Étude et modélisation du vieillissement sous contraintes électrothermiques de l'isolant pour câble de transport d'énergie haute tension à courant continu

Aurelien Hascoat

▶ **To cite this version:**

Aurelien Hascoat. Étude et modélisation du vieillissement sous contraintes électrothermiques de l'isolant pour câble de transport d'énergie haute tension à courant continu. Energie électrique. Université de montpellier, 2016. Français. NNT : . tel-01960676

HAL Id: tel-01960676

https://theses.hal.science/tel-01960676

Submitted on 19 Dec 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par **l'Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale
Information, Structures, systèmes (I2S)

Et de l'unité de recherche
Institut d'Electronique et des Systèmes (IES)

Spécialité : **Electronique**

Présentée par **Aurélien HASCOAT**

Étude et modélisation du vieillissement sous contraintes électrothermiques de l'isolant pour câble de transport d'énergie haute tension à courant continu

Soutenue le 16 décembre 2016 devant le jury composé de

Juan MARTINEZ-VEGA, Professeur, Université de Toulouse	Rapporteur
Lionel FLANDIN, Professeur, Université de Savoie	Rapporteur
Wilfried FRELIN, Ingénieur de recherche, EDF R&D	Examinateur
Pierre HONDAA, Ingénieur de recherche, RTE	Examinateur
Dominique LE ROUX, Ingénieur de recherche, BOREALIS	Examinateur
Jean-Pierre HABAS, Professeur, Université de Montpellier	Examinateur
Jérôme CASTELLON, Maitre de Conférences HDR, Université de Montpellier	Co-Directeur de thèse
Serge AGNEL, Professeur à l'Université de Montpellier	Directeur de thèse

A mon père, ma mère, mon frère et à mon épouseAnh yêu em

Remerciements

Durant ces travaux de recherche, j'ai été accueilli par le groupe M24 du Laboratoire des Matériels Electriques (LME) d'EDF Lab – Les Renardières (France). Ces travaux de recherche ont aussi été réalisés au sein du laboratoire IES (Institut d'Electronique et des Systèmes) de Montpellier, France. J'ai également fait partie de l'équipe GEM (Groupe Energie et Matériaux), dans le département systèmes énergie fiabilité radiations.

J'adresse en premier lieu mes remerciements à Juan Martinez Vega ainsi qu'à Lionel Flandin pour avoir accepté de rapporter sur ces travaux.

Ce travail de thèse n'aurait pu atteindre un tel niveau de qualité sans l'expérience, les conseils ainsi que le recul aussi bien d'ordre scientifique que rédactionnel ou pédagogique de mes directeurs de thèse : Serge Agnel et Jérôme Castellon. J'ai bénéficié grâce à eux du meilleur encadrement qui puisse être octroyé à un doctorant. Je tiens donc à leur exprimer ici toute ma reconnaissance.

Ces travaux issus d'un financement CIFRE ont été influencés par la nécessité de construire le réseau électrique de demain et par conséquent, par le besoin de développer la compréhension des mécanismes de vieillissement mis en jeu dans les câbles de ce réseau. Cette volonté a été concrétisée par la participation de EDF, RTE et de Borealis. J'adresse en premier lieu, une gratitude particulière à Wilfried Frelin pour son immense implication tout au long de cette thèse et pour son encadrement de grande qualité. J'adresse également tous mes remerciements à Philippe Baraton, Philippe Egrot et Bruno Montenat pour EDF, Pierre Hondâa et Soraya Ammi pour RTE, Dominique Le Roux, Virginie Eriksson et Johan Andersson pour Borealis.

Je remercie également Olivier Guille pour ses conseils, sa grande expérience technique et sa convivialité. Je salue également la convivialité des autres membres de l'équipe GEM du laboratoire IES : Odile, Diana, Phanuel, Xavier, Guillaume, Hanen, Shuo, Achraf ainsi que les anciens membres de l'équipe.

J'adresse enfin mes remerciements et mon amour éternels à mon épouse, Huyền qui a supporté ces si nombreux week-end end entiers et ces trop nombreuses nuits à travailler et qui m'a supporté durant ces années et à mes parents Alain et Claude pour leur soutien infaillible.

Summary

The present work concerns the study of the cross-linked polyethylene (XLPE) used for high voltage direct current (HVDC) cable insulation. The electrical properties of XLPE have been widely studied under AC stress, however the behavior of these materials under high DC stress is less known and needs thorough investigation. The insulation should be better understood in terms of dielectric behavior and lifetime. A better knowledge of HVDC insulation could allow manufacturers, utilities and TSO's to propose a relevant qualification processes and to ensure that cable systems will remain safe and operational during their entire lifetime.

Firstly, this work introduces HVDC cables and especially the physical and chemical stresses assumed by the cross-linked polyethylene (XLPE) insulation due to service conditions. XLPE insulation is the result of the reticulation of low density polyethylene (LDPE), with a peroxide such as dicumyl peroxide. The cross-linking reaction generates decomposition products in the insulation. The cables, degassed in order to reduce the amount of decomposition products, contain additives such as antioxidant agents, protecting the insulation during the production of HVDC cables and during operation. The stresses can influence the insulation dielectric properties. As example, the presence and the development of electric charges could influence the lifetime of the insulation.

The injection and conduction properties, the dielectric loss mechanisms, the breakdown field, the space charge accumulation and some physical and chemical properties have been investigated for the material in its initial state. For this work, XLPE samples (Rogowski cup) with semi-conductive electrodes have been made. Under thermal and electrical stresses, electric charges can be injected in the insulating material and then participate to the conduction, according to different mechanisms. Dominant mechanisms have been identified according to the applied electric field: Schottky-type injection and Space Charge Limited Current (SCLC) conduction. Concerning the dielectric loss mechanisms, the low frequency mechanisms are nearly DC conduction at room temperature and DC conduction for higher temperatures. Furthermore, the dielectric loss factor increases when temperature increases. The breakdown field has been measured at room temperature giving by using the Weibull's law 375 kV/mm. The space charges have been measured using the Thermal Step Method (TSM). These analyses show that two types of charge are present in the material (homocharge and heterocharge). This effect is influenced by temperature and electric field. The total electric field (sum of the applied electric field and the electric field due to space charge) reaches about 100 kV/mm, when 60 kV/mm is applied. Concerning the physical and chemical properties of XLPE samples, the melting point has been measured at 103°C and the crystallinity ratio is about 39 %. Before ageing, the carbonyl index, due to the slight presence of carbonyl bonds, has been assessed at 0.5.

The impact of a combined electric and thermal stress on dielectric properties has been studied at 70, 80 and 90°C under 30 and 60 kV/mm during 857 days of aging tests. Breakdowns have been recorded only for samples aged at 90°C under 60 kV/mm. Increases of electrical capacitance and loss factor, possibly linked to the consumption of the antioxidant, have been observed only at 90°C, after 700 days and 400 days under 30 and 60 $kV.mm^{-1}$ respectively. Space charge analysis has also shown significant evolutions. Differences have been observed as a function of ageing test temperature, applied electric field stress and ageing time. These results have been used to propose an ageing mechanism taking into account the development of space charges and based on the consumption of the antioxidant, leading to the growth of an XLPE oxidized layer near the semi-conductive electrodes and to a possible reduction in the virtual thickness of the insulation that could explain the sample breakdown.. These results are specific to the testing protocole (Rogowski plaques in air circulation oven) and the proposed theory would need to be confirmed on specimens more representative from an HVDC cable with an aluminium screen (i.e. insulation protected from air).

L'objet de ce travail de thèse est l'étude du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) utilisé pour les câbles haute tension à courant continu (HTCC). Les propriétés électriques du PRC ont été largement étudiées en alternatif mais sont moins bien connues dans le cadre d'une contrainte continue. Une meilleure compréhension des propriétés diélectriques et de la durée de vie pourraient permettre aux fabricants et utilisateurs de proposer des tests de qualification et s'assurer du bon fonctionnement des systèmes de câble durant leur exploitation.

Ces travaux présentent dans un premier temps les câbles utilisés pour le transport HTCC ainsi que les contraintes physiques et chimiques endurées par le PRC, issu de la réaction de réticulation du polyéthylène basse densité amorcée par le peroxyde dicumylique. Il en résulte la présence de sous-produits, dont la majorité est évacuée par un traitement de dégazage. Un additif antioxydant est par ailleurs ajouté à l'isolant du câble pour protéger le PRC durant la production puis l'exploitation du câble. Les contraintes appliquées peuvent influencer les propriétés diélectriques de l'isolant, notamment la présence et le développement de charges électriques piégées (ou charges d'espace).

Les propriétés de conduction en volume, les mécanismes de pertes diélectriques, la rigidité électrique, la charge d'espace et certaines propriétés physico-chimiques du matériau ont ainsi été étudiées. Pour ce travail, des disques de PRC munis d'électrodes semi-conductrices (échantillons de type Rogowski) ont été réalisés. Sous l'effet des contraintes électrothermiques, des charges électriques peuvent acquérir assez d'énergie pour être injectées puis participer à la conduction dans le volume de l'isolant. Selon la valeur du champ électrique appliqué, nous avons mis en évidence que le mécanisme d'injection dominant est l'effet Schottky et le mécanisme de transport majoritaire est de type « courant limité par charge d'espace » (usuellement appelé SCLC). En ce qui concerne les mécanismes de pertes, à faible fréquence, le mécanisme de conduction quasi DC a été identifié à température ambiante tandis qu'à 70, 80 et 90°C, la conduction DC a été mise en évidence. De plus, les pertes augmentent lorsque la température d'étude augmente. La rigidité diélectrique a été déterminée à 375 kV/mm à température ambiante, en utilisant la loi de Weibull. La charge d'espace a été étudiée en utilisant la méthode de l'onde thermique (MOT). Ces analyses ont montré la présence de deux types de charges dans le matériau : homocharge et hétérocharge. La prédominance d'un type de charge par rapport à un autre est influencée par le champ électrique et la température. Le champ électrique total (addition du champ électrique dû à la charge d'espace et avec le champ électrique appliqué) atteint jusqu'à 100 kV/mm en appliquant 60 kV.mm. Les caractérisations physico-chimiques ont montré une température de fusion du matériau de 103°C et un taux de cristallinité de 39 %. Avant l'application de contraintes, l'index de carbonyles, indiquant la présence de liaisons carbonyles a été évalué à 0,5.

L'impact de contraintes électrothermiques sur les propriétés diélectriques du PRC a été étudié à 70, 80 et 90°C sous 30 et 60 kV/mm sur une durée de test de vieillissement de 857 jours. Le claquage des échantillons n'a été observé que sous 60 $kV.mm^{-1}$ et 90°C Des augmentations de la capacité et du facteur de pertes ont été observées et pourraient être assignées à la consommation de l'antioxydant à 90°C, quelle que soit la contrainte électrique. La charge d'espace a elle aussi montré des évolutions significatives. Des différences ont été observées en fonction de la température, du champ électrique et de la durée de vieillissement. Ces résultats ont été utilisés pour proposer une cinématique de vieillissement prenant en compte la charge d'espace et basé sur la consommation d'antioxydant menant à la croissance d'une couche de PRC oxydé proche des électrodes semi-conductrices, n'assurant plus sa fonction principale ce qui, à termes, par diminution virtuelle de l'épaisseur d'isolant utile, pouvait conduire à la rupture diélectrique. Ces résultats sont spécifique au protocole d'essai (plaques de type Rogowski dans étuve à circulation d'air) et la théorie proposée devra être vérifiée sur des échantillons plus representatifs d'un câble HVDC avec écran aluminium (isolation protégée de l'air).

INTRODUCTION GENERALE 19
1. CABLES HAUTE TENSION A COURANT CONTINU (HTCC) 25
1.1. INTRODUCTION 25
1.1.1. COMPOSITION D'UN CABLE HVDC 25
1.1.2. COMPORTEMENT ELECTRIQUE DES CABLES 27
1.1.2.1. En courant alternatif 27
1.1.2.2. En courant continu 28
1.2. ISOLANTS POUR CABLES HVDC 29
1.2.1. PAPIER IMPREGNE EN MASSE (MI) 29
1.2.2. ISOLATION SYNTHETIQUE EXTRUDE 29
1.2.2.1. Généralités 29
1.2.2.2. Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) 30
1.2.2.3. Influence des sous-produits de réticulation 31
1.2.2.4. Influence de la morphologie sur les propriétés electriques 33
1.2.2.5. Influence des Additifs 34
1.3. LES CONTRAINTES APPLIQUEES A L'ISOLATION 34
1.3.1. CONTRAINTES ELECTRIQUES 34
1.3.2. CONTRAINTES THERMIQUES 35
1.3.3. CONTRAINTES MECANIQUES 35
1.3.4. CONTRAINTES ENVIRONNEMENTALES 36
1.3.4.1. Contraintes aqueuses 36
1.3.4.2. Contrainte oxydative 37
1.3.5. CONCLUSIONS 37
1.4. PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'ISOLANT ET EFFETS DES CONTRAINTES APPLIQUEES 38
1.4.1. PERMITTIVITE DIELECTRIQUE ET EFFETS DES CONTRAINTES 38
1.4.1.1. Permittivité diélectrique 38
1.4.1.2. Effets des contraintes sur la permittivité diélectrique 38
1.4.2. FACTEUR DE PERTES DIELECTRIQUES ET EFFETS DES CONTRAINTES 39
1.4.2.1. Facteur de pertes diélectriques 39
1.4.2.2 Effets des contraintes sur le facteur de pertes 41
1.4.3. RIGIDITE DIELECTRIQUE ET EFFETS DES CONTRAINTES 41
1.4.3.1. Rigidité diélectrique 41
1.4.3.2. Défaillance et mécanismes 41
1.4.3.3. Arborescences 43
1.4.3.3.1. Arborescences électrochimiques 43
1.4.3.3.2. Arborescences électriques 43
1.4.4. RESISTIVITE ELECTRIQUE ET EFFETS DES CONTRAINTES 44
1.4.4.1. Résistivité électrique 44
1.4.4.2. Effets des contraintes sur la résistivité électrique 45

1.4.5. CHARGE D'ESPACE ET EFFETS DES CONTRAINTES 45
1.4.5.1. Définition des charges d'espace 45
1.4.5.2. Origines des charges d'espace 46
1.4.5.3. Notion d'homocharges et d'hétérocharges 47
1.4.5.4. Effets des contraintes sur la charge d'espace 47
1.4.5.5. Relaxation de la charge d'espace 48
1.4.5.6. Influence de la température sur la charge d'espace 48
1.4.5.6.1. Régime permanent et conductivité σ(T) et σ(T,E) 48
1.4.5.6.2. Régime transitoire et conductivité σ(T) et σ(T,E) 51
1.5. EFFETS LIES A LA PRESENCE DES SOUS-PRODUITS DE RETICULATION DANS L'ISOLANT SOUS CONTRAINTES 53
1.5.1. INFLUENCE DU DEGAZAGE 53
1.5.2. EFFETS DES SOUS-PRODUITS DE RETICULATION SUR LES ARBORESCENCES ELECTRIQUES ET L'INJECTION DE CHARGES 53
1.5.3. EFFETS DES SOUS-PRODUITS DE RETICULATION SUR L'ACCUMULATION DE CHARGES ET SUR LA RUPTURE DIELECTRIQUE 53
1.6. CONCLUSION 54
2. PHENOMENES ELECTRIQUES ET MODELES DE VIEILLISSEMENT 57
2.1. INTRODUCTION 57
2.2. LES PHENOMENES DE POLARISATION 57
2.2.1. GENERALITES 57
2.2.2. MECANISMES DE POLARISATION 57
2.3. INJECTION DE CHARGES DANS UN ISOLANT 58
2.3.1. GENERALITES 58
2.3.2. MECANISMES D'INJECTION DE CHARGES A L'INTERFACE 60
2.3.2.1. Effet Schottky : injection à forte température et faible champ électrique 60
2.3.2.2. Effet Fowler-Nordheim : injection à basse température et fort champ électrique 61
2.3.2.3. Effet tunnel assisté thermiquement : injection à fort champ et forte température 61
2.4. TRANSPORT DE CHARGES DANS LE VOLUME D'UN ISOLANT 61
2.4.1. GENERALITES 61
2.4.2. CONDUCTION LIMITEE PAR CHARGES D'ESPACE 61
2.4.3. EFFET POOLE-FRENKEL 64
2.4.4. CONDUCTION PAR SAUT (OU « HOPPING ») 65
2.5. MODES DE VIEILLISSEMENT 65
2.5.1. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE 66
2.5.2. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE 66
2.5.3. VIEILLISSEMENT SOUS CONTRAINTE ELECTRIQUE 69
2.5.3.1. Scénario de vieillissement dû aux décharges partielles 70
2.5.3.2. Scénario de vieillissement dû aux charges d'espace 72

2.6. MODELES DE VIEILLISSEMENT 73
2.6.1. INTRODUCTION A L'ENERGIE D'ACTIVATION (ARRHENIUS) 73
2.6.2. LOI DE PUISSANCE INVERSE 74
2.6.3. APPROCHE CINETIQUE SELON ZHURKOV 75
2.6.4. APPROCHE THERMODYNAMIQUE SELON CRINE 76
2.6.5. APPROCHE THERMOELECTRIQUE SELON DISSADO-MAZZANTI-MONTANARI (DMM) 78
2.6.6. APPROCHE ELECTROMECANIQUE SELON LEWIS 81
2.7. CONCLUSION 83
3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 85
3.1. INTRODUCTION 85
3.2. METHODES NON DESTRUCTIVES DE MESURE DE CHARGES D'ESPACE 85
3.2.1. GENERALITES SUR LES METHODES DE MESURE 85
3.2.2. METHODES THERMIQUES 86
3.2.2.1. Méthode de l'onde thermique (MOT ou TSM) 87
3.2.2.1.1. Principe de la MOT pour la mesure hors tension 87
3.2.2.1.2. Mesure sous champ électrique appliqué continu 89
3.2.2.1.3. Etalonnage - Mesure sous faible champ électrique continu 90
3.2.2.1.4. Traitement mathématique des signaux MOT 91
3.3. RESISTIVITE VOLUMIQUE ET CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION 92
3.3.1. MESURE DE RESISTIVITE VOLUMIQUE 92
3.3.2. CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION 94
3.4. SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE 94
3.5. RIGIDITE DIELECTRIQUE 95
3.5.1. ASPECTS EXPERIMENTAUX 95
3.5.2. TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES 96
3.6. MESURES PHYSICO-CHIMIQUES 97
3.6.1. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC) 97
3.6.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR) 99
3.6.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET DIFFRACTION DES RAYONS X 100
3.7. CONCLUSION 102
4. CARACTERISATION DU MATERIAU A L'ETAT INITIAL 105
4.1. INTRODUCTION 105
4.2. ECHANTILLONS 105
4.3. CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION 108
4.3.1. OBJECTIFS ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL 108
4.3.2. RESULTATS ET DISCUSSION 109
4.3.2.1. Recherche du mécanisme d'injection prédominant 109
4.3.2.2. Recherche du mécanisme de conduction prédominant 111

4.3.2.2.1. Conduction de type Poole-Frenkel 111
4.3.2.2.2. Conduction de type « ohmique » 112
4.3.2.2.3. Conduction limitée par charges d'espace (ou Space Charge Limited Current – SCLC) 113
4.3.3. CONCLUSION 114

4.4. PERMITTIVITE ET FACTEUR DE PERTES DIELECTRIQUES 115
4.4.1. OBJECTIFS ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL 115
4.4.2. RESULTATS ET DISCUSSION 116
4.4.3. CONCLUSION 119

4.5. RIGIDITE DIELECTRIQUE SOUS CHAMP ELECTRIQUE CONTINU 119
4.5.1. OBJECTIFS ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL 119
4.5.2. RESULTATS ET DISCUSSION 120

4.6. CHARGES D'ESPACE ET CHAMPS ELECTRIQUES RESIDUELS 121
4.6.1. OBJECTIFS ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL 121
4.6.2. RESULTATS ET DISCUSSION 122
4.6.3. CONCLUSION 128

4.7. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES 129
4.7.1. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC) 129
4.7.1.1. Objectif et protocole expérimental 129
4.7.1.2. Résultats et discussion 129
4.7.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR) 130
4.7.2.1. Objectif et protocole expérimental 130
4.7.2.2. Résultats et discussion 130

4.8. CONCLUSIONS 131

5. ETUDE ET MODELISATION DU VIEILLISSEMENT SOUS CONTRAINTES DE LONGUE DUREE 133

5.1. INTRODUCTION 133

5.2. CONDITIONS DES TESTS DE VIEILLISSEMENT 133

5.3. EVOLUTION A LONG TERME DES PROPRIETES DIELECTRIQUES 135
5.3.1. RESISTIVITE ELECTRIQUE VOLUMIQUE 135
5.3.1.1. Vieillissements sous 30 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C 137
5.3.1.2. Vieillissements sous 60 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C 138
5.3.1.3. Discussion 138
5.3.2. CAPACITE ELECTRIQUE ET FACTEUR DE PERTES DIELECTRIQUES 139
5.3.2.1. Vieillissements sous 30 kV/mm à 70, 80 et 90°C 140
5.3.2.2. Vieillissements sous 60 kV/mm à 70, 80 et 90°C 141
5.3.2.3. Discussions 142
5.3.3. RIGIDITE DIELECTRIQUE SOUS CHAMP ELECTRIQUE CONTINU 144
5.3.3.1. Vieillissements sous 60 kV/mm à 70, 80 et 90°C 144
5.3.3.2. Discussion 146

5.3.4. MESURES DE CHARGES D'ESPACE 147
5.3.4.1. Vieillissements sous 30 kV.mm-1 147
5.3.4.1.1. Echantillons vieillis sous 30 kV.mm-1 à 70°C 147
5.3.4.1.2. Echantillons vieillis sous 30 kV.mm-1 à 80°C 151
5.3.4.1.3. Echantillons vieillis sous 30 kV.mm-1 à 90°C 154
5.3.4.2. Vieillissements sous 60 kV/mm 157
5.3.4.2.1. Echantillons vieillis sous 60 kV.mm-1 à 70°C 157
5.3.4.2.2. Echantillons vieillis sous 60 kV.mm-1 à 80°C 160
5.3.4.2.3. Echantillons vieillis sous 60 kV.mm-1 à 90°C 163
5.3.4.3. Effet de la relaxation thermique sur l'état électrique 166
5.3.4.3.1. Objectif et protocole 166
5.3.4.3.2. Résultats 167
5.3.4.4. Influence de l'épaisseur d'isolant (PRC) sur la charge d'espace 167
5.3.4.4.1. Objectif et protocole 167
5.3.4.4.2. Résultats 168
5.3.4.4.3. Conclusion 171
5.3.4.5. Discussions sur les résultats de charge d'espace 171

5.4. RESULTATS DES CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES 173
5.4.1. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC) 173
5.4.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR) 174
5.4.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE / DIFFRACTION DES RAYONS X (MEB / DRX) 174
5.4.4. DISCUSSIONS 176

5.5. MISE EN PLACE D'UNE MATRICE D'ESSAIS 177
5.5.1. INTRODUCTION 177
5.5.2. MARQUEURS POTENTIELS DE VIEILLISSEMENT 179
5.5.3. RESULTATS DE MARQUEURS DE VIEILLISSEMENT 179

5.6. CINEMATIQUE DU VIEILLISSEMENT SOUS CONTRAINTES ELECTROTHERMIQUES 180
5.6.1. BASES DE LA PROPOSITION DE CINEMATIQUE 180
5.6.2. ETAPE 0 - POLARISATION UNIFORME A L'ETAT INITIAL 180
5.6.3. ETAPE 1 - ETABLISSEMENT D'UNE HOMOCHARGE MAJORITAIRE 181
5.6.4. ETAPE 2 – DEVELOPPEMENT DE L'HETEROCHARGE ET DIMINUTION DE L'HOMOCHARGE APPARENTE 183
5.6.5. ETAPE 3 - COMPENSATION APPARENTE DE L'HOMOCHARGE ET DE L'HETEROCHARGE 185
5.6.6. ETAPE 4 – HETEROCHARGE MAJORITAIRE 186
5.6.7. ETAPE 5 - CROISSANCE DE L'HETEROCHARGE 188
5.6.8. ETAPE 6 - OXYDATION LOCALISEE DU PRC 189
5.6.9. ETAPE FINALE – COUCHE OXYDEE DE PRC ET EPAISSEUR D'ISOLANT APPARENTE 192

