBERTS : *The chemistry of paper*, chap. 2, p. 11–25. The Royal Society of Chemistry, 1996.
- F. SHAFIZADEH et A. G. BRADBURY : Kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 23:1431–1442, 1979.
- Y. K. SHEIRETOV : Dielectrometry measurements of moisture dynamics in oil-impregnated pressboard. Rap. de Master, Massachusetts Institute of Technology, 1994.
- S. SHIMIZU, H. MURATA et M. HONDA : Electrostatics in power transformers. *IEEE Transaction on Power Apparatus and Systems*, 98:1244–1250, 1979.
- D. H. SHROFF et A. W. STANNETT : Review of paper ageing in power transformers. *I.E.E. Proceedings C*, 132:312–319, 1985.
- E. SJOSTROM : The origin of charge on cellulosic fibers. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, p. 90–93, 1989.
- P. STENIUS et R. ALÉN : *Papermaking Science and Technology*, chap. 1, p. 12–57. Tappi Press, 2000.
- O. STERN : *Z. Elektrochem*, 30:508, 1924.
- W. STUMM, C. HUANG et S. JENKINS : Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chemica Acta*, 42:223–245, 1970.
- R. SUBRAMANIAN et V. LAKSHMINARAYANAN : Effect of adsorption of some azole on copper passivation in alkaline medium. *Corrosion Science*, 44:535–554, 2002.
- V. SVEDAS : Cellulose-water vapour interaction investigated by spectrometric and ultra-high-frequency methods. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31:1752–1756, 1998.
- R. TAMURA, Y. MIURA, T. WATANABE, T. ISHII, N. YAMADA et T. NITTA : Static electrification by forced oil flow in large power transformers. *IEEE Transaction on Power Apparatus and Systems*, 99:235–243, 1980.
- T. TANAKA, N. YAMADA et Y. YASOJIMA : Characteristics of streaming electrification in pressboard pipe and the influence of an external field. *Journal of Electrostatics*, 17:215–234, 1985.
- L. TORN, L. KOOPAL, A. de KEIZER et J. LYKLEMA : Adsorption of nonionic surfactants on cellulose surfaces: adsorbed amounts and kinetics. *Langmuir*, 21:7768–7775, 2005.
- G. TOUCHARD : Étude du transport de charges dans les liquides diélectriques. Thèse d'Etat, Université de Poitiers, 1978.
- G. TOUCHARD et P. DUMARGUE : Transport de charges électriques par convection d'un liquide diélectrique dans une conduite cylindrique métallique : la couche diffuse dans

-
- un conduite circulaire et entre deux plans parallèles. *Electrochimica Acta*, 20:125–135, 1975.
- G. TOUCHARD, T. PAILLAT et P. MAS : Électrisation par écoulement d'une huile synthétique (huile silicone) à la surface d'un carton de transformateur électrique de puissance. Rap. tech. M11C28651/EL878, EDF, 2001.
- G. TOUCHARD, T. W. PATZEK et C. J. RADKE : A physicochemical explanation for flow electrification in low-conductivity liquids. *IEEE Transaction on Industrial Applications*, 32:1051–1057, 1996.
- M. TOWERS et A. SCALLAN : Predicting the ion-exchange of kraft pulps using Donnan theory. *Journal of Pulp and Paper Science*, 22:332–337, 1996.
- M. ULMANU, Y. MARANON, E. FERNANDEZ, L. CASTRILLON, I. ANGER et D. DUMITRIU : Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water, Air, and Soil Pollution*, 142:3357–373, 2003.
- M. ULMANU, T. SEGARCEANU, C. VASILIU et I. ANGER : Removal of copper from diluted aqueous solutions by adsorbent and ion exchange materials. *In SCI Conference*, 1996.
- P. VALLETTE et C. DE CHOUDENS : *Le Bois, la Pate, le Papier*, chap. 3, p. 90–98. Centre Technique du Papier, 1992.
- A. VARL et M. KONCAN-GRADNIK : Early detected transformers incipient faults by means of physical-chemical diagnostics. *In IEEE Int. Conf. on Dielectric Liquids*, p. 253–255, 2005.
- J. VERGNE : *Étude du vieillissement physico-chimique du complexe papier-huile dans les transformateurs électriques*. Thèse de doctorat, INP Toulouse, 1992.
- P. A. VON GUGGENBERG : *Application of interdigital dielectrometry to moisture and double layer measurements in transformer insulation*. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1993.
- U. VON PIDOLL : Testing products and processes with regard to electrostatic hazards. *In Proceedings of the IEJ-ESA Joint symposium on Electrostatics*, p. 245–254, 2004.
- H. WALMSLEY : The generation of electric currents by turbulent flow of dielectric liquids: long pipes. *Journal of Phys. D : Appl. Phys.*, 15:1917–1834, 1981.
- A. P. WASHABAUGH et M. ZAHN : Flow electrification measurements of transformer insulation using a couette flow facility. *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation.*, 3:161–181, 1996.
- R. WHISTLER et J. BEMILLER, édés. *Methods in Carbohydrate Chemistry*, p. 31. Academic Press, New York, 1963.