5.7. CONCLUSION 194

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 197
BIBLIOGRAPHIE 202

Principales constantes et principaux symboles

μ	Facteur de mobilité des porteurs de charges ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$)
A_s	Constante de Richardson ($1.2\ 10^6$ $A.m^{-2}.K^{-2}$)
C	Capacité (F)
C_p	Capacité thermique massique ($J.g^{-1}$)
d	Epaisseur (m)
D	Diffusivité thermique du matériau ($m^2.s^{-1}$)
$D(z)$	Déplacement électrique selon la direction z ($C.m^{-2}$)
D_n	Coefficient de diffusion des électrons dans le matériau
E	Champ électrique ($V.m^{-1}$)
e	Charge élémentaire ($1,6\ 10^{-19}$ C)
E_a	Energie d'activation (J ou eV)
E_C	Champ électrique à la cathode ($V.m^{-1}$)
FEF	Coefficient de distorsion maximal entre le champ électrique réel et le champ électrique appliqué
h	Constante de Planck ($6.62\ 10^{-34}$ $m^2.kg.s^{-1}$)
I	Intensité du courant (A)
J	Flux de courant ($A.m^{-2}$)
k	Constante de Boltzmann ($1,38066\ 10^{-23}$ $J.K^{-1}$)
L	Durée de vie (s)
m_e	Masse de l'électron ($9,11\ 10^{-31}$ kg)
n_C	Nombre de porteurs de charge dans la bande de conduction
n_T	Nombre de porteurs de charge piégés
P	Probabilité de survenue de rupture diélectrique au champ électrique (Weibull)
P(z)	Polarisation selon la direction z
Q ou q	Charge électrique (C)
R	Résistance électrique (Ω)
R	Constante des gaz parfaits ($8,31$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
r_e et r_i	Rayon (m) respectivement externe et interne de l'isolant du câble
S	Surface (m^2)
T	Température (K)
t	Temps (s)
tan δ	Facteur de pertes diélectriques
U	Tension électrique (V)
V	Volume (m^3)
V_{TFL}	Tension correspondant au remplissage complet d'un niveau de pièges (Trap Filled Limit) (V)
x_m	Position de la hauteur maximale de barrière d'injection (m)
α	Coefficient de variation thermique de la résistivité électrique (K^{-1})
α	Fonction de dilatation et permittivité thermique utilisé pour la MOT
α	Facteur d'échelle lié à la statistique de Weibull (correspond au champ électrique de claquage ($V.m^{-1}$) pour $P(\alpha)=0,632$)

β	Coefficient de compressibilité isotherme (Pa^{-1})
β	Facteur de forme lié à la statistique de Weibull
β_{PF}	Constante de Poole-Frenkel $\sqrt{\left(\frac{e^3}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\right)}$ (8,00 10^{-24} C.m pour le matériau)
β_s	Constante de Schottky $\sqrt{\left(\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\right)}$ (4,00 10^{-24} C.m pour le matériau)
γ	Coefficient de renforcement du champ électrique
ΔT_0	Echelon thermique appliqué à l'échantillon (K).
ε, ε', ε"	Permittivité, partie réelle et partie complexe (respectivement) ($F.m^{-1}$)
ε_0	Permittivité du vide (8,85 10^{-12} $F.m^{-1}$)
ε_r, ε'_r ,$\varepsilon"_r$	Permittivité relative (2,3 pour le XLPE), partie réelle et partie complexe (respectivement)
K	Coefficient de variation électrique de la résistivité ($m.V^{-1}$)
λ	Conductivité thermique ($J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$)
ξ	Affinité électronique de l'isolant (J ou eV)
Φ	Barrière énergétique de l'isolant (J ou eV)
Φ_m	Energie de sortie de l'électron du métal (électrode) vers le vide (J ou eV)
ω	Pulsation électrique ($rad.s^{-1}$)
ρ	Résistivité électrique (Ω.m)
ρ_C	Densité de charge d'espace ($C.m^{-3}$)
ρ_P	Densité de charge de polarisation ($C.m^{-3}$)
$\rho(z)$	Densité de charge totale selon la direction z ($C.m^{-3}$)
σ	Conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)

Principales abréviations ou acronymes usuels et traductions

IES	Institut d'Electronique et des Systèmes de l'université de Montpellier
EDF	Electricité De France
RTE	Réseau de Transport d'Electricité
HVDC	High Voltage Direct Current – Haute Tension à Courant Continu (HTCC)
HVAC	High Voltage Alternative Current – Haute Tension à Courant Alternatif (HTCA)
MOT	Méthode de l'Onde Thermique – Thermal Step Method (TSM)
FTIR	Fourier Transformed InfraRed – Infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie Electronique à Balayage – Scanning Electronic Microscopy (SEM)
DRX	Diffraction des rayons X – X ray diffraction
PRC	Polyéthylène Réticulé Chimiquement – cross-Linked PolyEthylene (XLPE)
LDPE	Low Density PolyEthylene – Polyéthylène basse densité
DSC	Differential Scanning Calorimetry – Calorimétrie à Balayage Différentiel (CBD)
SCLC	Space Limited Charge Current – courant limité par charge d'espace
HPLC	High Performance Liquid Chromatography – chromatographie liquide à haute performance

Introduction générale

Introduction générale

L'acheminement de l'énergie et l'adaptation des réseaux de transports constituent actuellement des enjeux cruciaux. Nous pouvons citer, par exemple :

- Les projets de sites de production délocalisés (éolien offshore, photovoltaïque). En 2016, la capacité installée en éolien offshore est de 10 MW (contre 1426 MW en éolien terrestre) et 397 MW en photovoltaïque [RTE 16]. La production éolienne offshore devrait atteindre 6000 MW en 2020 [FEM 13]. A titre de comparaison, la future centrale nucléaire EPR de Flamanville sera en mesure de produire 1600 MW [CDE 16] ;
- La demande croissante de puissance disponible, dont la production devrait augmenter de 1,15 % tous les ans jusqu'en 2020, d'après RTE. Les scénarios envisagés par la Commission Energie [SYR 08] font état d'une augmentation de 38 à 70 % de la production de 2006 à 2050 ;
- L'échange d'énergie entre pays ayant des réseaux non synchronisés, comme par exemple entre la France et l'Angleterre, ou bien entre pays synchronisés pour le commerce de l'énergie, entre la France et l'Espagne par exemple ;
- L'énergie électrique n'est pas forcément consommée à proximité de son lieu de production. D'après RTE, cela entraine aujourd'hui une perte de l'énergie de transport comprise entre 2 et 2,2 % par an dans le réseau de transport. Sur le réseau de distribution, ces pertes représentent 6 % de l'énergie produite [CDE 14].

Le transport de l'énergie sur de longues distances, à moindre coût et à moindres pertes, devient ainsi un enjeu crucial pour la construction du réseau électrique de demain. Les centres de consommation seront de plus en plus éloignés des centres de production. Le transport par haute tension à courant continu (HTCC, ou HVDC en anglais – High Voltage Direct Current) permet dans certains cas un remplacement rentable du transport en courant alternatif (HTCA, ou usuellement, HVAC en anglais – High Voltage Alternative Current). Cette attractivité économique est liée à différents facteurs : le courant capacitif généré en régime alternatif doit être compensé via des infrastructures coûteuses pour maintenir la puissance d'énergie transitée sur de longues distances.Les pertes électriques plus faibles permettent également l'utilisation de sections de conducteurs plus faibles et donc, l'utilisation de câbles plus fins. En raison de coûts d'infrastructures plus élevés par rapport à l'alternatif, le transport en HVDC ne devient rentable qu'à partir d'une distance seuil ; ainsi, ce type de transport présente un coût réduit par rapport au transport en HVAC à partir d'environ 80 km de liaisons souterraines, d'environ 40 km pour les applications sous-marines et de 35 à 70 km pour les fermes éoliennes offshore [VAN 10]. Le coût supérieur en courant continu pour les plus faibles distances s'explique notamment par la différence de prix entre les stations de conversion nécessaires en DC et le poste de transformation nécessaire en AC. Pour des distances supérieures, les économies réalisées pour une liaison DC par rapport à une liaison AC peuvent s'expliquer par :

- Un nombre de câbles réduit (1 ou 2 en DC contre 3 en AC) ;
- Des pertes plus faibles qui se traduisent par des câbles de dimensions réduites pour une même puissance transportée ;
- Des coûts d'installation plus faibles, puisque le câble est de dimension moindre ;
- Une absence de coût lié à la compensation du réactif (inexistante en DC).

L'utilisation du transport en courant continu via des liaisons à longues distances représente donc un intérêt majeur pour l'exploitant. Toutefois, si l'intérêt est clairement avéré pour ce type de liaison, la connaissance du comportement à long terme du câble HVDC en exploitation n'est pas suffisante à ce jour, notamment en ce qui concerne le comportement de l'isolant synthétique en polyéthylène réticulé. C'est dans ce cadre que ces travaux de thèse ont été initiés.

L'objectif de ces travaux de thèse est ainsi d'étudier le comportement de l'isolant (polyéthylène réticulé chimiquement – PRC) soumis à des contraintes électrothermiques de longue durée, et de définir une loi de vieillissement prenant en compte les spécificités du transport en HVDC. La loi de vieillissement d'un câble HVDC, utilisée actuellement de façon empirique par la communauté, tient uniquement compte du gradient électrique appliqué à l'isolant. Il s'agit en fait d'une adaptation de la loi de puissance inverse utilisée en HVAC, où la valeur des coefficients utilisés est issue d'un consensus entre experts du domaine et choisie de manière à être conservatif. Or, en raison des particularités de l'application en courant continu, il est admis que la dégradation de l'isolation d'un câble HVDC peut dépendre de différents paramètres, comme :

- Le gradient électrique appliqué dans l'isolant ;
- Le gradient de température dans l'isolant ;
- La répartition des charges d'espace et du champ électrique interne résiduel qu'elles induisent ;
- Les contraintes mécaniques appliquées ;
- L'environnement du câble (humidité, corrosivité des sols ...) ;
- Les interactions entre ces différents paramètres.

Le premier chapitre du mémoire développe tout d'abord les avantages du transport en HVDC par rapport à celui en HVAC. Une présentation du câble à isolation synthétique est ensuite faite au travers d'une description des différents éléments constitutifs, dont l'isolant en polyéthylène réticulé chimiquement (PRC), objet de notre travail de recherche. Cette première section s'oriente ensuite vers les spécificités liées à la production et à la structure de cet isolant. Afin de pouvoir comprendre quelles sont les principales propriétés diélectriques du matériau et comment elles peuvent être influencées par les différentes contraintes appliquées, ces dernières sont passées en revue, en considérant notamment l'environnement du câble.

Le deuxième chapitre s'intéresse plus particulièrement aux phénomènes électriques pouvant opérer dans l'isolation PRC lorsque celui-ci est soumis à une contrainte électrothermique, notamment les différents phénomènes de polarisation ainsi que les mécanismes d'injection et de transport de charges dans le volume. La deuxième partie de ce chapitre met notamment en évidence que ces phénomènes électriques peuvent conduire à des modes de vieillissement du matériau, à la fois physiques et chimiques, dont la charge d'espace semblerait occuper un rôle majeur. En considérant l'étude des modes de vieillissement, une description des différents modèles de vieillissement est ensuite réalisée ; ces modèles peuvent être basés sur des aspects thermiques, électriques, mécaniques ou encore sur la charge d'espace.

Différentes propriétés (ou paramètres) électriques ou physico-chimiques, et notamment leur évolution en fonction du temps de mise sous contraintes, peuvent être révélatrices du vieillissement de l'isolant. Ces propriétés, telles que la résistivité électrique volumique, le facteur de pertes diélectriques, la permittivité, la rigidité diélectrique, la charge d'espace ont donc été étudiés dans le cadre de cette thèse. En raison de leur caractère destructif et du nombre d'échantillons à disposition, les analyses physico-chimiques n'ont cependant pas été menées de façon systématique.

Des mesures ponctuelles de la température de fusion, du taux de cristallinité et de l'index de carbonyles ont donc aussi été effectuées sur certains échantillon afin de tenter de mieux comprendre certains des phénomènes observés. Le troisième chapitre a ainsi pour objectif de décrire les moyens de caractérisation électriques et physico-chimiques, utilisés dans ce travail afin d'étudier les différentes propriétés du matériau isolant, tout d'abord dans son état initial (dès réception), puis au cours des essais de vieillissement que nous avons mis en place.

Afin d'étudier le comportement du matériau isolant, des échantillons sous la forme de disques isolants de type Rogowski ont été réalisés, avec de part et d'autre de la partie active isolante, des électrodes semi-conductrices. L'étude à l'état initial des propriétés du matériau isolant est ainsi présentée dans le Chapitre 4. Dans cette partie, le comportement diélectrique du matériau est notamment étudié sous faible champ, en fonction de la fréquence et de la température (spectroscopie diélectrique). La détermination des caractéristiques courant-tension nous permettra également de déterminer les valeurs de résistivité volumique apparente et d'étudier les mécanismes de conduction pour des champs électriques compris entre 2 et 60 $kV.mm^{-1}$, et pour des températures comprises entre 25 et 90°C. Nous analyserons ensuite les résultats de tests de rigidité diélectrique réalisés sur ces échantillons à température ambiante, ainsi que les densités de charges d'espace et de champ électrique interne obtenues après conditionnements électrothermiques des échantillons (champ de 2 à 60 $kV.mm^{-1}$, sous des températures comprises entre 70 et 90°C – identiques à celles qui seront ensuite utilisées lors des tests de vieillissement du matériau). D'autres travaux ont également été menés afin de déterminer certaines propriétés physico-chimiques du matériau dans son état initial. Ainsi, en utilisant la Calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC – Differential Scanning Calorimetry), la température de fusion et le taux de cristallinité seront déterminés. L'index de carbonyles sera également déterminé par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR – Fourier Transform InfraRed). L'ensemble de ces études de propriétés électriques et physico-chimiques pourra être considéré comme point de référence en vue de l'étude de vieillissement sous contraintes longue durée.

Le Chapitre 5 est consacré entièrement à l'étude du matériau durant un test de vieillissement de longue durée. La première partie expose les résultats liés à l'étude du PRC, placé sous contraintes continues de longue durée (30 et 60 $kV.mm^{-1}$, à 70, 80 et 90°C, pendant 857 jours). Dans ce cadre, différentes propriétés (charge d'espace, champ électrique interne, résistivité électrique, rigidité diélectrique, facteur de pertes diélectriques et permittivité) ont été périodiquement mesurées durant le test de vieillissement, afin de dégager des marqueurs potentiels de vieillissement. Dans la deuxième partie du chapitre, la problématique concernant la mise en place d'un modèle de durée de vie est tout d'abord discutée, puis une modélisation de la cinématique de vieillissement du matériau isolant est proposée, en s'appuyant à la fois sur les résultats issus des tests de longue durée, mais également sur quelques analyses physico-chimiques complémentaires réalisées sur certains échantillons vieillis (température de fusion, taux de cristallinité, index de carbonyles …).

Chapitre 1

Câbles haute tension à courant continu

1. Câbles haute tension à courant continu (HTCC)

1.1. Introduction

La technologie de transport en haute tension à courant continu (HTCC, ou HVDC en anglais – High Voltage Direct Current) est apparue pour la première fois en 1882 à l'exposition électrotechnique allemande. Le système devait fonctionner à 2 kV et avait pour ambition de relier Munich à Miesbach pour une distance de 57 km, cependant une défaillance a été constatée après seulement quelques jours d'utilisation. Après la réussite d'établissement de lignes continues (630 kW – 14 kV de 120 km Italie en 1889, 30 MW – 125 kV de 180 km en France en 1906…), le transport en courant continu a peu à peu été abandonné en raison du manque de souplesse du réseau dans les premières décennies du vingtième siècle. La liaison en courant alternatif a alors pris son essort. L'invention des redresseurs à vapeur de mercure dans les années 30 devait permettre le retour des liaisons HVDC en Allemagne seulement, en raison de la seconde guerre mondiale, la liaison souterraine de 115 km visant à transmettre 60 MW n'a pu voir le jour. L'exploitation des laisons HVDC a réellement débuté durant les années cinquante, avec la mise en place de liaisons sous-marines, dont notamment la première liaison commerciale en Suède avec une de ses îles en 1954 (100 km, 100 kV, 20 MW). Il s'ensuit la mise en place de très nombreuses liaisons sous-marines et souterraines jusqu'à aujourd'hui.

L'acheminement de l'énergie et la réalisation des réseaux de transport d'électricité constituent actuellement des enjeux cruciaux (projets de sites de production délocalisés, demande croissante de puissance disponible, échange d'énergie électrique entre pays ayant des réseaux non synchronisés, énergie électrique qui n'est pas forcément consommée à proximité de son lieu de production). Il s'avère ainsi nécessaire de transporter l'énergie sur de longues distances. Le transport par HVDC a pour avantage une meilleure maîtrise des flux d'électricité dans les réseaux maillés, des connexions de réseaux de fréquences différentes et le transport d'électricité sur de longues distances à moindre coût et à moindres pertes. Dans le domaine du transport de l'électricité (câbles souterrains HVDC), le challenge porte sur le développement de systèmes de plus en plus petits, fiables et écologiques. Dans ce cadre, l'isolant du câble en polyéthylène, un polymère isolant électrique thermoplastique, a largement remplacé le papier imprégné d'huile des câbles électriques Haute Tension en Courant Alternatif (HTCA ou HVAC), et est maintenant un des matériaux favoris pour le transport d'électricité en courant continu. Cependant, le matériau isolant synthétique en HVDC peut avoir des comportements qui influent sur les propriétés diélectriques et qui peuvent à terme mener à une modification structurelle du polymère favorisant son vieillissement. Cette dégradation de l'isolant induit inexorablement une baisse de l'espérance de vie des câbles.

Le but de ce chapitre est d'offrir une vision plus précise du fonctionnement des câbles destinés au transport d'énergie.

1.1.1. Composition d'un câble HVDC

Les câbles isolés sont des systèmes concentriques multicouches (voir Figure 1) principalement composés du centre vers l'extérieur :

- D'un conducteur (ou âme conductrice) en cuivre ou en aluminium ;
- D'un isolant composé de polymère synthétique (généralement du polyéthylène ou PE, réticulé dans notre cas) ou de papier imprégné d'huile isolante ;

- De couches semi-conductrices de part et d'autre de l'isolant (papier ou isolant extrudé chargé en noir de carbone permettant d'uniformiser le champ électrique et d'éviter les effets de pointe ;
- D'une gaine interne ou matelas semi-conducteur ;
- D'un écran métallique fait principalement de plomb, d'aluminium ou de cuivre, afin de jouer le rôle d'électrode de référence, d'évacuer les courants de court-circuit, d'assurer une barrière d'étanchéité au milieu extérieur et une protection mécanique ;
- D'une gaine externe en polymère (PVC ou PE) permettant de protéger le câble du milieu extérieur.

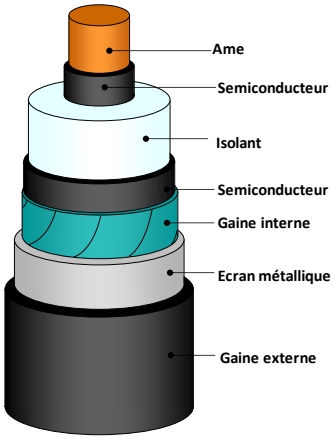
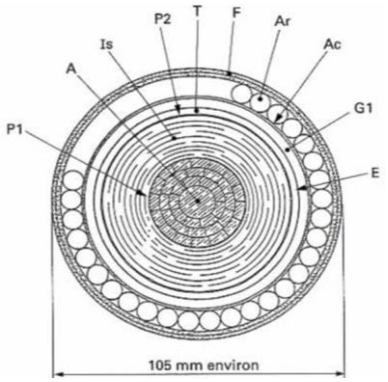


Figure 1 : Représentation schématique d'un câble HVDC

Les câbles ne sont pas seulement destinés à être enterrés. Ils peuvent aussi être enfouis sous la mer, voire même ensouillés dans le sol si le coût le permet. Les applications sont, par exemple, d'acheminer l'électricité sur une île ou encore la collecte d'électricité produite par des plateformes offshore (ex : éoliennes, hydroliennes…). Ces câbles sous-marins sont sujets à des contraintes mécaniques et des milieux différents comparativement aux câbles souterrains et sont donc équipés :

- D'une armure métallique en acier (protection contre les agressions externes et pour absorber les efforts mécaniques liés à la fabrication, la pose et durant des phases de dépose ou de réparation du câble) ;
- Une gaine plastique (généralement en PE) ou une couche de filins en polypropylène recouvert de bitume (pour protéger l'armure contre la corrosion et contre l'abrasion).

Il en résulte un « design » différent, dont un exemple est exposé sur la Figure 2



A: Ame en cuivre
Ac: Feuillards d'acier anti giratoire
Ar: Armure en fil d'acier galvanisé
E: Gaine en plomb
F: 2 couches de filins en polypropylène
G1: Gaine en polyéthylène
Is: Isolant en papier imprégné
P1: Papier semi-conducteur
P2: Papier métallisé et semi-conducteur
T: Toile de coton métallisé

Figure 2 : Câble sous-marin pour le courant continu HTCC (liaison IFA 2000 270 kV 900 mm² cuivre) [PAY 94 bis]

1.1.2. Comportement électrique des câbles

Avant d'aborder le comportement des câbles en régime continu, il est essentiel de comprendre leur comportement lorsqu'il sont soumis à un courant alternatif, pour mieux comprendre les avantages qu'offre le transport à courant continu.

1.1.2.1. En courant alternatif

L'âme conductrice possède une résistivité électrique associée au métal dont elle est constituée. Cette résistivité varie en fonction de la température T. Des courants de Foucault dans l'écran du câble, ou à travers l'armature pour les applications sous-marines, provoquent des pertes supplémentaires. La prise en compte de ce phénomène se fait en ajoutant fictivement une quantité ΔR à R [PAY 94] :

$$\Delta R = \lambda_1 R + \lambda_2 R \qquad \textbf{E 1.1}$$

Avec λ_1 R la résistance linéique supplémentaire pour les pertes Joules ($\Omega.km^{-1}$), λ_2R la résistance linéique dans l'armure ou frettage (liaison sous-marine) ($\Omega.km^{-1}$).

Où $$\lambda_1 R = (\lambda'_1 + \lambda''_1)R \qquad \textbf{E 1.2}$$

Avec les pertes λ'_1R par courant de circulation et $\lambda''_1 R$ par courants de Foucault.

Une autre approche consiste à calculer l'énergie dispersée. Ainsi, pour un cylindre conducteur soumis à un champ magnétique alternatif uniforme, l'énergie dissipée par effet de peau (*W*) à basse fréquence est donnée par [BUT 21] :

$$W = \frac{1}{2} R_0 \left(1 + \frac{1}{12}\frac{\omega^2}{R_0^2}\right) I^2 \qquad \textbf{E 1.3}$$

A haute fréquence, cette énergie est donnée par :

$$W = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{R_0 \omega}{2I^2}} \qquad \textbf{E 1.4}$$

Avec R_0 la résistance linéique du câble ($\Omega.m^{-1}$) à 20°C, ω la pulsation ($rad.s^{-1}$) et I l'intensité du courant (A)

La présence d'un champ magnétique a tendance à faire circuler le courant plutôt à la surface du conducteur (haute fréquence et/ou forte section de câble). En première approximation, on peut calculer l'épaisseur de la couche dans laquelle circule la majeure partie du courant (épaisseur de peau). On calcule alors une résistance fictive pour prendre en compte ce phénomène. La norme CEI 60287 introduit pour cela le coefficient Ys.