-
- M. YASUDA, K. GOTO, H. OKUBO, T. ISHII, E. MORI et M. MASUGANA : Suppression of static electrification of insulating oil for large power transformers. *IEEE Transaction on Power Apparatus and Systems*, 101:4272–4280, 1982.
- G. ZOGRAFI, M. J. KONTRY, A. Y. S. YANG et G. S. BRENNER : Surface area and water vapor sorption of microcrystalline cellulose. *International Journal of Pharmaceutics*, 18:99–116, 1984.

Publications et communications relatives à la thèse

Publications

A. BOURGEOIS, T. PAILLAT, G. MORTHA, O. MOREAU, G. TOUCHARD : Flow electrification in power transformers : salt-type additive as a potential remedy? *Journal of Electrostatics*, 63 :877, 2005.

A. BOURGEOIS, T. PAILLAT, G. MORTHA, O. MOREAU, Y. BERTRAND, G. TOUCHARD : Flow electrification in power transformers : Study of a potential remedy, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13 :650, 2006.

A. BOURGEOIS, G. MORTHA, Y. BERTRAND, T. PAILLAT, O. MOREAU, P. MAS, G. TOUCHARD : Flow electrification in power transformers : acid-base interactions at the oil-pressboard interface, *IEEE Transactions on Industry Applications*, submitted.

Communications

A. BOURGEOIS, G. MORTHA, N. MARLIN, L. ONIC, N. CHARVET, T. PAILLAT, G. TOUCHARD, O. MOREAU : Influence of cellulosic pressboards physical chemical composition on static electrification in power transformers, *In Proc. 8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, Letvia, August 2004.

A. BOURGEOIS, T. PAILLAT, G. MORTHA, P. MAS, G. TOUCHARD, O. MOREAU, Y. BERTRAND : ECT : Influence des caractéristiques du papier-filtre, *In Proc. Société Française d'Électrostatique*, Poitiers, France, septembre 2004.

A. BOURGEOIS, T. PAILLAT, G. MORTHA, O. MOREAU, G. TOUCHARD : Influence of physico-chemical properties of cellulosic pulp on electric charge generation under oil flow through paper, *In Proc 13th International Symposium on Wood Fibers and Pulping Chemistry*, Auckland, New Zealand, May 2005.

A. BOURGEOIS, T. PAILLAT, G. MORTHA, O. MOREAU, G. TOUCHARD : Flow electrification in power transformers : salt-type additive as a potential remedy? *In Proc. 10th International Conference on Electrostatics*, Helsinki, Finland, June 2005.

A. BOURGEOIS, T. PAILLAT, G. MORTHA, O. MOREAU, Y. BERTRAND, G. TOUCHARD : Flow electrification in power transformers : Study of a potential remedy, *In Proc. International Conference on Dielectric Liquids*, Coimbra, Portugal, July 2005.