Un effet de proximité entre les brins conducteurs amène une résistance supplémentaire, prise en compte par le facteur Y_p.

Les pertes par effet Joule dans l'âme conductrice sont données par RI^2 [PAY 94].

Où $$R = R_{20}[1 + \alpha_{20}(\theta - 20)]\left[1 + Y_s + Y_p\right] \qquad \textbf{E 1.5}$$

Avec R_{20} la résistance linéique maximale en courant continu à 20°C ($\Omega.km^{-1}$), Y_P le facteur d'effet de proximité, Y_s le facteur d'effet de peau, α_{20} le coefficient de variation de la résistance électrique avec la température à 20°C (K^{-1}), θ la température de service de l'âme (°C).

Un câble unipolaire comprend un isolant (généralement un polymère) placé entre deux conducteurs. Cette configuration est celle d'un condensateur de capacité linéique C_0, dans laquelle l'âme conductrice et l'écran métallique constituent les armatures ; le polymère isolant jouant le rôle de diélectrique [PAY 94].

$$C_0 = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{l}{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)} \qquad \textbf{E 1.6}$$

Avec ε_0 la permittivité du vide ($F.m^{-1}$) et ε_r la permittivité relative du matériau, l la longueur du condensateur (m), r_e le rayon externe (m) et r_i le rayon interne (m).

L'isolant, en réalité, n'est pas parfait. Lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel (champ électrique), cet isolant va laisser passer une très faible valeur de courant (dit courant de conduction). En courant alternatif, ce condensateur équivalent observe des cycles de charge/décharge selon la fréquence du courant avec un décalage sur la tension d'angle δ, telle que la perte diélectrique P_d ($W.m^{-1}$) [PAY 94] :

$$P_d = C_0\omega U^2 \tan\delta \qquad \textbf{E 1.7}$$

Avec ω la pulsation du courant ($rad.s^{-1}$), U la tension appliquée entre l'âme et l'écran métallique (V) et tan δ le facteur de dissipation (ou pertes diélectriques).

Les aspects relatifs à δ et aux pertes diélectriques sont approfondis dans la partie 1.4.2. En résumé, un câble utilisé en haute tension à courant alternatif peut être schématisé par le circuit électrique équivalent représenté dans la Figure 3. Dans ce circuit équivalent, sont représentées les différentes impédances des parties constituant un câble HVAC :

- Ze pour l'impédance de l'écran ou armature (circuit Résistance-inductance (RL) série) ;
- Zs pour l'impédance du semi-conducteur externe (circuit RL série) ;
- Zc pour l'impédance de l'âme conductrice (circuit RL série) ;
- Zse pour l'impédance entre l'armature et le semi-conducteur externe (circuit Résistance- condensateur (RC) parallèle) ;
- Zsc pour l'impédance entre le semi-conducteur externe et l'âme conductrice (circuit RC parallèle) ;
- Zec pour l'impédance entre l'armature et l'âme conductrice (circuit RC parallèle).

Les phénomènes mis en jeu sont différents pour le courant continu. En effet, les pertes moindres motivent le développement de ce mode de transport, comme le montre la partie suivante.

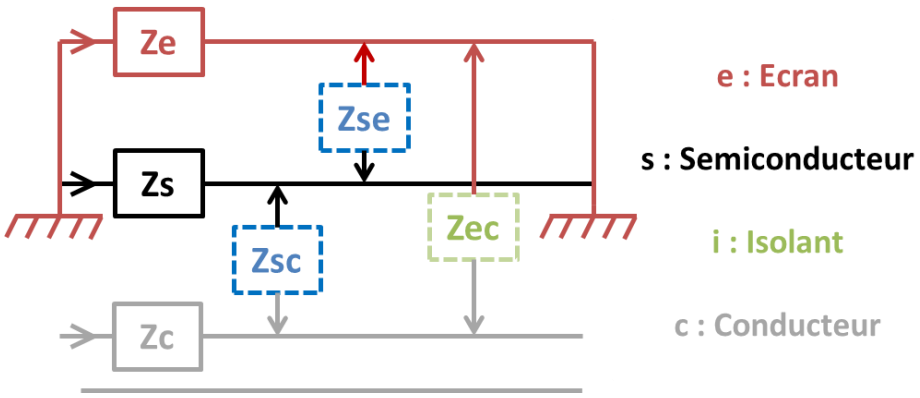


Figure 3 : Schéma électrique équivalent d'un câble utilisé en AC (à fréquence non nulle, le système est composé de résistances, d'inductances et de condensateurs avec des cycles de charge/décharge)

1.1.2.2. En courant continu

En courant continu, les impédances inductives sont nulles et les impédances capacitives sont infinies et peuvent donc être négligées. Le schéma équivalent peut donc être représenté comme une association de résistances équivalentes,

dont certaines peuvent éventuellement être considérées comme négligeables. En tenant compte de l'ensemble des résistances équivalentes, le système peut ainsi être rapporté au schéma de la Figure 4.

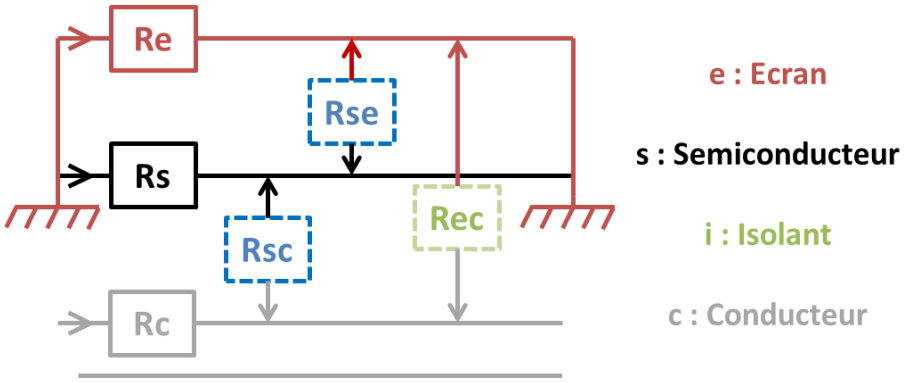


Figure 4 : Représentation schématique d'un câble utilisé en DC
(à fréquence nulle, le système est essentiellement composé de résistances équivalentes)

Cette forme de transport de l'énergie permet donc de s'affranchir des pertes capacitives, de l'effet de peau et de l'effet de proximité. A courant donné, les pertes sont donc bien plus faibles en régime continu qu'en régime alternatif. Ainsi, à densité de courant égale, un même câble peut transporter 1,41 fois plus de puissance en courant continu qu'en courant alternatif.

Sauf mention explicite, seul le transport en courant continu sera traité par la suite. Le constituant du câble faisant l'objet de cette étude est la composante isolante. La partie suivante présente ainsi les différentes technologies d'isolation utilisées pour les câbles HVDC et notamment le polyéthylène réticulé.

1.2. Isolants pour câbles HVDC

Plusieurs type de câbles HVDC existent dépendant du type d'isolant utilisé, papier imprégné en masse (MI), Oil-Filled (OF), Polypropylene Paper Laminated (PPL) ou isolant extrudé (Extruded insulation). Les 2 types les plus utilisés, décrits ci-dessous, sont masse imprégnée et isolant extrudé.

1.2.1. Papier imprégné en masse (MI)

Ce type d'isolation a était prédominant. Installé depuis 1986, c'est la seule liaison en courant continu qui relie la France et l'Angleterre. Le choix de la technologie de câble en papier imprégné pour installer de nouvelles interconnexions mais, depuis le milieu des années 1990, les câbles à isolation extrudé ont pris plus d'ampleur et l'installation et utilisation des câbles MI n'est plus systématique. Ces câbles sont composés de couches de papier imprégné. Typiquement cette technologie est disponible en HVDC pour des tensions continues jusqu'à 500 kV. Cependant, comme ce type de câble a un procédé de fabrication relativement complexe et couteux, de nombreuses recherches ont été faites pour développer de nouveaux isolants, dont les isolants synthétiques extrudés.

1.2.2. Isolation synthétique extrudé

1.2.2.1. Généralités

Les premiers isolants synthétiques extrudés utilisés pour les câbles à tension continu ont été des thermoplastiques

dont le polyéthylène haut densité (HDPE) et le polyéthylène linéaire basse densité (PEBDL). Très rapidement, le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) a remplacé ces derniers car il a notamment des propriétés thermomécaniques supérieures. Les câbles à isolant PRC sont disponibles pour des tensions continues jusqu'à 525 kV. Récemment, un isolant extrudé à base de polypropylène (P-Laser) a été testé pour une tension continue de 525 kV. Cependant, seuls les câbles extrudés ayant un isolant PRC sont actuellement commercialement disponibles.

1.2.2.2. Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC)

L'utilisation du PRC comme isolant comparé au papier imprégné a permis d'améliorer sensiblement de nombreuses caractéristiques, que ce soit en termes de production ou d'exploitation. Parmi ces améliorations, les plus notables sont :

- Une température maximale de service plus élevée (jusqu'à 70°C, contre 55°C pour du papier imprégné d'huile) ;
- Des coûts de production plus faibles ;
- Une faible permittivité ;
- Une plus grande capacité de production des câbles synthétiques ;
- De meilleures propriétés isolantes (jusqu'à 525 kV DC).

Le polyéthylène réticulé chimiquement est obtenu par réticulation du polyéthylène basse densité (PEBD ou LDPE en anglais) avec un peroxyde organique. Le PEBD est quant à lui obtenu via un procédé de polymérisation de l'éthylène à haute pression (> 2000 bars).

La particularité du PRC par rapport aux autres polyéthylènes tels que le polyéthylène haute densité (PEHD) est la présence de liaisons chimiques entre les chaines de polymère. Cette spécificité est obtenue par réaction de réticulation avec un amorceur (le peroxyde dicumylique par exemple, représenté sur la Figure 5).

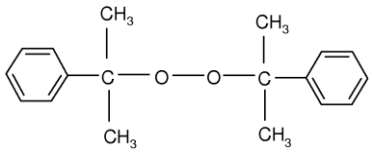


Figure 5 : Molécule du peroxyde dicumylique

La réaction de réticulation est initiée par la température, comme représenté sur la Figure 6. Lorsque la température de décomposition de l'amorceur est atteinte, les radicaux libres issus de la décomposition permettent d'arracher des électrons aux chaines de polyéthylène. Ces chaines de polymères vont à leur tour réagir. Le pontage des électrons crée alors de nouvelles liaisons chimiques [PAY 94]. Cette réaction de réticulation se produit pendant l'extrusion du câble dans le tube de vulcanisation.

La réaction de réticulation a donc plusieurs conséquences sur les propriétés du PRC qui à leur tour influencent les propriétés électriques du matériau. Les plus importantes sont la formation de sous-produits dans l'isolant [CAR 05] et l'évolution de morphologie du PRC.

Le polyéthylène (PE) est également utilisé sous forme de composite polyéthylène/noir de carbone aux interfaces isolant/âme et isolant/écran : c'est alors un semi-conducteur. Il permet ainsi la répartition du champ électrique à l'interface âme/isolant et isolant/écran [TEY 10].

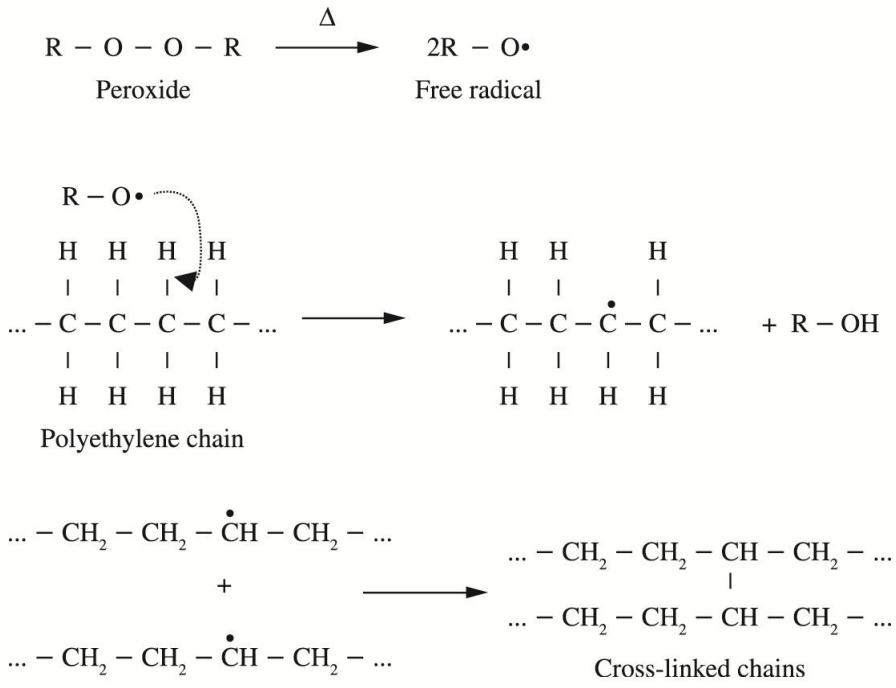


Figure 6 : Initiation par la température de la réaction de réticulation

1.2.2.3. Influence des sous-produits de réticulation

Les sous-produits de réticulation obtenus lors de la décomposition du peroxyde dicumylique sont principalement le méthane, l'alcool cumylique et l'acétophénone (Figure 7) et sont formés par le mécanisme décrit dans la Figure 8.

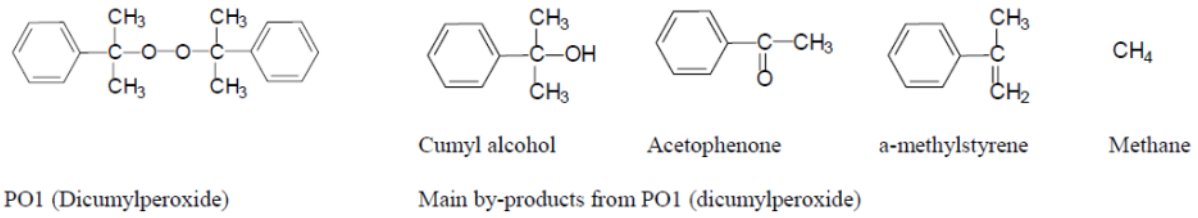


Figure 7 : Sous-produits de réticulation

Le méthane étant explosif, les isolant PRC sont dégazés afin d'être extraits du câble. Les autres composés cités précédemment dans la Figure 7 sont moins volatiles que le méthane et demeurent partiellement dans l'isolant après dégazage. Des bulles dues au dégazage du méthane peuvent être présentes.

Tous ces sous-produits de réticulation peuvent être perçus comme des impuretés et ne sont pas sans incidence sur les propriétés diélectriques du PRC. C'est notamment le cas de l'alcool cumylique et de l'acétophénone, du fait de la présence de liaisons polaires C-O ou O-H.

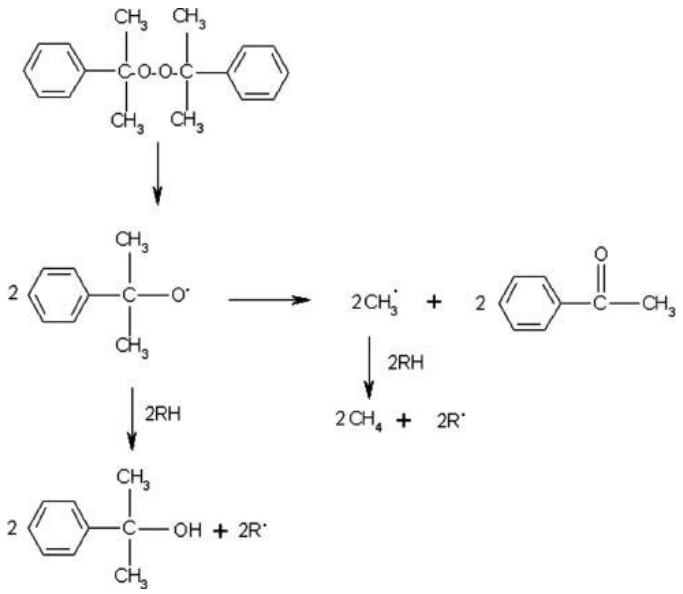


Figure 8 : Formation des sous-produits de réticulation

Selon les conditions dans lesquelles se produit la réaction de réticulation, en particulier la température, l'alcool cumylique peut se transformer pour former de l'eau et de l'alpha méthyl styrène (Figure 9).

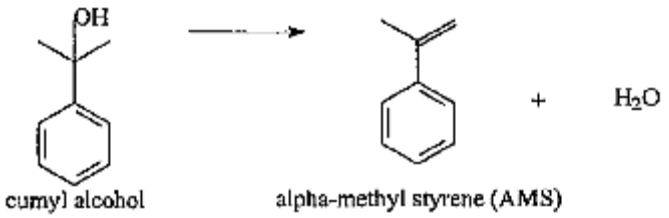


Figure 9 : Transformation de l'alcool cumylique

Une molécule est qualifiée de polaire lorsqu'elle comporte au moins une liaison polarisée, c'est-à-dire que la différence d'électronégativité (grandeur exprimant la capacité qu'a un atome à attirer vers lui les électrons lors de la formation d'une liaison) entre les deux atomes est telle que le nuage électronique se déplace sous l'effet de l'attraction électrostatique d'un des atomes. Il apparait alors une charge partielle négative au voisinage de l'atome le plus électronégatif et une charge partielle positive opposée à proximité de l'atome le moins électronégatif. La différence d'électronégativité entre les atomes d'oxygène et de carbone d'une part, ainsi qu'entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène d'autre part, est suffisante pour créer cette polarisation.

Le déplacement du nuage électronique peut être si important qu'il fragilise la liaison atomique. Il sera alors énergétiquement facile de rompre cette liaison. Cela se produit notamment en présence d'une liaison oxygène-hydrogène ; le cas de l'eau (Figure 10) en est un parfait exemple.

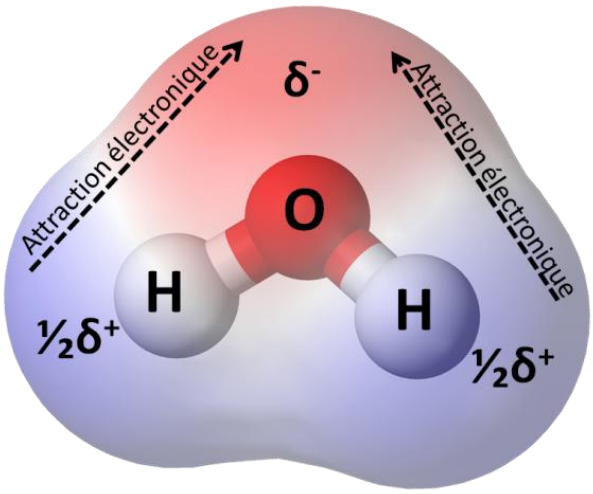


Figure 10 : Représentation d'une molécule d'eau et son cortège électronique polarisé

Il devient donc évident que ces sous-produits polaires seront sensibles au champ électrique et contribueront notamment à l'injection de charges électriques dans l'isolant ([HUS 09], [NAG 94]), à la présence de pièges à charges ([CAR 05], [CAM 02], [FU 07]) et au type de charge majoritaire dans l'isolant ([HUS 11], [YOS 10]).

Le PRC quant à lui ne comporte pas intrinsèquement de telles liaisons chimiques. Son caractère apolaire le rend peu réactif à la présence de champ électrique alternatif ou continu, bien que sa nature en fasse un matériau sensible aux contraintes oxydatives, dont les aspects sont développés notamment dans la partie 1.3.4.2, sous l'action de mécanismes particuliers argumentés dans la partie 2.5.2.

1.2.2.4. Influence de la morphologie sur les propriétés electriques

Ainsi l'échelle microscopique, le PRC est formé de domaines cristallins et amorphes. Les domaines cristallins sont en réalité composés de lamelles de polyéthylène ordonnées autour d'un point de nucléation, comme illustré sur la Figure 11.

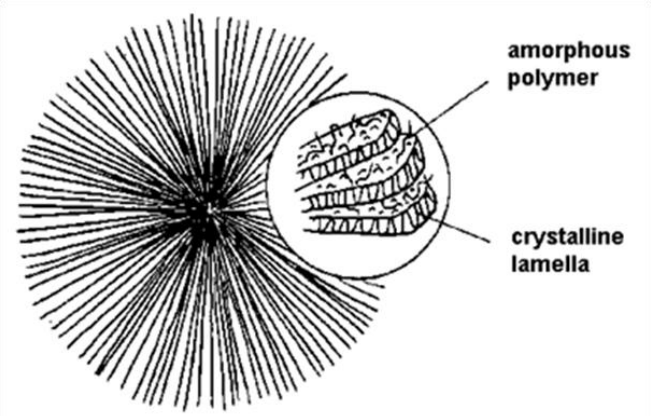


Figure 11 : Schéma d'une sphérolite [VIS 11]

Il est également important de noter que des additifs sont généralement ajoutés au PRCV afin de modifier et améliorer certaines propriétés. Ces différents additifs ne sont pas sans conséquences sur les propriétés électriques.

1.2.2.5. Influence des Additifs

Les isolants sont contraints à un environnement thermo-oxydatifs durant leur production mais aussi durant leur utilisation. La présence d'oxygène ou de tout autre oxydant, même en faible quantité est suffisante pour initier une réaction de dégradation qui se propagera et entrainera la rupture du matériau. Pour contrer cette oxydation, des antioxydants sont ajoutés à l'isolation au moment de sa fabrication. Deux types d'antioxydant peuvent être incorporés au PRC. L'un peut être un phénol avec une réactivité acide pour offrir un protection pendant la durée de vie et l'autre peut être une amine aromatique et donc, à réactivité basique. Ainsi la durée de vie de l'isolation peut être optimisée. Un exemple d'antioxydant utilisé pour améliorer la durée de vie est le Nocrac 300 ®, une molécule composée de deux cycles phénol [SEG 11] (Figure 12).

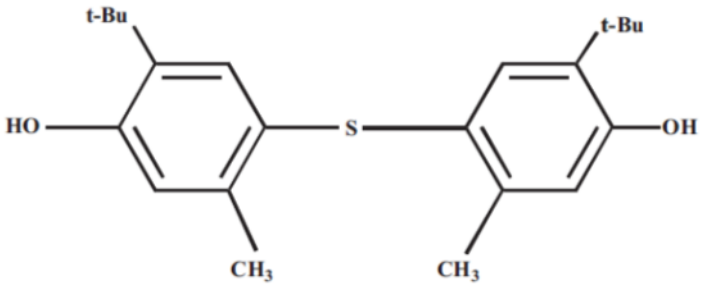


Figure 12 : Exemple d'un antioxydant, le Nocrac 300 (4,4-thio-bis(3-méthyl-6-t-butyl phenol)

Ces additifs ont le plus souvent des groupes polaires et, comme expliqué précédemment, ils auront une influence sur les propriétés électriques. Il est donc très important de contrôler la nature et également la quantité des additifs afin de maintenir une bonne équilibre entre les propriétés physiques/mécaniques du matériau et les propriétés électriques.

1.3. Les contraintes appliquées à l'isolation

Un câble peut subir des contraintes de nature thermique, électrique, mécanique et chimique ou plus généralement des contraintes liées à l'environnement de fonctionnement pouvant provenir des conditions d'exploitation du matériel ou encore de son environnement.

1.3.1. Contraintes électriques

En faisant l'approximation d'un isolant sans aucun défaut et d'une température uniforme en tout point de l'épaisseur, nous pouvons écrire l'expression du champ électrique E(r) d'une façon relativement simple, en considérant uniquement le champ lié à l'application de la tension. Ce champ électrique de Laplace, exprimé usuellement en V/m peut s'écrire en géométrie cylindrique selon l'expression de E(r) [PAY 94] :

$$E(r) = \frac{U}{r \ln\left({}^{r_e}/_{r_i}\right)} \qquad \textbf{E 1.8}$$

Avec U la tension appliquée (V), r_e le rayon externe de l'isolation (m) (à proximité de la gaine), r_i le rayon interne de l'isolation (m) (à proximité du conducteur).