A. BOURGEOIS, G. MORTHA, Y. BERTRAND, T. PAILLAT, O. MOREAU, P. MAS, G. TOUCHARD : Flow electrification in power transformers : acid-base interactions at the oil-pressboard interface, *In Proc. Institute of Electrostatics Japan and Electrostatics Society of America Joint Symposium*, Berkeley, USA, June 2006.

Awards

Young Scientist Award, 10th International Conference on Electrostatics, Helsinki, Finland, June 2005.

First Place Award, Student Paper Competition, Electrostatics Society of America, Berkeley, USA, June 2006.

Étude du phénomène d'électrisation par écoulement sur les cartons des transformateurs de puissance

Les phénomènes d'électrisation par écoulement dans les transformateurs haute tension prennent naissance à l'interface entre l'huile minérale et les écrans de carton placés entre les bobinages électriques. L'écoulement de l'huile à la surface du carton génère des charges électriques à l'interface, positives dans l'huile, négatives dans le carton. Les charges positives sont transportées par l'huile jusqu'à ce qu'elles rencontrent des parties du transformateur reliées à la terre. En revanche, les charges négatives formées dans le carton s'y accumulent. Afin d'inhiber ce phénomène d'électrisation, qui peut être à l'origine de claquage destructif du transformateur, il a été nécessaire d'étudier les matériaux mis en cause, en particulier le carton. Les premiers travaux ont mis en relief l'influence de la nature chimique des matières premières cellulosiques du carton kraft, et par la suite, ont porté une attention particulière à la présence ou à l'absence de fonctions ionisables à bas pH, les fonctions carboxyle. La recherche d'un remède et la nécessité d'approfondir les connaissances sur le phénomène ont conduit à étudier l'influence de divers additifs, ajoutés dans l'huile ou dans le matériau cellulosique. Un travail important a été consacré à l'ajout de sels ioniques en vue de neutraliser les fonctions carboxyle. Les résultats se sont révélés significatifs mais de répétabilité variable. Puis, des additifs acides et basiques ont été testés, lesquels ont produit des atténuations de la charge générée. De plus, des résultats intéressants (inversion du signe de la charge) ont été obtenus avec des surfactants, tel que le triton X100. Finalement, il a été montré qu'une partie de la génération de charge est expliquée par les interactions entre l'eau et les impuretés contenues dans l'huile, d'une part, et les fonctions carboxyle du matériau cellulosique, d'autre part. A la lumière de tous les résultats obtenus, des explications quant aux processus physico-chimiques intervenant dans le phénomène d'électrisation par écoulement ont pu être proposées.

Mots clés : transformateur de puissance, électrisation par écoulement, double couche électrique, matériaux ligno-cellulosiques, huiles minérales, additifs

Study of flow electrification phenomena on high power transformers pressboards

Flow electrification phenomena in power transformers take place at the oil-cellulosic material interface. Oil flowing past the pressboard generates electrical charges at the interface : the pressboard becomes negatively charged, the oil becomes positively charged. This phenomenon can lead to electrical discharges and, in the worst cases, to the transformer failure. To protect power transformers from this phenomenon, the materials involved in the electric charge generation have to be studied in detail. The first experiments have shown that the chemical nature of the cellulosic pulp used to manufacture the pressboard has an influence on the electrical charge generation. The role of acidic functional groups ionisable at low pH, such as carboxyl groups, was studied in detail. Several additives, incorporated in the oil or in the cellulosic material, were tested to improve the understanding of flow electrification and find a remedy against it. An important work has been done testing the effect of different chemical salts to neutralise the carboxyl groups. Acido-basic compounds were added in the oil, and they reduced the charge generation. Moreover, interesting results were found with surfactants (charge inversion), especially with Triton X100. Finally, it was shown that one part of the charge generation is due to interactions between water and impurities contained in the oil with fibres carboxyl groups of fibres. Considering all the results obtained, interpretations concerning the physical chemical phenomena taking place at the interface have been proposed.

Keywords : power transformer, flow electrification, electrical double layer, ligno-cellulosic materials, mineral oil, additives