Cette expression du champ électrique implique donc que, plus r est grand, plus on s'éloigne de l'âme et plus le champ interne est faible. La contrainte champ électrique est donc un gradient électrique, auquel s'ajoute en réalité une contrainte thermique.

1.3.2. Contraintes thermiques

Dans un câble, la source de pertes en régime continu (DC) est l'effet Joule. La chaleur produite par effet Joule dans l'âme conductrice est dissipée au travers de l'isolant et des couches supérieures. Le polyéthylène est cependant un isolant thermique et de ce fait, il existe un gradient thermique au sein de l'isolant (Figure 13).

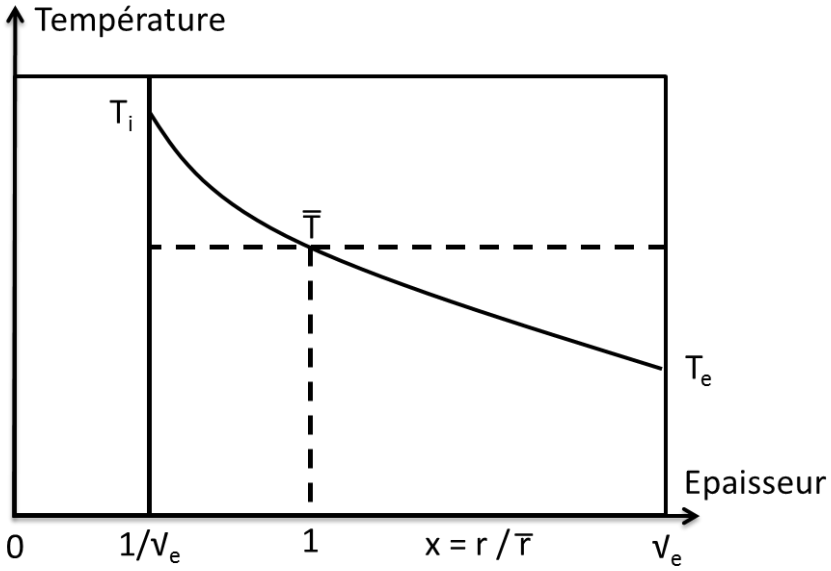


Figure 13 : Gradient de température dans un câble en considérant que l'effet Joule n'affecte pas le gradient thermique et que la conductivité thermique de l'isolant est uniforme

Dans ces conditions, si l'on considère un câble unipolaire, la distribution de la température dans l'isolant peut être définie par l'expression [ALA 97] :

$$T(r) = \bar{T} - \left(\frac{\Delta T}{k_0}\right) \ln\left(\frac{r}{\bar{r}}\right) \qquad \textbf{E 1.9}$$

Avec $\bar{T} = \frac{(T_i + T_e)}{2}$, $\Delta T = T_i - T_e$, $k_0 = ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)$ *et le rayon moyen* $\bar{r} = (r_e r_i)^{1/2}$

Avec re le rayon externe (m), ri le rayon interne (m), Ti la température du côté interne de l'isolant (K) et Te la température du côté externe de l'isolant (K).

1.3.3. Contraintes mécaniques

Le câble subit des contraintes mécaniques lors de la production de la manutention, de la pose et de l'exploitation. En effet, avant d'être posé, le câble est enroulé sur un touret (Figure 14), ce qui induit bien évidemment des contraintes mécaniques au niveau de l'isolant. Puis, lors de la pose, le câble subit l'effet de son propre poids et/ou du tirage. Pour une application marine (câbles immergés), de nombreuses contraintes sont également ajoutées. Une fois posé, une contrainte mécanique résiduelle à la pose est conservée. Celle-ci n'est pas totalement homogène sur la longueur du câble. L'exercice de cette contrainte à long terme peut également donner lieu à du fluage [PAY 94].

Les variations de température de fonctionnement (dues à une variation de la charge et/ou des conditions environnementales) vont également créer des contraintes thermomécaniques dues à la dilatation/rétraction des matériaux.

Dans le cadre de ce travail de thèse, il a été décidé, dans une première approche, de ne pas considérer l'impact de ces contraintes mécaniques sur le comportement à moyen et long termes de l'isolant.

Figure 14 : Câble HVDC (Prysmian ®) enroulé sur un touret lors de la visite de chantier de la liaison HVDC France-Espagne (Jicable'13)

1.3.4. Contraintes environnementales

1.3.4.1. Contraintes aqueuses

Les câbles destinés à une utilisation sous-marine sont conçus pour être étanches. Les câbles souterrains peuvent également, dans une moindre mesure, être en contact avec de l'eau, notamment sous forme d'humidité ou de condensation ; l'écran permettant d'en protéger l'isolation.

En présence de défaut d'étanchéité, une infiltration d'eau peut survenir. Lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble et peu réactive, ce qui est généralement le cas des gaz permanents (N_2), les conséquences sont négligeables puisque les risques que des réactions chimiques surviennent sont faibles. En revanche, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), en raison des affinités chimiques avec les composés polaires présents en faible quanité dans le PRC, comme sous-produits de réticulation, les effets sur le comportement mécanique et électrique de l'isolant peuvent être importants.

Dans le cas d'un polyéthylène utilisé sous champ électrique, la présence d'eau peut engendrer des arborescences d'eau, telles que représentées dans la Figure 15. Ces arborescences, qui altèrent le polymère en y creusant des micro-canaux, peuvent à long terme conduire au claquage d'un câble en service. Pour que les arborescences d'eau apparaissent, trois conditions doivent être réunies simultanément :

- La présence d'eau ;
- L'existence d'impuretés ou d'inclusions dans l'isolant, ou d'irrégularités à l'interface isolant/semi-conducteur ;
- La présence d'une composante alternative supperposée au champ électrique continu dont la présence est causée par les convertisseurs alternatif vers continu. Ainsi, si l'étape d'initiation de ces arborescences est due à la présence d'une contrainte alternative, même pour les liaisons HVDC de part la présence d'harmoniques générés par les stations de conversion qui se superposent à la tension DC [FOT 14].

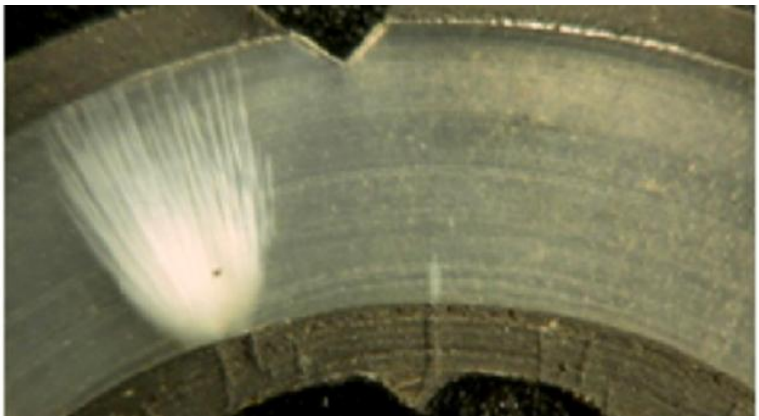


Figure 15 : Exemple d'une arborescence d'eau dans un câble à isolation PE [SKO 13]

1.3.4.2. Contrainte oxydative

Dans le cas d'un défaut de la gaine extérieure et de l'écran métallique, qui est peu probable compte tenu des règles d'installation utilisées aujourd'hui, et en l'absence d'antioxydant, l'oxygène ambiant réagirait spontanément avec l'isolant et pourrait le dégrader jusqu'à ce qu'une rupture diélectrique survienne. Les additifs, comme les antioxydants, peuvent migrer vers la surface de l'isolant ou du semi-conducteur et réagissent avec les espèces oxydatives afin de tendre vers l'équilibre des potentiels chimiques. La migration et/ou la réaction des additifs entraînent bien entendu la perte des propriétés qu'ils apportaient. Dans le cadre de notre étude, l'isolant sera en contact direct avec l'oxygène pendant le vieillissement. Ces conditions particulières, qui ne sont pas représentatives d'un câble HVDC en service, peuvent entrainer une réaction totale des antioxydants présents et ainsi engendrer une dégradation prématurée de l'isolant sous contrainte oxydative thermique [VAN 12].

L'antioxydant permet, par sa réactivité chimique, d'enrailler le processus de dégradation dont l'origine peut être thermique ou radiative.

L'étude du vieillissement du polyéthylène réticulé fait aussi l'objet d'études dans ces conditions particulières de fonctionnement, en environnement radiatif, pour accélérer le vieillissement [SEG 11]. Bien que cette contrainte ne soit pas un objet d'étude de cette thèse, les dégradations liées à un milieu radiatif ainsi qu'à un milieu oxydant présentent des similitudes, puisque ces voies de dégradation partagent le même mécanisme de dégradation, dont seule l'étape d'initiation diffère. En environnement radiatif, la lacune électronique présente sur la chaine de PRC responsable de sa réactivité est due à un rayonnement tandis qu'en milieu oxydatif, cette lacune est créée chimiquement par une réaction d'oxydation ([GUL 06], [AUD 94]). En effet, l'initiation du processus d'oxydation du polyéthylène peut être amorcée de façon purement radiative ou de façon thermique en présence d'oxygène.

1.3.5. Conclusions

Durant son exploitation ou sa pose, les câbles HVDC sont soumis à des contraintes d'ordre physique ou chimique. Ces contraintes, ainsi que leurs possibles interactions, peuvent modifier à plus ou moins long terme les propriétés isolantes du polyéthylène réticulé. Il apparait donc essentiel, dans un premier temps, d'étudier quelles sont ces propriétés et, dans un second temps, les effets que peuvent avoir les contraintes sur les propriétés.

1.4. Propriétés électriques de l'isolant et effets des contraintes appliquées

1.4.1. Permittivité diélectrique et effets des contraintes

1.4.1.1. Permittivité diélectrique

Sous l'effet d'un champ électrique, tous les matériaux ont tendance à se polariser. Les origines de cette polarisation sont cependant différentes selon la nature du matériau. Dans le cas de matériaux apolaires, tels que le matériau relatif à cette étude (PRC), il n'y a pas de dipôles présents lorsque le champ électrique est nul, à l'exception des dipôles liés à la présence d'additifs et/ou de sous-produits de réticulation, présents en faible quantité. La polarisation dans ces matériaux a donc pour origine la déformation des nuages électroniques, simultanément attirés par un champ positif et repoussés par un champ négatif. En raison de sa nature, il résulte de ce mécanisme de polarisation une force de rappel.

La permittivité diélectrique (ε) est une mesure de la réponse d'un matériau lorsqu'il est soumis à un champ électrique. L'isolant étant soumis à un champ électrique en condition de service, ce paramètre est donc déterminant dans le cadre de ce sujet de recherche.

La grandeur usuellement utilisée pour les matériaux correspond à la permittivité relative (ε_r) par rapport à la permittivité du vide (ε_0), selon l'expression suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \qquad \textbf{E 1.10}$$

Avec $\varepsilon_0 = 8{,}85.10^{-12}\ F.m^{-1}$

Pour les diélectriques réels et donc, imparfaits, la permittivité relative est complexe et compte ainsi deux composantes : la permittivité relative réelle (ε_r') et la permittivité relative imaginaire (ε_r"), liée à la présence de défauts, de telle façon que :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r'' \qquad \textbf{E 1.11}$$

Le terme ε_r' est usuellement considéré comme approximativement égal à la constante diélectrique du matériau (ε_r), car ε_r" reste très petit devant ε_r'.

Les isolants pour câbles sont choisis pour leur faible permittivité, ce qui permet de réduire la capacité de l'isolation et les pertes diélectriques mais au prix d'un champ électrique interne plus élevé. En pratique, la valeur de la permittivité diélectrique relative pour le polyéthylène réticulé est de 2,3 [MEN 97].

1.4.1.2. Effets des contraintes sur la permittivité diélectrique

La permittivité reflète deux propriétés du matériau : son aptitude à stocker une charge électrique ainsi que son dimensionnel, comme l'indique l'équation suivante.

$$\varepsilon_r = \frac{Q}{U}\frac{d}{S} \qquad \textbf{E 1.12}$$

Avec Q la charge stockée (C), U la tension appliquée (V), d l'épaisseur (m) et S la surface (m^2)

Puisque la charge accumulée évolue linéairement avec la tension appliquée, la contrainte électrique n'impacte pas la permittivité. En revanche, la contrainte thermique peut produire une modification de l'état dimensionnel du polyéthylène par effet de dilatation ou de contraction. Par expérience, cet effet demeure cependant négligeable. Par ailleurs, pour ce type de matériau, la permittivité demeure en général quasiment constante sur un intervalle important de température et de fréquence dans le domaine d'utilisation des câbles.

Une modification de la permittivité est observée lorsque le matériau en contact avec l'électrode évolue en favorisant ou en défavorisant la charge stockée. Cela peut être lié à une origine physique ; dans ce cas, la structure change et devient plus ou moins ordonnée. Une origine chimique est elle aussi possible, si des espèces susceptibles de stocker des charges s'accumulent au voisinage des électrodes. Cela impliquerait une augmentation de la capacité et donc de la permittivité.

1.4.2. Facteur de pertes diélectriques et effets des contraintes

1.4.2.1. Facteur de pertes diélectriques

Dans un milieu diélectrique réel, il existe toujours à basse fréquence une faible conductivité liée à différents mécanismes microscopiques (notamment des défauts). Lorsque la fréquence varie, d'autres phénomènes liés à des mouvements structurels (chaines moléculaires) apparaissent. On parle alors de pertes diélectriques. La prise en compte de ces pertes est réalisée en considérant les parties réelle et imaginaire de la permittivité. L'angle de pertes est défini de telle façon que :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad \textbf{E 1.13}$$

Plus la valeur de tan δ est importante, plus il y a de pertes. Ces pertes s'expriment par la formule macroscopique :

$$P = U^2.C.\omega.\tan\delta \qquad \textbf{E 1.14}$$

La dissipation d'énergie a pour conséquence un échauffement en régime alternatif (AC), proportionnel à la pulsation ω du signal. Cet échauffement peut conduire à une modification des caractéristiques électriques de l'isolant à court ou à long termes (vieillissement) [MEN 97].

Dans les polymères apolaires, tels les polyéthylènes et plus particulièrement le PRC, les valeurs de tan δ sont typiquement comprises entre 10^{-3} et 5.10^{-3} pour une température de 90°C [PAY 94]. Certains polyéthylènes dérivés ont des facteurs de pertes plus faibles (3.10^{-4} pour le polyéthylène haute densité PEHD, 1.10^{-4} pour le polyéthylène moyenne densité PEMD) [DUB 01]. Pour une température suffisamment importante, sous l'influence du stress électrique, certaines liaisons chimiques peuvent être fragilisées par l'agitation thermique. Des modifications structurales peuvent donc être mises en avant par le suivi de l'évolution du facteur de pertes.

L'isolant PRC est composé de deux phases (amorphe et cristalline). En faisant l'approximation que le matériau n'est composé que d'une seule phase, l'isolant est assimilé au système RC parallèle présenté dans la Figure 16. En réalité, chaque phase peut être représentée par un circuit RC parallèle et contribue ainsi au facteur de pertes tan δ.

Lors de la mise sous tension, le courant s'établit avec un décalage entre la composante résistive et la composante capacitive. En portant les valeurs de courants correspondant dans un repère, comme présenté dans la Figure 17, l'angle formé par le courant total (I) et le courant capacitif (Ic) est appelé angle de pertes (δ).

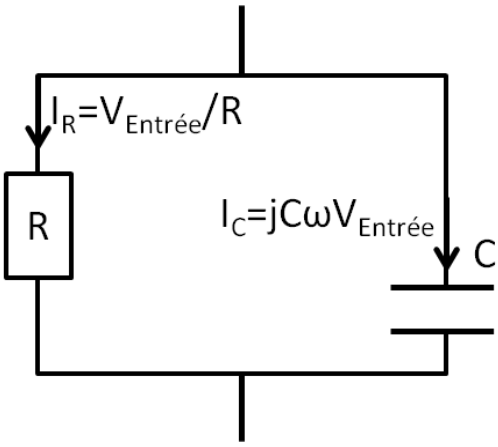


Figure 16 : Circuit RC parallèle modélisant un isolant

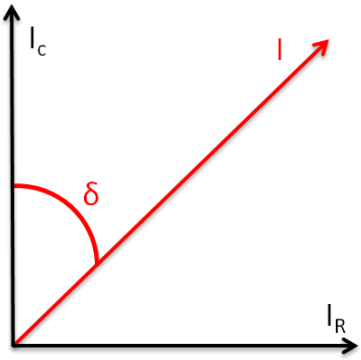


Figure 17 : Représentation de l'angle de déphasage δ

Les pertes diélectriques dans un matériau sont associées à une conversion de l'énergie électrique appliquée en une autre forme d'énergie. Ainsi, lorsque la fréquence de résonance d'un composé chimique est atteinte, celui-ci se met en mouvement. L'énergie est alors convertie en mouvement et en frottements. Dans une approche plus quantitative vis-à-vis de la fréquence, deux grands types d'interactions à l'origine de pertes observables dans le PRC sont décrites par Liu [LIU 09] (voir Figure 18) :

- Très hautes fréquences (de 10^7 à 10^{18} Hz), phénomènes concernant tous les polymères ;
- Déplacement des électrons atomiques à très haute fréquence ;
- Déplacement de protons à fréquence plus faible, puisque plus lourds, provenant de molécules ou de pièges ;
- Basses fréquences (< 10^3 Hz) ;
- Conduction quasi-DC, reconnaissable par une permittivité avec partie imaginaire (ou tan δ) de pente négative (-1) et partie réelle constante (ou capacité constante) et observable pour des fréquences inférieures au Hz.
- Polarisation interfaciale (Maxwell-Wagner), reconnaissable par une permittivité avec partie imaginaire de pente -1 et partie réelle de pente -2.

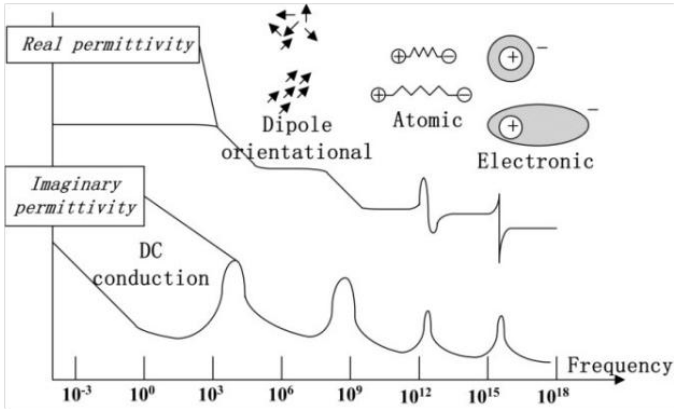


Figure 18 : Types de polarisation possibles en fonction de la fréquence [LIU 09]

Ces pertes n'existent pas dans le cadre d'une contrainte électrique continue puisque la résonance est une fonction de la fréquence. Ce paramètre est une mesure de l'état du matériau car, en présence de dégradations et notamment de scission de chaines ou de nouveaux composés, le facteur de pertes augmente [VAN 12].

1.4.2.2 Effets des contraintes sur le facteur de pertes

La contrainte thermique facilite la mise en mouvement de composés et donc participe à une possible augmentation du facteur de pertes diélectriques [GOU 92]. La contrainte électrique en DC, et notamment le niveau de champ électrique appliqué, peuvent également avoir une influence sur l'évolution du facteur de pertes diélectriques. L'effet des contraintes combinées, thermiques et électriques, fait l'objet de notre travail de thèse sur le PRC.

1.4.3. Rigidité diélectrique et effets des contraintes

1.4.3.1. Rigidité diélectrique

D'après Menguy [MEN 97], la rigidité diélectrique d'un matériau est la valeur maximale du champ électrique que l'on peut lui appliquer sans que ne se produise un claquage. Le claquage est précédé par une augmentation importante du courant circulant dans le matériau avec des conséquences thermiques destructives pour le matériau qui n'assure plus son rôle d'isolant. La tenue diélectrique est une des propriétés les plus importantes car elle qualifie la fonctionnalité principale de l'isolant : sa tenue en tension maximale garantissant toujours ses propriétés d'isolation électrique.

Le claquage survient d'autant plus facilement que des défauts ou impuretés ionisables sont présents dans l'isolant. Citons par exemple le dépiégeage massif de la charge stockée ou encore la sur-sollicitation locale due à des charges d'espace modifiant le champ local. Le suivi de cette propriété présente donc un intérêt pour notre étude.

1.4.3.2. Défaillance et mécanismes

La rigidité diélectrique des isolants polymères est naturellement limitée, comme celle de tout matériau. En outre, la rigidité peut varier dans le temps et dépendre des différents mécanismes possibles de dégradation du polymère sous champ électrique. La rupture diélectrique d'un isolant peut intervenir suite à des mécanismes issus de phénomènes physiques différents [GAL 04] :

- Avalanche électrique ;
- Effet thermique ;
- Propagation de fissures via des contraintes électromécaniques.

Ces différents mécanismes peuvent se succéder et mener à plus ou moins long termes à la rupture diélectrique de l'isolant, comme présenté sur la Figure 19.

Le phénomène d'avalanche électrique se produit en quatre étapes :

- Tout d'abord, un électron parvient à se fixer sur une chaine de polymère, ce qui produit un radical négatif ;
- Puis, sous l'effet du champ, le radical est ionisé ;
- L'électron est alors arraché à la chaine de polymère et accéléré par le champ ;
- Les chaines de polymère sur le chemin de l'électron sont ionisées, ce qui produit une rupture diélectrique par avalanche.

Des isolants qui n'ont pas été conçus pour supporter les champs électriques élevés ou qui ont subi un vieillissement claquent le plus souvent par effet thermique : le courant qui les traverse provoque un échauffement qui augmente la conductivité électrique, conduisant par la suite à une augmentation de la valeur de ce courant, puis à la rupture.

Les forces électrostatiques peuvent provoquer la propagation d'une fissure jusqu'au moment où le champ provoque la rupture diélectrique par avalanche. En pratique, les défaillances proviennent du vieillissement du matériau sous l'action combinée du champ électrique, de la charge du câble et de l'environnement. Plusieurs mécanismes peuvent ainsi expliquer ces défaillances :

- Les décharges partielles (principalement en AC) ;
- Les arborescences électriques ;
- L'oxydation progressive du matériau ;
- Le fractionnement des chaines moléculaires qui augmente la conductivité ionique.

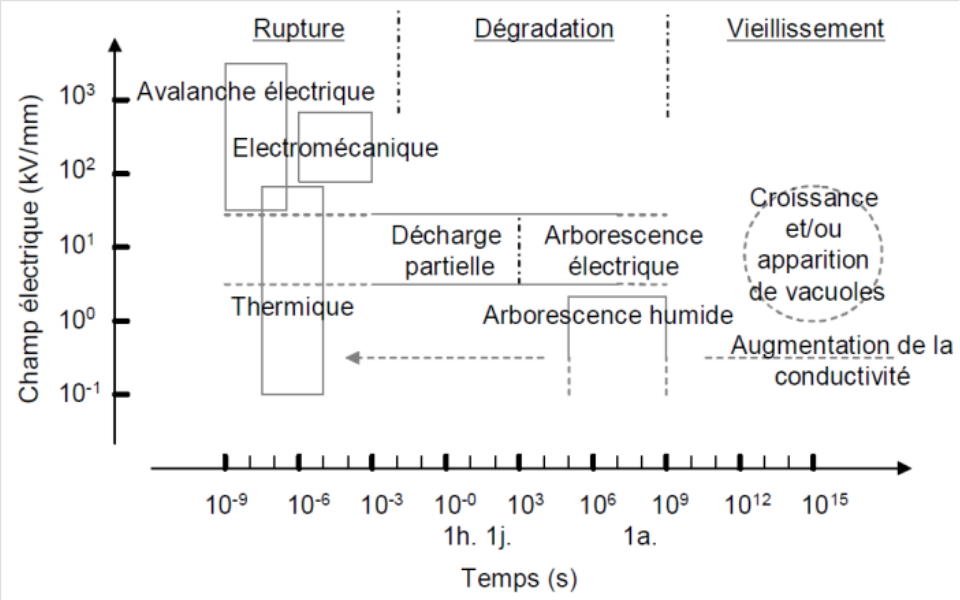


Figure 19 : Mécanismes liés à la défaillance en fonction de la contrainte de champ électrique et du temps d'application [GAL 04]

Cette évolution du matériau peut introduire des claquages sur des isolants vieillis. En présence d'humidité ou de vapeur d'eau, les champs électriques, même relativement faibles, provoquent l'apparition d'arborescences humides (remplies d'électrolytes aqueux) qui croissent jusqu'au claquage. On parle alors d'arborescences électrochimiques.

Gallot-Lavallée [GAL 04] a proposé un mécanisme de vieillissement électrique sur les résines époxy, en suivant la charge d'espace (qui sera présentée au paragraphe 1.4.5) et le phénomène d'électroluminescence en tant que marqueurs de vieillissement (Figure 20). La recombinaison de deux charges opposées provoque l'émission d'un photon. Ces photons peuvent être étudiés à travers leur énergie et leur quantité. Les décharges internes sont contrôlées par l'existence de vacuoles remplies de gaz ou de décollements entre constituants du dispositif. Le point fort du modèle est la prise en compte des charges d'espace, de la contrainte thermoélectrique et la réalisation d'essais en DC.

Lorsque le champ électrique est principalement perpendiculaire à l'isolant, la dégradation peut s'opérer sous l'effet de décharges électriques internes ou externes, ou par arborescences électriques ou électrochimiques.

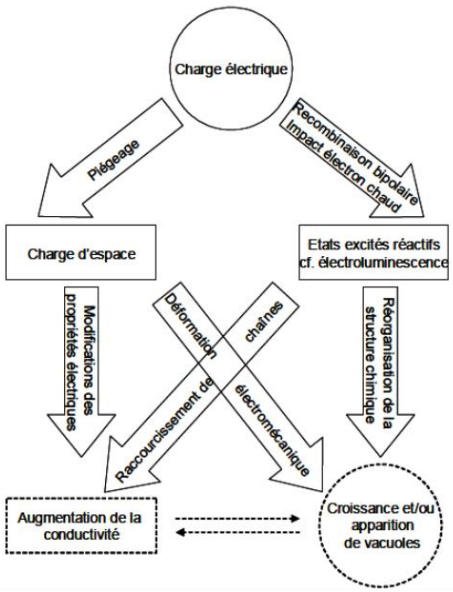


Figure 20 : Liens entre charge électrique et défaillance

La rupture diélectrique de l'isolant se traduit morphologiquement par un clivage de l'isolant, puis un court-circuit causé par le passage du courant à travers ce clivage. Ce mécanisme est une arborescence.

1.4.3.3. Arborescences

Une arborescence a pour origine une dégradation initiée en un point de l'isolant. Ce point correspond généralement à l'emplacement d'un défaut ou d'un maximum de contraintes. Si la contrainte demeure trop importante, la dégradation se propage à partir du point d'initiation afin de relaxer la contrainte. Nous parlerons d'arborescence lorsqu'une dégradation se propage.

1.4.3.3.1. Arborescences électrochimiques

Ces arborescences concernent les câbles en contact avec de la vapeur d'eau. Elles sont la conséquence de la combinaison de la contrainte électrique en présence d'un électrolyte liquide. Les arborescences croissent rapidement sans forcément s'interconnecter, ce qui permet à l'isolant de continuer à assurer sa fonction. Par la suite, la vitesse de croissance de ces arborescences diminue progressivement, jusqu'au claquage de l'isolant. Le problème des arborescences électrochimiques est notamment traité par les progrès dans le domaine de l'étanchéité des câbles.

1.4.3.3.2. Arborescences électriques

Les arborescences électriques sont toujours associées à la rupture diélectrique en volume et constituent un phénomène général observé sur tous les isolants. Le claquage peut être induit sous la forme d'une arborescence électrique par une déstabilisation de la charge piégée sous l'effet de son propre champ (arborescence auto-entretenue). Par mise en court-circuit, le champ propre de charge d'espace devient suffisant pour amorcer la propagation d'une arborescence qui écoule vers l'électrode une partie de la charge stockée par l'échantillon, comme présenté sur la Figure 21 [LAU 99]. Si le court-circuit n'est pas effectué immédiatement après l'interruption de la phase de polarisation, la charge d'espace est relaxée et le claquage local ne se produit pas.

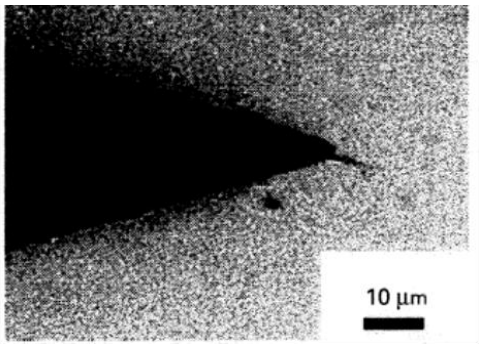


Figure 21 : Arborescence de volume dans un PE générée au cours d'une mise en court-circuit

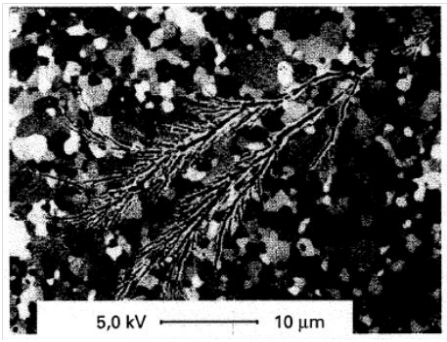


Figure 22 : Arborescence de surface générée par déstabilisation électrique

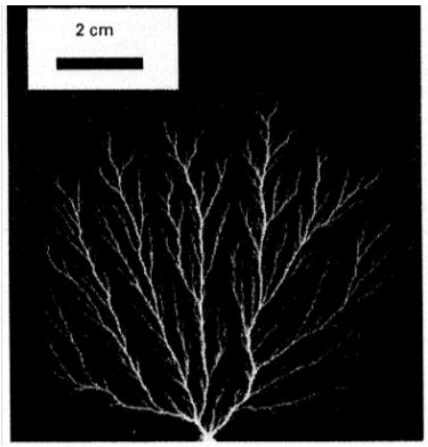


Figure 23 : Arborescence de volume générée par une déstabilisation mécanique

La Figure 22 présente une arborescence de surface générée par déstabilisation électrique de la charge implantée dans un oxyde d'yttrium polycristallin par un faisceau de microscope électronique à balayage (MEB). Au-delà d'une énergie critique de faisceau, la charge est déstabilisée et se relaxe sous la forme d'une arborescence de surface. Pour une énergie plus faible, la charge est relaxée sans dégradation. La relaxation d'une contrainte mécanique peut également conduire à des arborescences (Figure 23).

Comme le montre la Figure 20, les mécanismes de dégradation sont intimement liés aux charges électriques. La fatigue du matériau peut être mise en évidence au travers d'une propriété diélectrique qui caractérise l'aptitude de l'isolant soumis à un champ électrique à permettre le passage des charges électriques : la résistivité électrique.

1.4.4. Résistivité électrique et effets des contraintes

1.4.4.1. Résistivité électrique

Cette grandeur offre une image des phénomènes de conduction électrique dans l'isolant. Une telle mesure réalisée sur un isolant parfait serait impossible puisque sa résistivité serait infinie. Or, il est admis qu'un tel isolant n'existe pas. D'après Laurent [LAU 99], un isolant parfait serait un matériau avec une structure cristalline sans défaut et d'une pureté absolue. L'effet du désordre structural et de la présence d'impuretés est d'introduire des états électroniques localisés. Ce sont autant de défauts disponibles pour permettre le passage du courant.

La tension (U) et le courant (I) sont liés par la loi d'Ohm. La résistance dépend de la résistivité (ρ) du matériau et du dimensionnel qui s'exprime par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{U}{I}\frac{S}{d} \qquad \textbf{E 1.15}$$

Avec S la surface (m²) et d l'épaisseur (m)

1.4.4.2. Effets des contraintes sur la résistivité électrique

En alternatif, la résistivité est constante mais en continu, celle-ci est influencée par le champ électrique E, ainsi que par la température T. Plusieurs expressions existent pour décrire cette propriété [MAZ 13]. Nous avons choisi d'utiliser l'expression proposée par Eoll [EOL 75] :

$$\rho = \rho_0 e^{-\alpha T - \kappa E} \qquad \textbf{E 1.16}$$

Avec α le coefficient de variation thermique (K^{-1}) et κ le coefficient de variation électrique ($m.V^{-1}$)

Lors de l'utilisation d'un câble haute tension, des contraintes électriques et thermiques sont présentes sous la forme de gradients dans l'épaisseur de l'isolant (1.3.2). La résistivité électrique s'établissant au travers de l'isolant prend donc aussi la forme d'un gradient. La conséquence du gradient de résistivité électrique est alors de perturber l'écoulement des charges électriques présentes dans le matériau. Le mouvement de charges étant généralement facilité à température plus élevée, un gradient de charges électriques s'installe en fonction de la température et donc de la position dans l'épaisseur. L'existence de ces charges électriques appelées charge d'espace est abordée.

1.4.5. Charge d'espace et effets des contraintes

1.4.5.1. Définition des charges d'espace

Les matériaux utilisés pour l'isolation électrique ne se comportent jamais comme des isolants parfaits. En réalité, ils se chargent électriquement par des mécanismes connus qui seront développés dans cette partie. Ces charges électriques sont communément appelées « charges d'espace ».

L'équation de Poisson selon la direction z permet de définir la notion de densité de charge. Elle s'écrit [LAU 99] :

$$\frac{\partial D(z)}{\partial z} = \rho(z) = \rho_c(z) + \rho_p(z) \qquad \textbf{E 1.17}$$

Avec D(z) le déplacement électrique ($C.m^{-2}$), $\rho(z)$ la densité de charge totale ($C.m^{-3}$), ρ_p la densité de charges de polarisation ($C.m^{-3}$) et ρ_c la densité de charges d'espace($C.m^{-3}$).

La densité de charges de polarisation se définit par :

$$\rho_p(z) = \frac{-\partial P(z)}{\partial z} \qquad \textbf{E 1.18}$$

Où P(z) est la polarisation selon la direction z du matériau.

Dans le cas d'un matériau apolaire, homogène et pur, la polarisation est nulle. Plus généralement, lorsque la polarisation est uniforme dans le matériau selon la direction z, la densité de charge totale correspond à la charge d'espace.

$$\rho(z) = \rho_c(z) \qquad \textbf{E 1.19}$$

Les charges d'espace accumulées contribuent à augmenter le champ électrique local par rapport au champ appliqué. La Figure 24 présente un exemple de distorsion dans lequel le champ électrique est renforcé au centre.

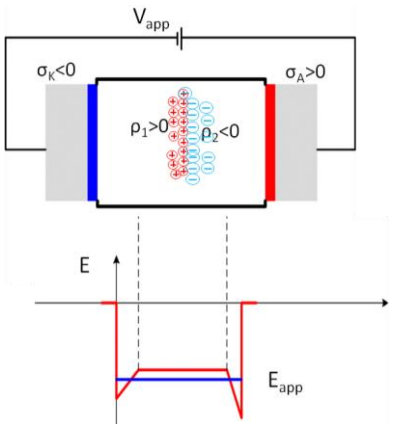


Figure 24 : Les charges d'espace dans le matériau entrainent une distorsion du champ interne (en rouge) par rapport au champ appliqué (en bleu)

1.4.5.2. Origines des charges d'espace

Les charges d'espace apparaissent dans les matériaux à faible conductivité électrique, comme les isolants. Idéalement, un isolant dispose d'une maille cristalline sans défaut et d'une pureté parfaite, de telle façon que la seule source de charges internes soit les atomes du réseau. Cependant, pour la grande majorité des isolants, un tel matériau n'existe pas puisque :

- Il existe toujours des sources de charges autres que les atomes constitutifs de l'isolant (impûretés, additifs) ;
- La structure des matériaux n'est jamais totalement parfaite ; elle peut comporter des phases cristallines, semi-cristallines ou amorphes ou encore des défauts ponctuels ou étendus ;
- La présence d'impuretés entraine la présence de charges d'espace.

Les défauts ou impuretés présents dans le matériau peuvent piéger des charges. Cela se traduit par des niveaux d'énergie (états dits localisés) entre la bande de valence et la bande de conduction (Figure 25). Les niveaux proches de la bande de valence seront donneurs (électrons), tandis que les niveaux proches de la bande de conduction seront de nature à recevoir les électrons (trous) [TEY 05]. Il y aura ainsi conduction par saut de charges par l'intermédiaire des états localisés.

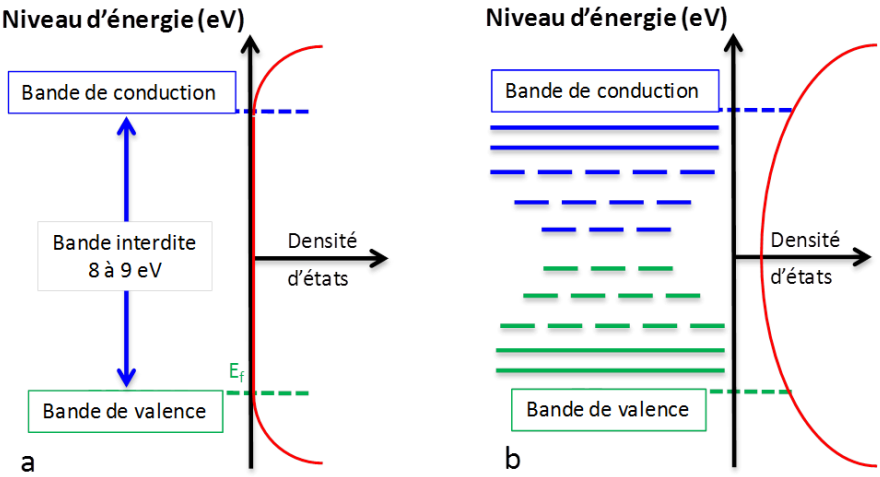


Figure 25 : Schéma de bandes d'énergie dans un isolant parfait (a) et réel (b) et répartition des charges en fonction du niveau d'énergie occupé [LAU 99]

Le piégeage de charges influe indirectement sur l'énergie nécessaire pour effectuer des sauts en permettant de faire des sauts intermédiaires. En réalité, cela est plus complexe et met en jeu la cinétique de piégeage/dépiégeage des charges qui dépend de nombreux paramètres. La probabilité qu'un électron à la température T passe du niveau de Fermi E_f à un niveau E est décrite par une loi de Fermi-Dirac [LLO 01] :

$$f(E,T) = \frac{1}{1+\exp(\frac{E-E_f}{kT})} \qquad \textbf{E 1.20}$$

Avec k la constante de Boltzmann (1,38066 10^{-23} $J.K^{-1}$).

Il apparait au travers de la Figure 25 que, pour réaliser une transition d'un état énergétique à un état supérieur, les charges doivent acquérir une quantité d'énergie. Cette énergie pouvant avoir une source électrique ou thermique, l'ensemble des contraintes appliquées a un effet indubitable sur la charge d'espace.

1.4.5.3. Notion d'homocharges et d'hétérocharges

Les charges nouvellement injectées sont donc de même polarité que l'électrode à partir de laquelle elles ont été injectées, à la différence de charges ayant eu le temps de se déplacer à l'électrode opposée. En général, on note la présence de deux types de charges, en particulier au voisinage des électrodes :

- Les homocharges (charges de même signe que la polarité de l'électrode lors du conditionnement électrique). Il s'agit essentiellement de charges injectées au niveau des électrodes ;
- Les hétérocharges (charges de signe opposé à la polarité de l'électrode lors du conditionnement électrique) donnant lieu à un phénomène de polarisation majoritaire.

1.4.5.4. Effets des contraintes sur la charge d'espace

Dans un câble, la principale source de pertes en régime continu (DC) est due à l'effet Joule. La chaleur produite par effet Joule dans l'âme conductrice est dégagée au travers de l'isolant. Il en résulte un gradient thermique variant avec le rayon r (voir 1.3.2) qui entraine un gradient de résistivité. Le gradient de résistivité entraine à son tour un gradient de charges d'espace dans l'épaisseur et donc, un champ électrique propre qui s'additionne au champ de Laplace et peut provoquer une sur-sollicitation locale de l'isolant qui peut contribuer à la dégradation prématurée de ce dernier. Par ailleurs, sous l'effet d'un cycle vicieux au cours duquel le piégeage entraine une augmentation locale du champ électrique (Figure 26), le dépiégeage massif des charges peut conduire à la rupture de l'isolant : on parle alors de phénomène de claquage (ou rupture du diélectrique).

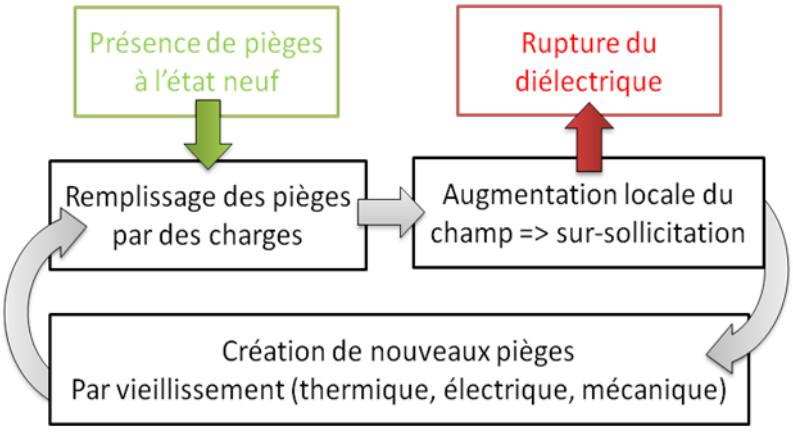


Figure 26 : Processus de dégradation d'un isolant dû à la charge d'espace

1.4.5.5. Relaxation de la charge d'espace

La suppression de la contrainte électrique (ou l'application de contrainte inverse) produit la relaxation des charges non piégées par conduction en court-circuit ou bien par recombinaison avec une charge opposée. Cependant, les charges piégées ne sont en général pas libérées par la suppression ou l'inversion de la contrainte électrique [PER 68]. Une élévation de température augmente les mobilités des charges et réduit les temps de relaxation. Les charges en volume peuvent être éliminées par différents phénomènes :

- Neutralisation, lorsque deux charges de signe opposé sont si proches qu'elles tendent à s'annuler sans être supprimées pour autant ;
- Recombinaison de deux charges de signe opposé ;
- Migration vers la surface.

Les charges de surface ou issues d'une migration vers la surface disparaissent aussi via des mécanismes propres :

- Neutralisation spontanée et limitée par des décharges dans l'air ;
- Transfert par contact ;
- Transfert par ionisation, effet couronne ou rupture diélectrique ;
- Humidité de l'air ou ionisation de l'atmosphère ;
- Irradiation par électrons, rayons gamma, en lumière visible ou proche IR (déplace les électrons piégés).

1.4.5.6. Influence de la température sur la charge d'espace

Aladenize [ALA 97] a calculé la distribution du champ électrique et de la charge d'espace dans l'isolant d'un câble HVDC, pour une conductivité électrique σ variant avec la température et le champ E appliqué. Les principaux résultats sont obtenus en considérant que la conductivité électrique de l'isolant reste suffisamment faible pour que l'effet Joule n'affecte pas le gradient de température établi entre l'âme centrale et la gaine, et que la conductivité thermique λ est uniforme et indépendante de la température.

Par commodité, il a été choisi de travailler avec un rapport $\frac{r_e}{r_i} = e$, où e est le nombre de Nepern, r_e le rayon externe et r_i le rayon interne (ln(e)=1), car dans la géométrie du câble, le champ Laplacien E(r) varie en fonction de $\frac{1}{ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}$. Ce cas est illustré dans la Figure 29, hypothèse 1. De plus, dans la suite de l'étude, $\bar{r} = (r_e r_i)^{1/2}$ sera considéré comme constant. Ceci étant vrai pour de faibles valeurs de ΔT, les résultats présentés sont excellents si ΔT > 20 K et acceptable si 20 K < ΔT < *50 K.*

1.4.5.6.1. Régime permanent et conductivité σ(T) et σ(T,E)

Pour des raisons de simplification mathématique, les calculs ont été effectués en utilisant une approximation de Wagner (pour une température T_0) pour la conductivité σ. Cette approximation consiste à considérer les équations **E 1.21** et **E 1.22** [COE 81] :

$$\sigma_0 = \sigma_\infty \exp\left(\frac{-U}{kT_0}\right) \qquad \textbf{E 1.21}$$

Avec U l'énergie d'activation (J).

$$\frac{1}{\theta} = \frac{U}{kT_0^2} \qquad \textbf{E 1.22}$$

Avec θ (K) une température dépendante de U et de T_0 (K).

Ces équations conduisent à l'expression de la conductivité :

$$\sigma(T) = \sigma(T_0)\exp\left(\frac{T-T_0}{\theta}\right) \qquad \textbf{E 1.23}$$

En posant le rayon réduit $x = \frac{r}{\bar{r}}$, et en introduisant l'équation de la température, la conductivité prend pour expression :

$$\sigma(x) = \bar{\sigma}(x)^{-A} \qquad \textbf{E 1.24}$$

Où $A = \frac{\Delta T}{k_0 \theta}$, $\bar{\sigma} = \sqrt{\sigma_e \sigma_i}$ est la conductivité moyenne, σ_e et σ_i sont respectivement la conductivité au niveau des rayons externe et interne de l'isolation du câble, et $k_0 = \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right) \approx 1$. On obtient alors, en combinant la conservation du courant radial et les conditions aux limites sur le potentiel, l'expression du champ donnée par :

$$E(x) = \frac{\frac{\Delta T}{2\theta}}{\sinh\left(\frac{\Delta T}{2\theta}\right)} (x)^{A-1} \frac{V}{k_0 \bar{r}} \qquad \textbf{E 1.25}$$

On en déduit le champ réduit $E_{réduit}$, rapport du champ E(x) sur le champ de Laplace $E_L = \frac{V}{k_0 x \bar{r}}$ (champ électrique en l'absence de charges d'espace) :

$$E_{réduit}(x) = \frac{\frac{\Delta T}{2\theta}}{\sinh\left(\frac{\Delta T}{2\theta}\right)} (x)^{A} \qquad \textbf{E 1.26}$$

Nous pouvons observer sur la Figure 27 que, selon le gradient thermique relatif (valeur de A), le champ sans dimension $E(x)\frac{k_e \bar{r}}{V}$ et le champ réduit présentent d'importantes variations. Tout d'abord, dans les câbles actuels, $r_e \simeq e\, r_i$, donc k_0 est proche de l'unité. D'où le choix d'adopter $k_0 = 1$ pour tracer les courbes.

Pour A = 0,1 , soit pour un faible gradient thermique, on constate que le champ réduit est très proche de 1. Ce qui signifie que le champ interne E(x) est très peu modifié par rapport au champ de Laplace. Pour A = 1 et plus (dans le cas où $k_0 = 1$, pour ΔT > 10 K), nous observons clairement sur les courbes représentatives du champ sans dimension $(x)\frac{k_e \bar{r}}{V}$ que le champ interne E(x) présente une inversion par rapport au champ de Laplace. Ces résultats vont être utilisés pour calculer la charge d'espace en fonction de l'épaisseur et de A.

La charge d'espace intrinsèque en régime permanent créée par le gradient thermique est déduite du champ électrique interne par la résolution de l'équation de Poisson en géométrie cylindrique [ALA 97].

$$\rho(x) = \frac{\varepsilon}{r}\frac{\partial}{\partial r}[rE(r)] \qquad \textbf{E 1.27}$$

On obtient alors :

$$\rho(x) = \frac{\varepsilon V}{(k_0 \bar{r})^2}\frac{\Delta T}{\theta}\frac{\frac{\Delta T}{2\theta}}{\sinh\left(\frac{\Delta T}{2\theta}\right)} (x)^{A-2} \qquad \textbf{E 1.28}$$

Sur la Figure 28 sont représentées les distributions de la charge d'espace réduites $\rho(r)\frac{(\bar{r})^2}{\varepsilon V}$ pour $k_0 = 1$ et différentes valeurs de A. Pour un gradient de température très faible (A = 0,1 , soit $\Delta T \approx 1$ K), la densité de charges d'espace ρ varie en x^{-2}. Pour un gradient de l'ordre de $\Delta T \approx 10$ K, alors ρ varie en x^{-1}. Pour un gradient de l'ordre de $\Delta T \approx 20$ K, alors ρ est uniforme et enfin ρ croit si $\Delta T > 20$ K.

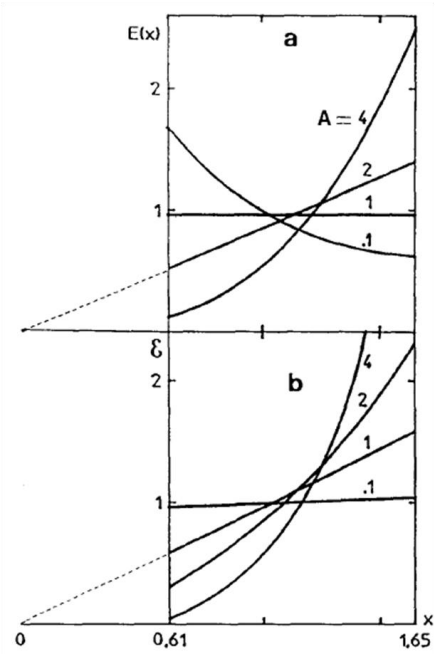


Figure 27 : Distributions de champ électrique en régime permanent
pour $k_0 = 1$ et pour différentes valeurs de A (a : champ E(x) ; b : champ réduit $E_{réduit}(x)$) [ALA 97]

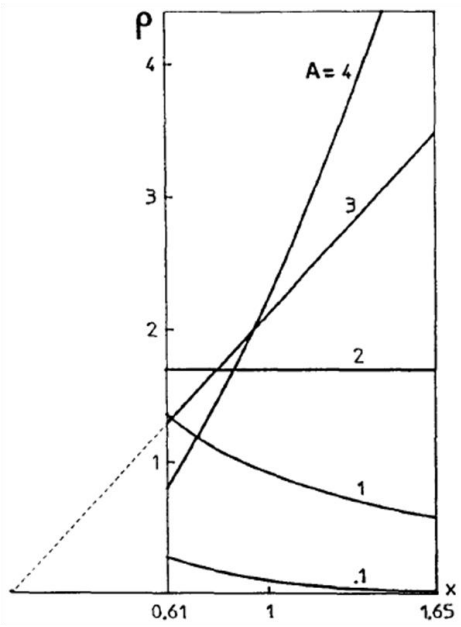


Figure 28 : Distribution de charge d'espace en régime permanent
pour $k_0 = 1$ et différentes valeurs de A [ALA 97]

De par des phénomènes physiques, tel que l'effet Poole-Frenkel (qui sera décrit au cours du chapitre. 2), l'hypothèse d'une conductivité indépendante du champ électrique appliqué est souvent peu réaliste au sein de l'isolant d'un câble HVDC. Des calculs ont été effectués en utilisant un modèle de type « puissance gamma du champ électrique ». En utilisant l'expression de la conductivité [ALA 97] :

$$\sigma(T,E) = \sigma_0 E_r^{\gamma} e^{\left(\frac{T-T_0}{\theta}\right)} \qquad \textbf{E 1.29}$$

Avec σ_0 *la conductivité à 20°C,* $E_r = \left(\frac{k\bar{r}}{V}\right) E$, *et* $\bar{r}$ *le rayon moyen.*

Notons que la variation de résistivité donnée dans cette partie (**E 1.29**) est un cas particulier et qu'il existe par ailleurs de nombreuses autres expressions de la résistivité, découlant de mécanismes décrivant la conduction des charges à travers l'isolant. Ces mécanismes seront largement développés dans le chapitre 2.

A partir de l'expression (**E 1.29**), Aladenize propose une écriture du champ réduit de la forme :

$$E_{réduit}(x) = \frac{\frac{k_0\delta}{2}}{\sinh\left(\frac{k_0\delta}{2}\right)}(x)^{\delta} \qquad \textbf{E 1.30}$$

La distribution de charges d'espace correspondante est de la forme :

$$\rho(x) = \frac{\varepsilon V\delta}{k_0\bar{r}}\frac{E_{réduit}(x)}{x^2} \qquad \textbf{E 1.31}$$

Avec $\delta = \frac{\gamma+A}{\gamma+1}$

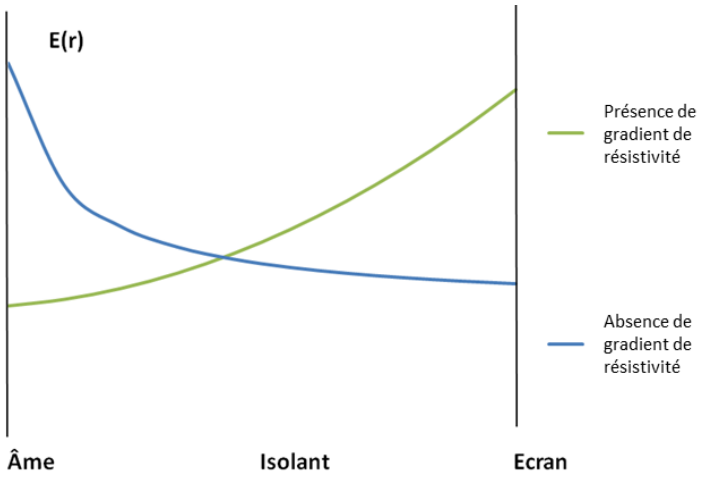


Figure 29 : Profils du champ électrique E(r) dans l'isolant
en fonction des hypothèses formulées sur l'effet Joule et la variation de la résistivité

En additionnant le champ de Laplace (**E 1.8**) et le champ lié au gradient de charges d'espace, il en découle l'expression suivante du champ E(r) :

$$E(r) = \frac{\delta U(r/r_e)^{\delta-1}}{r_e[1-(r_i/r_e)^{\delta}]} \qquad \textbf{E 1.32}$$

Avec $\delta = \frac{\frac{\alpha W_C}{2\pi\lambda}+\gamma}{\gamma+}$*, où* W_C *est la puissance dissipée (W/m), a une constante empirique, λ la conductivité thermique de l'isolant (Wm*$^{-1}$ *°C*$^{-1}$*) et γ une constante sans unité.*

De ce fait, un gradient de température d'une quinzaine de degrés entraine une inversion de la pente du gradient de champ électrique. Le champ électrique devient alors plus faible près de l'âme conductrice. Cette inversion est représentée dans la Figure 29.

1.4.5.6.2. Régime transitoire et conductivité σ(T) et σ(T,E)

Bien que la distribution de température ait atteint son équilibre et que le câble soit sous charge nominale, le champ électrique d'équilibre et la distribution de charge d'espace peuvent mettre un certain temps à s'établir. Les calculs ont été effectués dans le cadre suivant : on considère un câble isotherme présentant une distribution de charges d'espace établie, puis on en étudie l'évolution après application instantanée d'un gradient thermique. Le champ E(r) est alors la somme du champ de Laplace initial $E_L = \frac{V}{k_0 r}$ et du champ local E_{CE} (r, t) dû à l'accumulation de la charge d'espace.

L'application de ce nouveau gradient thermique modifie la conductivité ce qui, par voie de conséquence, impacte la charge d'espace. Afin d'étudier l'effet de cette modification transitoire, là encore, deux cas sont considérés : les cas σ(T) et σ(T, E).

Après calcul, dans le cas σ(T), on parvient à l'équation différentielle régissant la distribution de la charge d'espace [ALA 97] :

$$\frac{\partial \rho_{réduit}}{\partial \tau} = (x)^{-A-2}\left(1 + A\int_{x^*}^{x} x\,\rho_{réduit}\,dx - \rho_{réduit}\,x^2\right) \qquad \textbf{E 1.33}$$

Avec $\rho_{réduit} = \frac{k_0(\bar{r})^2}{A\varepsilon V}\rho$, *la densité de charges réduite et* $\tau = \frac{\bar{\sigma}}{\varepsilon}t$, *le temps réduit.*

En supposant que la charge d'espace accumulée est très faible, l'intégrale de l'équation **E 1.33** est supposée négligeable. Cela conduit à l'approximation suivante : la résolution de cette équation s'effectue par itération. Après calcul, on obtient l'expression de la densité de charges d'espace réduite :

$$\rho_{réduit} = x^{-2}\left[ze^{-z} + \frac{z^*}{z}(1 - e^{-z} - ze^{-z})\right] \qquad \textbf{E 1.34}$$

Avec $z = \tau x^{-A}$

D'où la densité de charge d'espace :

$$\rho = \left(\frac{A\varepsilon V}{k_0(\bar{r})^2}\right)\rho_{réduit} \qquad \textbf{E 1.35}$$

Cette expression confirme bien qu'à t=0, $(r, 0) = 0$, la charge d'espace n'a pas encore commencé à s'établir, et elle permet de retrouver en régime permanent ($\tau \longrightarrow \infty$) l'expression qui confirme la distribution en x^{A-2} donnée par l'équation du régime permanent (expression **E 1.28**).

Les courbes représentatives de la distribution de la densité de charges d'espace réduite au cours du temps, pour deux valeurs de gradient thermique relatif A, sont représentées sur la Figure 30. Il apparait que l'intensité du gradient thermique joue un rôle prépondérant sur la distribution de la charge d'espace ; lorsque l'on se place à $\tau \longrightarrow \infty$, on constate une inversion totale de la distribution de $\rho_{réduit}$ suivant que l'on se place à ΔT = 1 K (A = 0,1) ou à ΔT = 40 K (A = 4). En somme, lorsque le gradient thermique est assez grand, la distribution de charges d'espace subit une inversion lorsque le régime permanent est atteint.

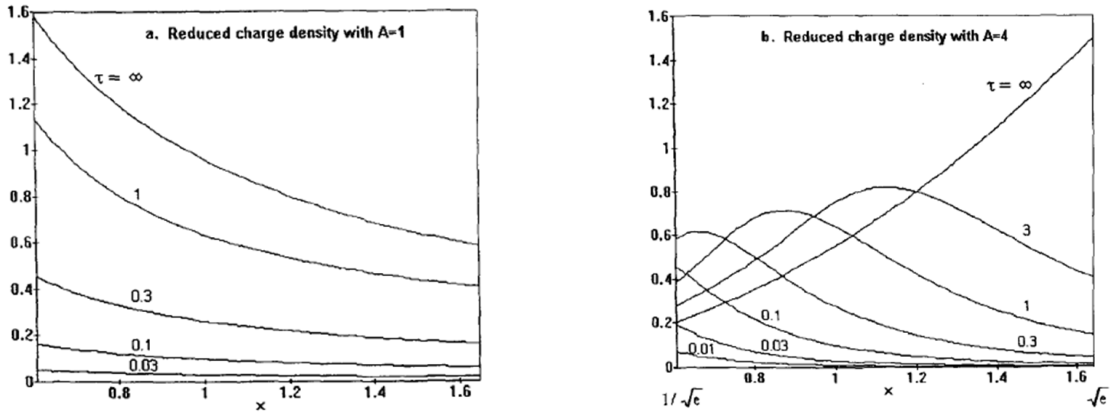


Figure 30 : Distributions de charges d'espace réduite $\rho_{réduite}$ pour deux valeurs de gradient thermique relatif A et différentes valeurs de temps réduit τ [ALA 97]

En considérant le régime transitoire et une conductivité dépendante à la fois de T et de E (voir **E 1.27**), nous ne donnons que l'équation différentielle régissant la distribution de la densité de charges d'espace réduite, la résolution de cette équation ne menant pas à une formule aisément exploitable :

$$\frac{\partial \rho_{réduit}}{\partial \tau} = S^{\gamma} x^{-A-2}\left[S + (A+\gamma)x^{-\gamma/\gamma+1}\int_{x^*}^{x} \rho_{réduit}\, x\, dx - (1+\gamma)\,\rho_{réduit}\, x^{2+\gamma/1+\gamma}\right] \quad \textbf{E 1.36}$$

Avec $S = \frac{\left[k_0\frac{(1-a)}{2}\right]}{sinh\left[k_0\frac{(1-a)}{2}\right]}$ *où* $a = (1+\gamma)^{-1}$ *et* $k_0 = ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)$

Cette équation est obtenue à partir de l'équation **E 1.33** en considérant σ(T, E). D'ailleurs, en posant γ=0, les deux expressions sont identiques.

Nous avons vu que la charge d'espace était influencée par des facteurs physiques tels que le champ électrique ou la température. Des facteurs chimiques peuvent aussi être à l'origine d'une perturbation de la charge d'espace et doivent être pris en compte dans l'explication des phénomènes.

1.5. Effets liés à la présence des sous-produits de réticulation dans l'isolant sous contraintes

1.5.1. Influence du dégazage

Le traitement qui consiste à soumettre le polymère réticulé à une température relativement élevée est appelé dégazage. Il entraine la diminution du taux des sous-produits de réticulation les plus volatiles [GUS 99] et permet de diminuer l'accumulation de charges d'espace dans le PRC. Cependant, en raison des propriétés de diffusion, les composés les moins volatiles restent en partie dans le polymère. Les impacts de ces composés sur la charge d'espace sont présentés ci-après.

1.5.2. Effets des sous-produits de réticulation sur les arborescences électriques et l'injection de charges

Les effets des sous-produits de réticulation ont été longuement étudiés. Il a, en particulier, été démontré que l'acétophénone abaisse le risque d'arborescence électrique en diminuant le champ électrique présent autour des aspérités entre le métal et l'isolant.

Les études menées par Nagao [NAG 94] ont mis en évidence que l'acétophénone présente au niveau de l'interface isolant/electrode pouvait également faciliter l'injection de charges dans l'isolant, notamment du polyéthylène lineaire de faible densité (PEBD). Hussin est parvenu à la même conclusion pour l'alcool cumylique [HUS 09].

1.5.3. Effets des sous-produits de réticulation sur l'accumulation de charges et sur la rupture diélectrique

Hirai [HIR 03] a étudié l'influence des sous-produits de réticulation du polyéthylène sur l'accumulation de charges :

- En présence de α-methylstyrène ou d'acétophénone, la conductivité électrique augmente. Le transport de charges est donc accéléré ;
- L'étude de l'influence de l'alcool cumylique a montré que, malgré l'augmentation de conductivité électrique, il y a une plus grande accumulation de charges ;
- Cette étude a mis en évidence, par comparaison avec d'autres fonctions chimiques, que le groupement chimique responsable du piégeage de charges est la fonction alcool (OH).

L'alcool cumylique tend à promouvoir l'existence d'hétérocharges ([VIS 09], [FU 07]) et à augmenter l'énergie des pièges, ce qui favorise le piégeage et l'accumulation de charges [HUS 09]. En ce qui concerne l'acétophénone et le α-methylstyrène, d'autres études montrent que les pièges créés par ces molécules sont profonds et mettent en cause la fonction carbonyle C=O et la double liaison carbone-carbone (C=C), conjuguée ou non ([CAR 05], [CAM 02]). Pour l'acétophénone, cela s'explique par un effet de freinage des charges négatives. Cela produit un renforcement de la concentration en charges négatives dans le matériau [YOS 10]. De nombreuses études s'accordent à dire que l'effet du mélange des sous-produits de réticulation conduit à la présence d'hétérocharges dans l'isolant du câble ([FU 07], [HAY 12], [SEK 02]). Les hétérocharges accroissent le champ électrique local au voisinage des électrodes. Cette sur-sollicitation peut atteindre le triple du champ électrique appliqué [HAY 12]. Au delà de 40 kV/mm, un reflux de charges négatives peut être observé et causer la rupture diélectrique de l'isolant. Les effets de chaque sous-produit principal sur l'état électrique de l'isolant ont été résumés dans le Tableau 1.

	α méthylstyrène	Alcool cumylique	Acétophénone
Effets des principaux sous-produits de réticulation		Injection de charges [HUS 09]	Injection de charges [NAG 94]
	Pièges profonds [CAR 05] [CAM 02]	Pièges peu profonds [FU 07]	Pièges profonds [CAR 05] [CAM 02]
	Homocharges [HUS 11]	Hétérocharges [HUS 11]	Homocharges HUS 11] [YOS 10]
	Accélère la décomposition des sous-produit par le champ électrique [FU 07]		

Tableau 1 : Effets des principaux sous-produits de réticulation du XLPE

1.6. Conclusion

Dans le domaine du transport de l'énergie en Haute Tension à Courant Continu (HTCC ou HVDC), la technologie des câbles à isolation synthétique utilisant le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est aujourd'hui privilégiée.

Dans ce premier Chapitre, nous avons mis en évidence que, durant sa phase d'exploitation, le câble ainsi que son isolation sont soumis à des contraintes d'ordre physique ou chimique pouvant découler soit de l'exploitation en elle-même (échauffement dû à l'effet Joule, champ électrique), soit de l'environnement (présence d'eau, d'oxydant). Il a également été montré que le matériau pouvait être soumis à des contraintes liées à sa mise en œuvre, avec notamment la présence de sous-produits de réticulation. L'ensemble de ces contraintes peut avoir une influence, à plus ou moins long terme, sur les propriétés de l'isolant, et notamment sur ses propriétés diélectriques : génération de pertes, baisse de la tenue en tension, présence et développement de charges électriques (appelée charges d'espace) pouvant conduire à une sur-sollicitation locale de l'isolant, voire à la rupture diélectrique.

Chapitre 2

Phénomènes électriques et modèles de vieillissement

2. Phénomènes électriques et modèles de vieillissement

2.1. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les propriétés diélectriques de l'isolant peuvent être dégradées jusqu'à la rupture du matériau en cas de contrainte trop importante. La dégradation de ces propriétés a pour origine des phénomènes électriques dont la prépondérance diffère selon le niveau de contrainte appliquée. La connaissance de ces phénomènes électriques a permis aux experts du domaine de proposer des modèles de durée de vie.

L'étude des phénomènes électriques pouvant se produire dans un isolant, de leur contribution au vieillissement du matériau, ainsi qu'une présentation des différents modèles de vieillissement font donc l'objet de ce deuxième chapitre.

2.2. Les phénomènes de polarisation

2.2.1. Généralités

Les charges présentes dans un isolant peuvent être regroupées selon deux catégories, en fonction de leur origine : les charges intrinsèques et les charges extrinsèques.

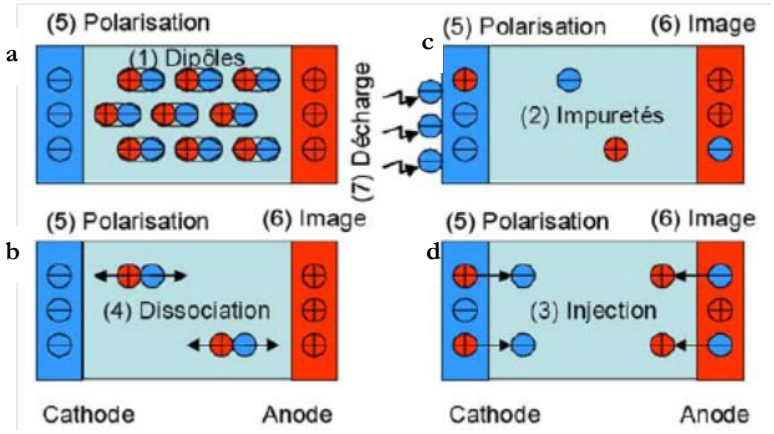


Figure 31 : Différents types de charge d'espace selon leur origine : charges intrinsèques (dipôles présents dans l'isolant (a), dissociation de composés présents dans l'isolant (b), impuretés chargées (c)) et charges extrinsèques provenant de l'injection de charges aux électrodes (d) [GAL 04]

Les charges intrinsèques sont les charges présentes à l'origine dans l'isolant et résultent de la présence dans l'isolant d'impuretés, de défauts ou d'autres espèces électriquement neutres, mais susceptibles de se charger lors de l'application d'un champ électrique ou encore d'espèces non électriquement neutres par nature, telles les ions. Les charges extrinsèques, non présentes à l'état initial dans l'isolant, proviennent quant à elles des mécanismes d'injection de charge depuis le semi-conducteur jusque dans l'isolant. (Figure 31).

2.2.2. Mécanismes de polarisation

Les charges intrinsèques peuvent présenter des origines très différentes [DUB 01] :

- Des dipôles atomiques : certaines molécules composées de liaisons covalentes possèdent un moment dipolaire permanent, appelé dipôle atomique ;

- Des dipôles ioniques : les molécules composées de liaisons ioniques possèdent un moment dipolaire permanent, appelé dipôle ionique ;
- Des électrons libres : bien qu'extrêmement peu nombreux ($< 10^{-48}$ m^{-3}), il existe des électrons libres dans les isolants ;
- Des polarons : le champ électrique local créé par un électron libre polarise le milieu diélectrique dans lequel il se déplace. L'électron et la région polarisée par ce dernier constituent une quasi-particule appelée polaron. L'électron peut se retrouver piégé par son propre champ de polarisation : c'est ce que l'on appelle l'auto-piégeage ;
- Des trous libres : tout comme pour les électrons, il existe des trous libres en faible quantité ;
- Des ions libres : un isolant peut aussi posséder des ions libres en faible quantité. La seule différence est que les ions sont considérablement plus grands que les électrons. Leur déplacement sera donc plus difficile. On considère que la conductivité électronique est prédominante à champ élevé.

Ces phénomènes sont aussi bien rencontrés en alternatif qu'en continu. Néanmoins, il existe une différence puisqu'en alternatif, si la fréquence du courant est une fréquence de résonnance, la polarisation va se produire cycliquement tandis qu'en continu, la polarisation se produit et reste stable durant toute l'application du champ électrique, dans le cadre où le matériau ne subit pas de dégradation.

2.3. Injection de charges dans un isolant

2.3.1. Généralités

Il existe une valeur seuil du champ électrique (autour de quelques $kV.mm^{-1}$) à partir de laquelle les électrodes peuvent injecter des charges dans l'isolant. Les charges intrinsèques peuvent devenir négligeables devant les charges injectées. Au contact, on a dans l'isolant des charges d'espace de même signe que celui de l'électrode, c'est ce que l'on appelle des « homocharges ». Ces charges injectées sont des charges d'espace extrinsèques.

Dans le cas idéal (Figure 32-a), il n'y a pas de charge accumulée du côté de l'électrode d'injection. En réalité, il y a une différence de charge (et donc de potentiel électrique) de part et d'autre de l'électrode d'injection. L'interaction électrostatique qui en résulte tend à abaisser la barrière d'injection et porte le nom de « charge image » (Figure 32-b). La charge doit passer la barrière énergétique pour être injectée. L'application d'un champ électrique a pour effet de diminuer le niveau énergétique de l'isolant en s'éloignant du côté injectant (Figure 32-c). La prise en compte du champ électrique appliqué et de la charge image conduit à considérer un profil d'injection correspondant à la Figure 33. Il en résulte que plus le champ électrique appliqué et la charge image sont importants, plus l'injection de charges est facilitée.

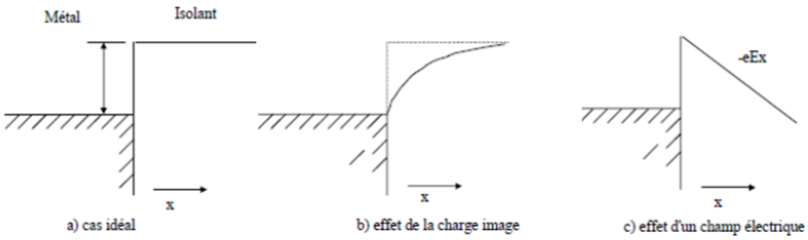


Figure 32 : Forme de barrière d'injection à franchir dans le cas idéal (a), avec effet de la charge image (b) et avec effet du champ électrique (c) sur la barrière de potentiel [LER 04]

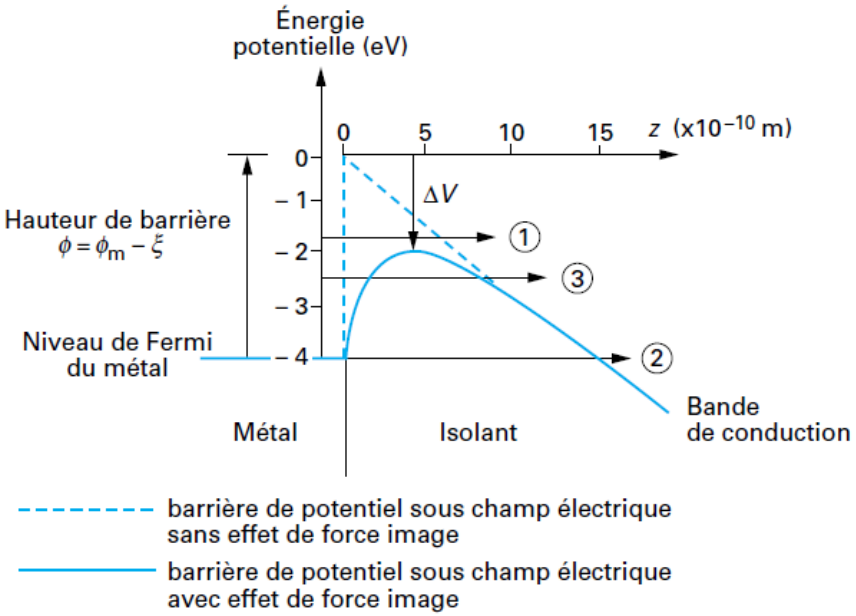


Figure 33 : Forme de barrière d'injection en présence de l'effet de la charge image et de champ électrique

Quantitativement, le champ électrique diminue d'une quantité ΔV le maximum de la barrière énergétique (Figure 34) [LAU 99] :

$$\Delta V = \left(\frac{e}{2}\right)\left(\frac{eE}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\right)^{1/2} \qquad \textbf{E 2.1}$$

Avec e la charge élémentaire (1,6 10^{-19} C), E le champ électrique appliqué (V.m^{-1}), ε_0 la constante diélectrique du vide (8,85 10^{-12} F.m^{-1}) et ε_r la constante diélectrique relative de l'isolant (valeur à haute fréquence).

Pour réaliser l'injection de charge à l'interface électrode-isolant, la charge doit franchir la barrière énergétique de hauteur Φ (Figure 34) [LAU 99].

$$\phi = \phi_m - \xi \qquad \textbf{E 2.2}$$

Avec Φ_m le travail de sortie de l'électron du métal vers le vide (eV) et ξ l'affinité électronique de l'isolant (eV).

Par ailleurs, la hauteur maximale de la barrière est atteinte à l'épaisseur x_m donnée par l'expression [LLO 01] :

$$x_m = \left(\frac{e}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon_{rE}}\right)^{1/2} \qquad \textbf{E 2.3}$$

Avec e la charge élémentaire (1,6 10^{-19} C), E le champ électrique appliqué (V.m^{-1}), ε_0 la constante diélectrique du vide (8,85 10^{-12} F.m^{-1}) et ε_r la constante diélectrique relative de l'isolant (valeur à haute fréquence).

Dans un isolant parfait, la densité de porteurs injectés peut s'exprimer selon la relation [COE 66] :

$$n(0) = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left(\frac{-\Phi 0}{kT}\right) \qquad \textbf{E 2.4}$$

Avec m la masse effective de l'électron (kg) dans le diélectrique, h la constante de Planck (6,62 10^{-34} J.s), k la constante de Boltzmann (1.38 10^{-23} J.K^{-1}), T la température (K) et Φ_0 la barrière énergétique d'injection (J).

Il existe différents phénomènes permettant l'injection de charges dans l'isolant. L'énergie peut être acquise thermiquement, par effet tunnel ou par un mélange de ces deux moyens, comme le montre la Figure 34, dont les mécanismes sont détaillés dans la suite.

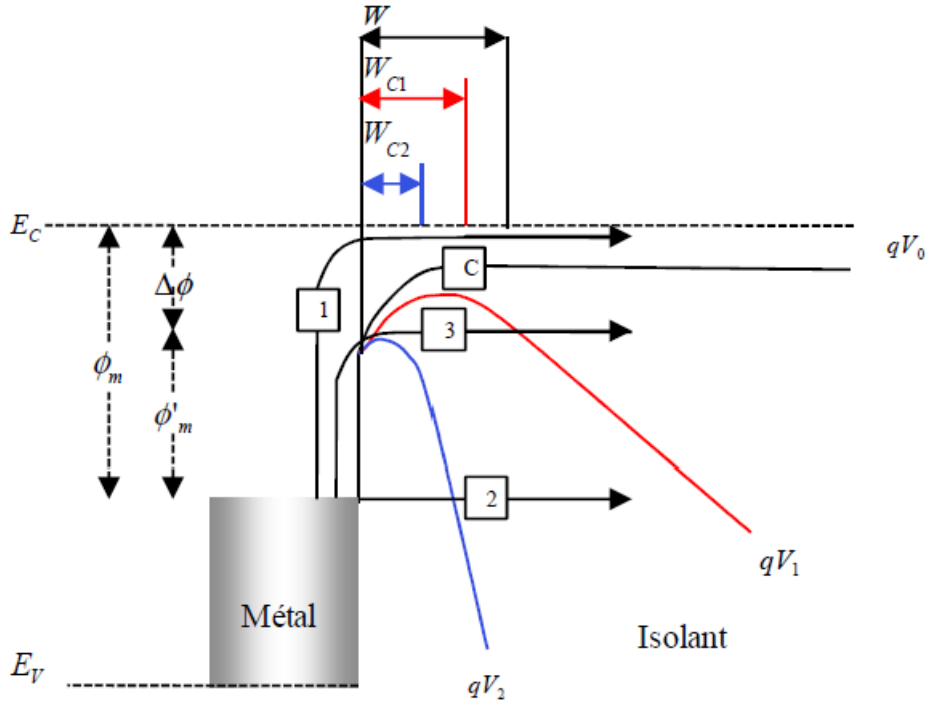


Figure 34 : Diagramme d'énergie potentielle pour une interface métal/isolant sous tension et mécanismes contrôlés par l'interface : effet thermoélectronique (1), effet tunnel (2), effet tunnel assisté thermiquement (3) – Variation de barrière avec l'augmentation du champ électrique appliqué (courbes bleue et rouge) [TAL 12]

2.3.2. Mécanismes d'injection de charges à l'interface

2.3.2.1. Effet Schottky : injection à forte température et faible champ électrique

L'énergie ϕ, nécessaire à l'injection, est acquise thermiquement (Figure 34). L'expression du courant qui en découle est [LLO 01] :

$$J = J(0)\, exp\left(\frac{e}{kT}\sqrt{\frac{eE}{\pi\varepsilon}}\right) \qquad \textbf{E 2.5}$$

$$où\ J(0) = \left(\frac{4\pi me(kT)^2}{h^3}\right) exp\left(\frac{E_f-\phi}{kT}\right) \qquad \textbf{E 2.6}$$

Avec h la constante de Planck (6,62 10^{-34} J.s), k la constante de Boltzmann (1.38 10^{-23} J.K^{-1}), m la masse d'un électron (kg), e la charge élémentaire (1,6 10^{-19} C), E_f le niveau de Fermi du métal (J), et Φ la barrière de potentiel entre métal et isolant (J) avant application du champ E (V.m^{-1}).

L'effet Schottky dépend de T². Ce type d'injection de charges est ainsi fortement dépendant de la température. Il peut être remarqué sur la Figure 34 que, lorsque le champ appliqué augmente, le profil de barrière est modifié et la position du maximum (x_m) se rapproche de l'électrode. Lorsque la distance entre x_m et l'électrode approche la distance interatomique(≈ 0,35 nm), sous l'effet d'un champ électrique appliqué important (> 10^8 V.m^{-1}), l'injection ne se fait alors plus de façon majoritaire par acquisition thermique mais en traversant la barrière par l'effet tunnel ou Fowler-Nordheim.

2.3.2.2. Effet Fowler-Nordheim : injection à basse température et fort champ électrique

Cette théorie repose sur la caractéristique ondulatoire de l'électron. L'onde peut être amortie ou franchir la barrière, selon son épaisseur. A partir du modèle simplifié de la Figure 32-c, il découle un courant d'injection par effet tunnel dont la densité est donnée par l'expression [LLO 01] :

$$J = \frac{e^2 E^2}{8\pi h \phi} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2me}}{3h}\frac{\phi^{3/2}}{E}\right) \qquad \textbf{E 2.7}$$

Avec h la constante de Planck (6,62 10^{-34} J.s), m la masse d'un électron (kg), e la charge élémentaire (1,6 10^{-19} C), et Φ la barrière de potentiel entre métal et isolant (J) avant application du champ E ($V.m^{-1}$).

Puisque ce mécanisme ne dépend pas de la température, l'effet sera prépondérant à basse température et à champ élevé. Il faut que la longueur d'onde associée à l'électron soit légèrement plus faible que l'épaisseur de barrière.

2.3.2.3. Effet tunnel assisté thermiquement : injection à fort champ et forte température

Il existe un mécanisme hybride par lequel l'électron subit d'abord une activation thermique insuffisante pour franchir la barrière. L'électron est ensuite injecté par effet tunnel dans l'isolant. Ce mécanisme porte le nom d'effet tunnel assisté thermiquement [DIS 92].

Lorsque les charges électriques se trouvent injectées dans l'isolant, celles-ci sont soumises à des forces qui ont pour conséquence leur déplacement. L'ensemble de ces phénomènes porte le nom de conduction ou transport de charges dans le volume.

2.4. Transport de charges dans le volume d'un isolant

2.4.1. Généralités

Les charges injectées dans l'isolant sont soumises à un champ électrique dont l'effet est répulsif au voisinage de l'électrode d'injection, de même polarité, et attractif au voisinage de l'autre électrode de polarité opposée. Les interactions entre particules chargées sont également à prendre en compte. La répulsion entre les charges de même polarité a tendance à favoriser le mouvement vers l'électrode opposée. L'attraction entre charges opposées peut elle aussi accentuer ce mouvement ou donner lieu à la recombinaison d'une paire électron trou.

Le cas le plus connu de conduction est donné par la loi d'Ohm. Il existe cependant d'autres mécanismes de conduction pouvant devenir majoritaire, d'autant plus que la tension appliquée est importante. L'existence de ces mécanismes a été étudiée dans ce travail de thèse. Leurs principes sont donc détaillés ci-après.

2.4.2. Conduction limitée par charges d'espace

Lorsqu'une électrode, en contact ohmique avec le diélectrique, injecte des charges électriques, celles-ci traversent le diélectrique pour atteindre l'électrode opposée, puis quittent l'isolant. Il est alors possible que le courant électrique établit ne dépende que du transport et du piégeage des charges dans le diélectrique [PER 68]. Le mécanisme majoritairement responsable du courant électrique est alors le courant limité par charge d'espace (ou SCLC en anglais – Space Charge Limited Current).

Le courant passant dans un matériau est constitué de trois contributions :

- La conduction ;
- La diffusion ;
- Le déplacement.

L'équation les prenant en compte est :

$$J = nq\mu E - qD_n \frac{dn}{ds} + \varepsilon \frac{dE}{dt} \qquad \textbf{E 2.8}$$

Avec J la densité de courant (A.m²), n le nombre d'électrons libres, μ la mobilité des électrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$), E le champ appliqué ($V.m^{-1}$), D_n le coefficient de diffusion des électrons dans le matériau, ε la permittivité absolue du matériau ($F.m^{-1}$) et q la charge de la particule (C).

La diffusion (2ème terme de l'équation **E 2.8**) correspond aux matériaux dans lesquels les porteurs de charges se déplacent du fait de l'agitation thermique. La diffusion dans les solides, étant par nature difficile, est négligeable. La contribution du déplacement (3ème terme de l'équation **E 2.8**) est par ailleurs considérée comme nulle. Finalement, la densité de courant s'écrit plus simplement avec uniquement le 1er terme. On peut alors distinguer deux cas :

- Sous faible champ électrique, les porteurs injectés sont minoritaires. La conduction obéit à la loi d'Ohm, avec E = V/d. La densité de courant associée est donc donnée par la formule :

$$J = nq\mu \frac{V}{d} \qquad \textbf{E 2.9}$$

Avec n le nombre d'électrons libres, q la charge de la particule (C), μ la mobilité des électrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$), V le potentiel électrique (V) et d la distance (m).

- A partir d'une valeur de tension assez élevée V_I, les porteurs de charges injectés deviennent largement majoritaires.

$$V_I = \frac{8}{9} \frac{qnd^2}{\varepsilon} \qquad \textbf{E 2.10}$$

En absence de pièges, la densité de courant obéit à une relation du type Child-Langmuir [COE 93] :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \qquad \textbf{E 2.11}$$

Cette expression doit tenir compte de la mobilité des charges dans le matériau [LAM 70] :

$$J = qn\mu_{np} \frac{V}{d} \qquad \textbf{E 2.12}$$

Avec n le nombre d'électrons libres, μ_{np} la mobilité des électrons et des trous ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$).

L'expression **E 2.12** reflète ainsi un matériau dépourvu de pièges.

Un piège peut être considéré comme un site neutre ou chargé pouvant capter une charge électrique. Son énergie (ou d'un point de vue plus représentatif, la profondeur du piège) est celle d'un état localisé E_T. En pratique, suite à leur injection, les charges vont être stockées dans des pièges, ce qui diminue fortement leur mobilité. La valeur efficace de la mobilité μ_{np}, notée μ_{eff}, est donc considérée par la suite :

$$\mu_{eff} = \mu\theta \qquad \textbf{E 2.13}$$

$$\text{où } \theta = \frac{n}{n_T}$$

Avec n le nombre d'électrons libres d'énergie E_T, n_T le nombre de charges d'espace piégées et θ le paramètre de piégeage.

La distribution de Fermi-Dirac donne le nombre d'électrons libres d'énergie E_T :

$$n = n_c \, exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right) \qquad \textbf{E 2.14}$$

Avec E_c l'énergie de la bande de conduction (eV) et E_T le niveau d'énergie du piège (eV), ,n_c le nombre d'électrons libres à la cathode

En considérant les expressions **E 2.13** et **E 2.14,** il vient :

$$\theta = \frac{n_c}{n_T} exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right) \qquad \textbf{E 2.15}$$

Notons que ce paramètre de piégeage est dépendant de la température. Dans ces conditions, l'expression corrigée de la densité de courant J en régime de forte injection est donnée par :

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{n_c}{n_T} exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right)\frac{V^2}{d^3} \qquad \textbf{E 2.16}$$

D'après ces considérations, selon la tension appliquée et les pièges, la forme du courant sera plutôt due aux charges intrinsèques, aux charges injectées ou aux pièges (Figure 35) :

- A tension faible (inférieure à la tension de transition), la conduction est réalisée majoritairement par les porteurs intrinsèques, le régime est ohmique ou quasi-ohmique ;
- Lorsque les porteurs extrinsèques deviennent majoritaires, la conduction est limitée par les charges d'espace, mais les charges injectées sont en grande majorité captées par les pièges ;
- Une fois les pièges saturés, une très forte augmentation du nombre d'électrons libres cause une forte augmentation de courant. Cette transition est appelée « Trap filled Limit » ou TFL ;
- La tension V_{TFL} à laquelle s'opère cette transition est donnée par l'expression :

$$V_{TFL} = \frac{qn_T d^2}{2\varepsilon} \qquad \textbf{E 2.17}$$

Lorsque la transition TFL est terminée, le courant suit de nouveau un régime de conduction limité par les charges d'espace. La conduction limitée par charges d'espace traduit une conduction réalisée par un effet de transport des charges injectées, dont certaines subissent un effet de piégeage.

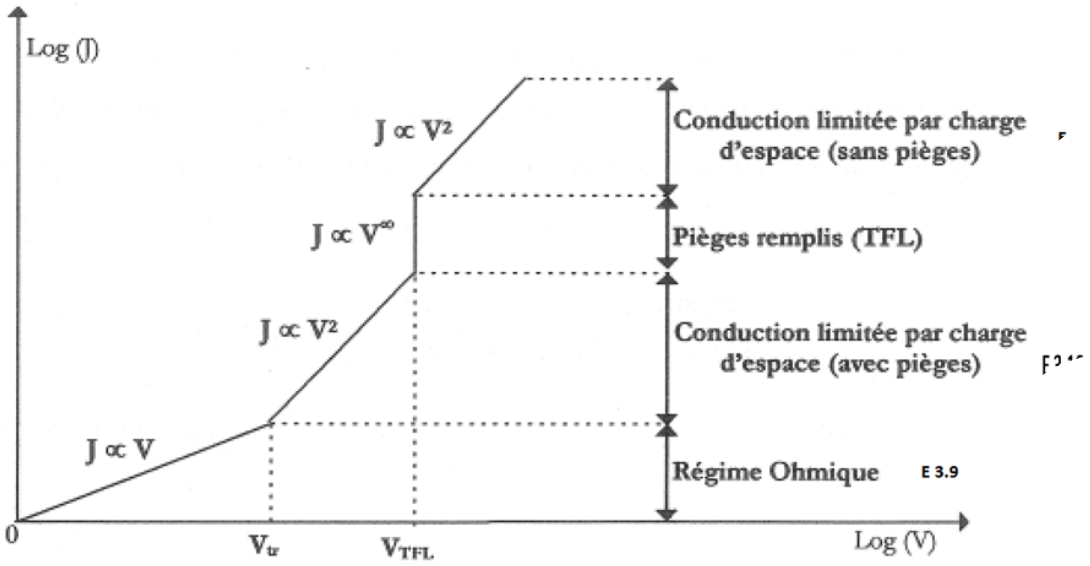


Figure 35 : Régimes de conduction en fonction de la tension appliquée [COE 93]

2.4.3. Effet Poole-Frenkel

En effet, en l'absence de toute modification, pour s'échapper d'un piège, une charge électrique doit restituer au système la quantité d'énergie qu'elle a reçue en y pénétrant (principe de conservation de l'énergie). Un déséquilibre peut apparaître entre l'énergie d'entrée et l'énergie de sortie, favorisant la sortie de la charge piégée. Cette modification porte le nom d'effet Poole-Frenkel. L'énergie de barrière diminue et passe de Φ_0 à Φ sous l'effet du champ électrique comme le montre l'illustration de la Figure 36.

La barrière énergétique est réduite d'une quantité $\Delta E_T = \Phi_0 - \Phi$

$$\Delta E_T = -2\left(\frac{e^3 E}{4\pi\varepsilon}\right)^{1/2} \qquad \textbf{E 2.18}$$

La conductivité de Poole-Frenkel suit le même modèle que Schottky et s'écrit :

$$\sigma_{PF} = \sigma_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF}}{kT} + E^{1/2}\right) \qquad \textbf{E 2.19}$$

Avec β_{PF} la constante de Poole-Frenkel.

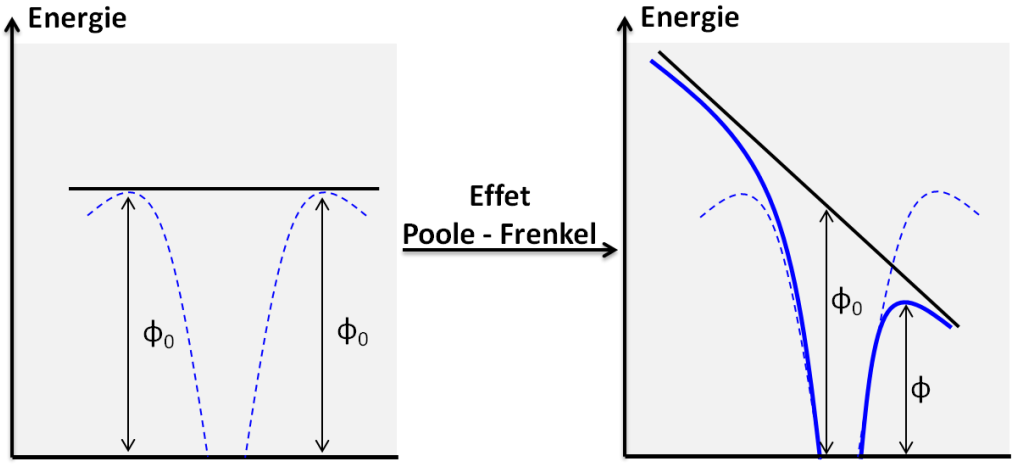


Figure 36 : Illustration des énergies de piégeage et dépiégeage avec / sans l'effet Poole Frenkel

L'expression du paramètre de piégeage θ (**E 2.15**) n'est plus valable en prenant en compte l'effet Poole-Frenkel puisque l'énergie de sortie est abaissée par rapport à l'énergie d'entrée. Ce paramètre suit alors une loi du type [MUR 70] :

$$\theta = \theta_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF}}{kT} + E^{1/2}\right) \qquad \textbf{E 2.20}$$

Le courant limité par charge d'espace, en prenant en compte l'effet Poole-Frenkel sur le piégeage, est donné par l'expression :

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{n_c}{n_T} E \exp\left(-\frac{\phi}{kT} + 0.891\ \frac{\beta_{PF}}{kT}(E)^{1/2}\right) \qquad \textbf{E 2.21}$$

Avec Φ la profondeur (J) du niveau donneur n_T, n_c la densité d'état dans la bande de conduction, J la densité de courant ($A.m^2$), ε la permittivité relative, μ la mobilité les porteurs de charge, E le champ électrique ($V.m^{-1}$), k la constante de Boltzmann ($1.38\ 10^{-23}\ J.K^{-1}$) et T la température (K).

L'énergie qu'une charge électrique restitue au système peut donc être utilisée pour sortir d'un piège et continuer son chemin de conduction. Cette charge pourra alors rejoindre l'électrode opposée, puis être évacuée après avoir éventuellement subi des cycles de piégeage / dépiégeage successifs.

2.4.4. Conduction par saut (ou « hopping »)

Lorsque la densité de pièges devient importante, il existe un mécanisme de conduction au cours duquel les charges électriques transitent de pièges en pièges. Les pièges sont alors tour à tour libérés puis occupés par de nouvelles charges jusqu'à leur évacuation. Ce mécanisme porte le nom de conduction par saut (Figure 37). La prise en compte du paramètre de piégeage θ lié à cette conduction aboutit à une nouvelle expression de la densité de courant J limitée par les charges d'espace [PER 68] :

$$\theta = \theta_0 \exp\left(\frac{q\lambda E(x)}{2kT}\right) \qquad \textbf{E 2.22}$$

$$J = \varepsilon\mu \frac{\theta_0}{d}\left(-\frac{2kT}{q\lambda}\right)^2 \left[(\gamma_a - 1)e^{\gamma_a} + 1\right] \qquad \textbf{E 2.23}$$

Avec $\gamma_a = \frac{q\lambda}{2kT} E_a$ *et* E_a *le champ appliqué (V.m⁻¹) et λ la distance de saut entre deux états localisés.*

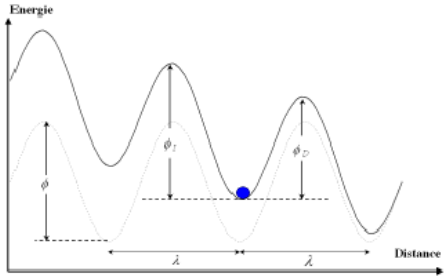


Figure 37 : Représentation des barrières d'énergie lors d'une conduction par saut

La propriété de l'isolant à laisser passer des charges électriques à travers son volume peut évoluer au cours du temps de service. Les mécanismes d'injection et de conduction peuvent donc s'en trouver modifiés et être soit à l'origine de dégradations diélectriques, soit être un marqueur de cette dégradation puisque ce courant résulte de l'application d'une contrainte. Les effets de ces contraintes ainsi que d'autres contraintes de différentes natures ont alors fait l'objet de recherches afin de comprendre quels sont les modes de vieillissement du matériau et d'utiliser la compréhension de ces modes de dégradation pour bâtir des modèles.

2.5. Modes de vieillissement

D'un point de vue chimique, le vieillissement est défini comme la dégradation irréversible d'un matériau au fil du temps. Ces dégradations peuvent toucher la structure et/ou la composition chimique du matériau. A titre d'exemple, ces évolutions peuvent avoir pour origine :

- L'instabilité propre du matériau;
- L'interaction avec l'environnement (exemple de la présence d'eau) ;
- L'application de contraintes (exemple du champ électrique appliqué) ;
- La combinaison de ces causes.

Il peut être utile de distinguer vieillissement physique et vieillissement chimique. Dans le premier cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules ; seule leur configuration spatiale ou la composition du matériau est affectée (création de volumes libres dans le matériau par exemple). Dans les conditions de service, ces évolutions sont irréversibles (il faudrait dépasser la température de fusion pour tenter de relaxer la structure). Dans le deuxième cas, il y a modification de la structure chimique des macromolécules. Les principaux cas de figure rencontrés dans la pratique peuvent être classifiés selon le Tableau 2.

Famille de processus de vieillissement	Pas d'interaction avec l'environnement I	Interaction avec l'environnement E	Couplages physico-chimiques	Couplages mécanique + physico-chimie
Vieillissement physique (P)	Relaxation structurale IP1 Migration d'adjuvants IP2	Absorption de solvants EP2	Extraction d'adjuvant en milieu liquide IP2 + EP2	« Stress-cracking » en milieu solvant IMi + EP2 Chocs hygrothermiques IMi + EP2
Vieillissement chimique (C)	Vieillissement thermique anaérobie IC1	Thermo-oxydation EC1 Vieillissement photochimique EC2 Vieillissement radiochimique EC3 Vieillissement en milieu réactif EC4 Vieillissement biochimique EC5	Vieillissement chimique avec perte de stabilisants IP2 + ECi Vieillissement chimique + plastification	Couplage fissuration oxydation IMi + ECi Vieillissement sous contrainte Couplage fissuration vieillissement chimique IMi + EC4
Vieillissement mécanique (M)	Fluage/relaxation IM1 Fatigue IM2 Usure IM3			

Tableau 2 : Principaux types de processus de vieillissement [VER 05]

2.5.1. Vieillissement physique

La relaxation structurale d'un polymère est uniquement liée à des causes internes au matériau, c'est-à-dire, au fait que le matériau soit, au terme de sa mise en œuvre, dans un état thermodynamique instable (déséquilibre thermodynamique). Le vieillissement physique résulte donc d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable. En effet, lors de sa mise en œuvre, le polymère semi-cristallin passe d'un état fluide caractérisé par une grande mobilité de ses chaînes macromoléculaires, à un état solide, donc avec une très faible mobilité moléculaire. Ce passage étant brutal par rapport à l'échelle de temps moléculaire, les changements de configuration du réseau macromoléculaire nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique deviennent alors trop lents pour que l'équilibre puisse être atteint dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de refroidissement. Ceci entraîne une situation instable et se traduit par l'augmentation de l'énergie du système. Les chaînes moléculaires tentent à revenir vers un état plus stable (relaxation). Ce phénomène est limité par la faible mobilité des chaines : l'atteinte de l'état d'équilibre dans ces conditions est donc un phénomène lent.

Plusieurs auteurs [SCH 66], [STR 77] expliquent le phénomène de relaxation structurale par une diminution du volume libre et par conséquent une diminution de la mobilité des segments. Ainsi, la relaxation structurale entraîne la diminution de l'entropie et l'augmentation de la rigidité moléculaire. Dans son étude sur le vieillissement, Vittoria [VIT 87] a proposé deux différents mécanismes de vieillissement à température ambiante. Le premier est associé à la diminution du taux de molécules amorphes durant les premières heures après la consolidation de l'état fluide. Le second mécanisme, plus lent, est relié à la réduction de la mobilité de la fraction amorphe. En fait, c'est le second mécanisme qui entraîne la diminution du volume libre de la phase amorphe.

Il est important de noter que la relaxation structurale intervient principalement à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Or, dans le cas du polyéthylène, la température de transition vitreuse est de -110°C et la température de fonctionnement des câbles HVDC est d'environ 70°C. Les phénomènes de relaxation structurale sont donc présents pour le matériau sujet de notre étude.

2.5.2. Vieillissement chimique

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique se traduit par une modification irréversible de la structure chimique du matériau. Elle est associée à l'influence de facteurs externes, c'est-à-dire à l'environnement du matériau. Plusieurs types de vieillissement chimique peuvent affecter le polyéthylène. L'oxydation des chaînes moléculaires constitue la principale cause de vieillissement chimique des polymères. Dans le cas de cette étude, la

thermo oxydation, phénomène induit par l'action combinée de la température et de l'oxygène, joue un rôle important. La consommation de l'antioxydant permet de protéger le polymère des réactions de dégradation. Les conséquences de l'oxydation chez les polymères sont variées. Les plus importantes, qui se traduisent par des modifications majeures des propriétés des polymères, sont :

- Les coupures de liaisons faibles (notamment les liaisons inter-chaines) ;
- La dépolymérisation (coupures de liaisons de la chaine carbonée principale) ;
- La réticulation des chaînes moléculaires (le PRC est par définition déjà réticulé. Ce phénomène pourrait néanmoins expliquer une croissance de la phase cristalline au cours du temps).

Il existe une coexistence entre réticulation, dépolymérisation et scission des chaînes moléculaires durant l'oxydation des polymères. Les propriétés du polyéthylène étant très sensibles à la longueur des chaînes moléculaires, les réactions de scission et de réticulation auront donc une grande influence. L'évolution des propriétés dépend ainsi de la proportion relative de chacun de ces processus durant le vieillissement chimique. Dans le cas du polyéthylène, Verdu [VER 87] et Rodriguez [ROD 96] ont montré que les réactions de scissions prédominent largement sur celles de réticulations. Le vieillissement chimique du polyéthylène se produirait donc principalement par scissions de chaînes et formation de radicaux libres. Li a montré que selon la température de vieillissement, la structure amorphe évolue vers une structure cristalline (Figure 38). C'est notamment le cas à 100 °C. Cependant, une température plus importante a tendance à endommager les zones cristallines et donc, à réduire la cristallinité. Cet effet a été observé à 120°C et 140°C [LI 15].

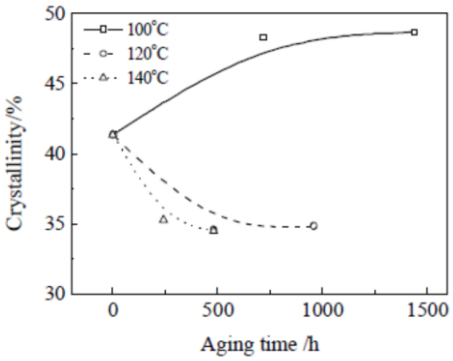


Figure 38 : Evolution de la cristallinité en fonction de la température et de la durée de vieillissement [LI 15]

Le polymère peut avoir des organisations différentes dans le matériau :

- Lorsque les chaines sont organisées, le polymère est qualifié de polymère cristallin ;
- Lorsque les chaines de polymère s'enchevêtrent, le polymère est qualifié d'amorphe.

La phase amorphe peut être plus réactive que la phase cristalline puisque :

- Il peut être plus facile de trouver des espaces vides dans la zone amorphe ;
- L'enchevêtrement de chaines de polymère entraine des liaisons chimiques qui peuvent être plus longues et seraient donc plus fragiles ;
- Le vide dans la phase amorphe peut rendre plus accessible les sites réactifs du polymère. Les attaques chimiques sont donc plus faciles.

La combinaison d'analyses thermiques (Calorimétrie Différentielle à Balayage) et de mesures de densités de phases

(amorphes et cristallines) a mis en évidence une augmentation du taux de cristallinité avec la durée de vieillissement. Ce fait n'implique pas forcément l'augmentation de la résistance du polymère à l'oxydation car cette oxydation se produit à l'interface des phases selon un modèle de vieillissement (voir partie 2.6.5). Bien que l'oxydation se fasse principalement à la surface du polyéthylène, elle influence non seulement la cristallinité de la surface, mais aussi celle du volume du polyéthylène. En effet, les cristallinités (surfacique et volumique) du polyéthylène augmentent avec la durée du vieillissement. Ces cristallinités augmentent encore plus lorsque la température du traitement est plus élevée.

À température ambiante, le vieillissement chimique se superpose au vieillissement physique, mais, en fonction de la température du vieillissement, la cinétique d'oxydation du polyéthylène varie. L'oxydation est donc favorisée par les températures plus élevées. Le processus chimique conduisant une chaine de polymère à sa dégradation peut être résumée selon trois étapes couramment rencontrées dans le cadre des réactions en chaîne : l'initiation, la propagation et la terminaison. Cette mécanique peut être rencontrée dans de nombreux travaux portant sur le vieillissement du polyéthylène réticulé sous contrainte radiative [AUD 94], [GUL 06] ou sous contrainte thermo oxydative [SEG 11].

L'étape d'initiation marque le passage du polymère d'un état stable à la présence d'un radical qui augmente sa réactivité. Cette modification électronique peut être obtenue par l'arrachage d'un électron par effet radiatif dont l'origine est liée à l'environnement ou encore sous l'action du dioxygène après une rupture homolytique. Il est à noter que le rôle de l'antioxydant est d'être consommé à cette étape, ce qui empêche la création de radicaux dans la chaîne polymère. La seconde étape consiste en des séries de réactions à partir d'une molécule de polymère comportant un radical ($P^{\bullet}$). Un nombre important de composés chimiques peut découler de ces réactions. Dans le cas d'une contrainte radiative, des composés spécifiques en découlent (Figure 39). Deux cas sont à considérer :

- La réaction de deux carbones conduit à une nouvelle liaison entre eux, cette liaison peut être assimilée à une réticulation ;
- Les atomes de carbone porteurs de radicaux peuvent se fonctionnaliser par réaction avec le dioxygène selon un cycle catalytique. Ces réactions conduisent à des composés différents (vinyles, alcools, cétones, esters, γ-lactone), soit par la réaction de condensation de l'oxygène homolytique sur un radical, soit par la réaction de Norrish II (Figure 40).

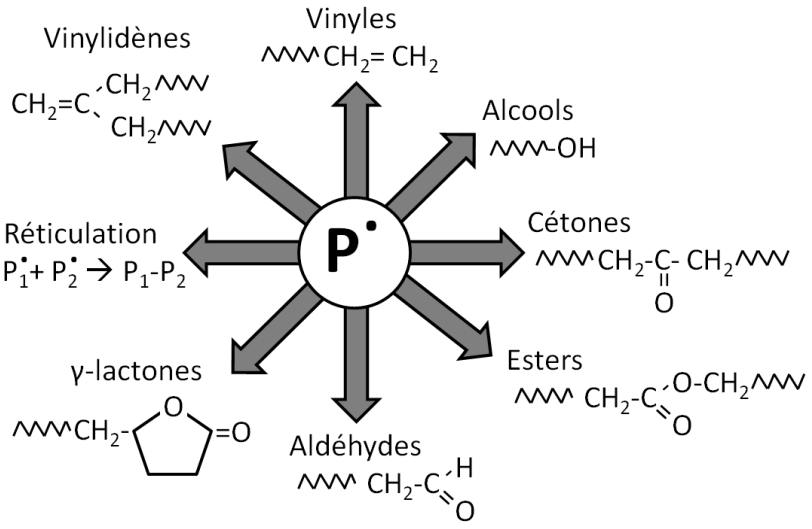


Figure 39 : Exemples d'espèces chimiques pouvant être générées à l'issue de la radicalisation de l'isolant [GUL 06]

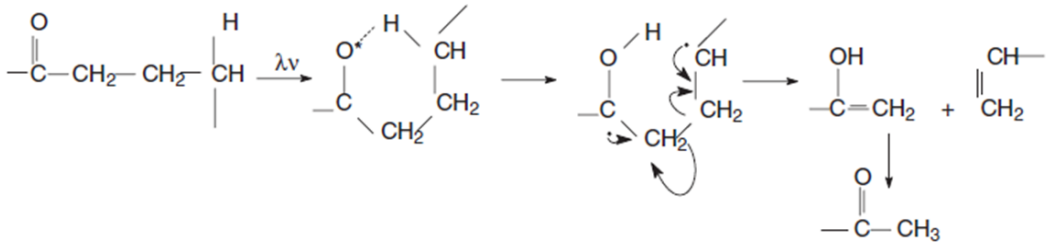


Figure 40 : Mécanisme de la réaction de Norrish II [GUL 06]

Lorsque la contrainte est thermo-oxydative, les réactions rencontrées correspondent plutôt au cycle catalytique présenté dans la Figure 41.

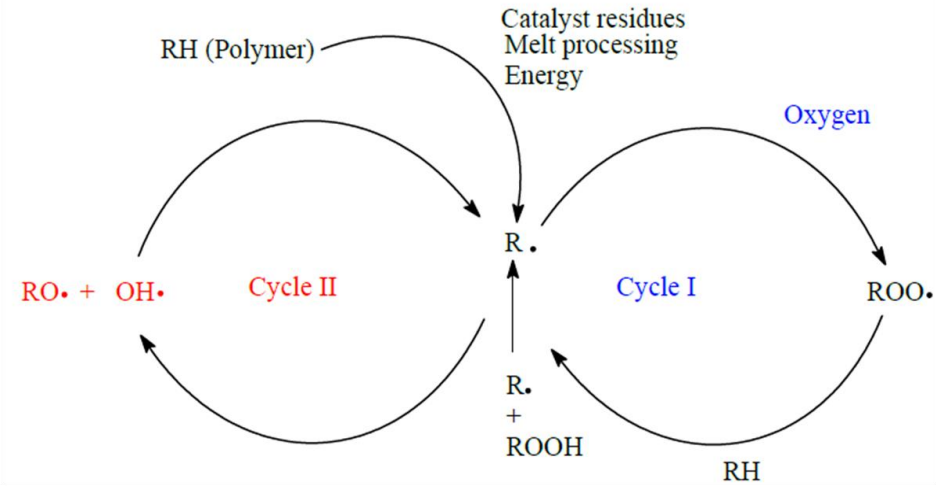


Figure 41 : Cycle catalytique de dégradation du PRC [VAN 12]

Lorsque des chaines activées par des radicaux réagissent ensemble, une nouvelle liaison chimique s'établit entre les deux atomes porteurs de radicaux. La mise en commun de ces électrons qui conféraient auparavant sa réactivité à la chaine de polymère produit une nouvelle liaison entre les deux atomes porteurs de ces électrons moins réactive et avec un degré d'oxydation potentiellement plus élevé. Ces mécanismes de dégradation sont dus à la fois au matériau en lui-même mais également à l'environnement dans lequel il se trouve. Des dégradations liées à la contrainte électrique que subit l'isolant peuvent aussi apparaître.

2.5.3. Vieillissement sous contrainte électrique

En plus de l'ensemble des vieillissements abordés précédemment, un matériau isolant soumis à une contrainte électrique peut également voir ses propriétés changer avec le temps du fait de cette contrainte. Au sens du génie électrique, le vieillissement électrique est défini comme tout changement des propriétés du matériau qui affecte ses fonctions électriques. Il peut donc s'agir d'une modification de nature chimique ou physique induisant une modification des propriétés électriques dans un sens défavorable pour la pérennité des fonctions isolantes. Évidemment, la durée de vie d'un matériau diélectrique dépend de l'intensité de la contrainte électrique subie par celui-ci, mais également de la durée d'application de cette contrainte. Cette durée de vie dépend également de la configuration des contacts électriques qui contrôlent en partie les phénomènes de décharges électriques et d'injection de charges qui peuvent être impliqués dans les mécanismes de dégradation.

2.5.3.1. Scénario de vieillissement dû aux décharges partielles

Ce mode de vieillissement ne peut avoir lieu qu'en présence de deux conditions : la présence de vacuoles à l'état initial et l'application d'un champ électrique alternatif. Bien que ce mode ne soit pas rencontré en continu, l'existence de volumes libres à l'état initial dans le PRC doit être gardée à l'esprit.

Le vieillissement de l'isolant s'accompagne de la détérioration de ses propriétés diélectriques. La rupture électrique à long terme fait suite à un processus lent associé à l'évolution des propriétés physico-chimiques du diélectrique (Figure 42). L'isolant devient alors inutilisable. Ce processus est décrit par Coelho [COE 93] et par Zeller [ZEL 84] ou plus récemment par Rowe [ROW 07]

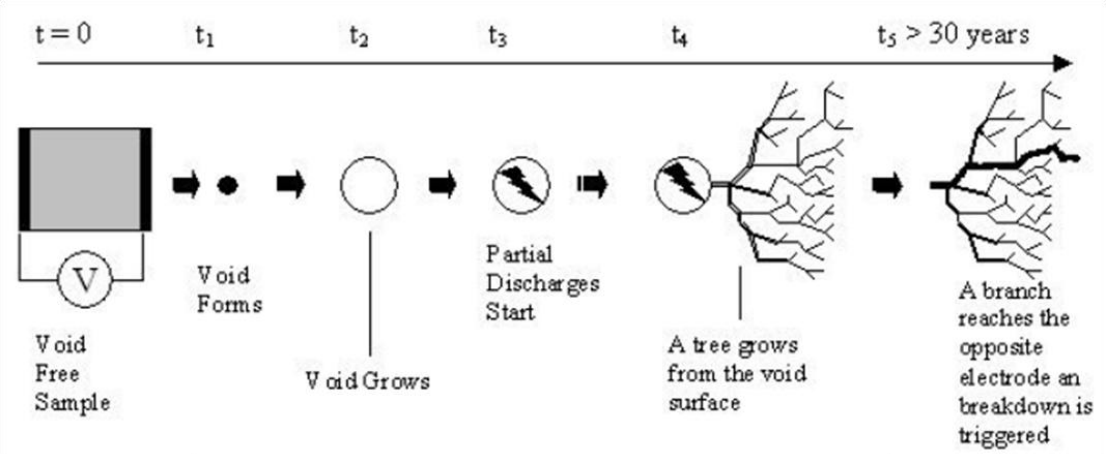


Figure 42 : Schéma représentant le scénario standard de vieillissement [ROW 07]

- Origine de la première vacuole (t_0 et t_1) :

La communauté scientifique s'accorde à dire qu'il y a croissance des vacuoles (augmentation de la taille des cavités) dans les processus de vieillissement, mais les avis divergent sur la formation de telles vacuoles sous contraintes [SAN 97, DIS 97]. A l'état initial (t_0), deux cas peuvent ainsi être distingués :

1er cas : Les vacuoles existent déjà (t_0). Les polymères étant des matériaux hétérogènes et non parfaits, ils peuvent avoir des défauts ou des impuretés (par exemple des sous produits de réticulation) entrainant la création de vacuoles au cours du processus de réticulation. Des mesures ont été prises depuis la mise en évidence du phénomène afin de réduire ou détecter prématurément ces défauts :

- Développement de matières appropriées aux interfaces, compatibles entre elles (isolants et semi-conducteurs) ;
- Amélioration des procédés de fabrication des câbles (extrusion simultanée) ;
- Contrôles renforcés, en usine et après la pose du câble. C'est certainement dans ce domaine que les plus gros progrès ont été réalisés, avec la mise au point de chambres blindées (cages de Faraday), dans lesquelles il est possible de détecter les plus petits défauts (de l'ordre de 10^{-12} Coulomb, à plusieurs centaines de kV).

La mise en œuvre de ces dispositions permet d'améliorer le niveau de pureté des matériaux et de limiter la présence de ces défauts. Il est donc peu probable que les vacuoles existent déjà à t_0 ; le 2ème cas est ainsi privilégié et correspond au point de départ du processus de la Figure 42.

2ème cas : Les vacuoles n'existent pas à t_0. Si les vacuoles n'existent pas avant la première utilisation, leur apparition pourrait résulter de contraintes électromécaniques internes. Dissado [DIS 97] a travaillé sur le phénomène d'apparition des vacuoles. Le modèle propose que la charge d'espace induit une intensification du champ local et des contraintes électromécaniques au sein de l'isolant qui, à leur tour, induisent la génération de petites vacuoles (t_1).

- Cavités et décharges électriques à t_2 et t_3 :

Les décharges électriques initiatrices d'arborescences ont lieu dans des cavités de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre [DIS 97]. Les électrons générés dans ces décharges ont suffisamment d'énergie pour briser les chaînes macromoléculaires présentes sur les surfaces internes de la vacuole ($E_{e^-} > 15$ eV). Les mécanismes de décharges partielles sont étudiés et mesurés de façon approfondie. Avec des appareils de mesure d'une grande sensibilité, il est aisé de pouvoir mesurer des décharges dans des cavités mesurant une centaine de micromètres de diamètre. Dans une vacuole de cette taille, une avalanche électronique est constituée d'un grand nombre d'électrons car nous sommes dans la configuration où la taille de la cavité est beaucoup plus grande que le libre parcours moyen d'un électron à la pression atmosphérique. La charge ainsi déplacée est mesurable par les appareils ad hoc.

Lorsque les tentatives de détection des décharges partielles sont faites sur des cavités plus petites, cela est moins clair car le nombre d'avalanches ainsi que le nombre d'électrons déplacés sont réduits. Des interrogations sur l'influence de la paroi du diélectrique et sur l'origine de l'électron germe peuvent être légitimement posées.

- Les arborescences électriques à t_4 et t_5 :

L'arborescence (t_4) est la dernière phase du vieillissement électrique. C'est un phénomène lent qui se propage à partir d'un point faible du matériau ou bien d'une électrode jusqu'à l'électrode opposée. Les canaux d'arborescence sont des canaux creux, sièges de décharges électriques. L'arborescence électrique apparaît dans des régions où le champ électrique est élevé. Il peut donc s'agir d'une concentration locale du champ provoquée par une concentration de vacuoles agrandie par des décharges partielles et/ou une forte accumulation de charges d'espace.

La propagation de ces arborescences est fortement sensible à la fréquence du signal électrique. En effet, la décharge partielle est un phénomène qui correspond à l'ionisation ou la désionisation d'un gaz lorsque la différence de potentiel aux bornes de ce gaz est supérieure à sa tension de claquage. Ainsi, en courant alternatif, il peut y avoir des décharges partielles à chaque alternance du courant et donc une croissance très rapide des vacuoles. A contrario, en courant continu, les vacuoles ne peuvent subir qu'une seule décharge partielle et, par conséquence, ne peuvent pas être la principale origine des arborescences, bien que l'électronique de puissance responsable de la conversion en continu génère des harmoniques de tension alternative superposées au courant continu. Le scénario proposé par Jonscher [JON 84] est plutôt adapté à un vieillissement en régime alternatif (CA). Toutefois, l'effet des décharges partielles sur le vieillissement des isolants en régime continu (CC) fait l'objet d'un groupe de travail CIGRE (*Groupe de travail CIGRE : WG D1.63 « Partial discharge detection under DC voltage stress »).*

Pour le courant continu, nous présentons dans la partie suivante un autre scénario de vieillissement ayant pour origine les charges d'espaces.

2.5.3.2. Scénario de vieillissement dû aux charges d'espace

Un autre scénario de vieillissement électrique passe par l'expression d'un phénomène observable : la charge d'espace. Un isolant parfait ne devrait pas contenir d'autres charges que les noyaux atomiques et les électrons des couches internes de valence. En réalité, il n'existe pas d'isolant parfait. Ainsi, lorsqu'un isolant est soumis à de fortes contraintes (champ électrique élevé, efforts et frottements mécaniques importants, variations de température), ou bien lors de sa mise en œuvre, il apparaît dans certaines régions de l'isolant un excès de charges électriques qu'on appelle charges d'espace. Il semblerait que les problèmes de baisse de performances et de rupture des isolants en DC soient liés à la présence et à l'accumulation de la charge d'espace en volume et en surface. En effet, le champ électrique dû à la charge d'espace peut augmenter localement la contrainte électrique, et ainsi sur-solliciter l'isolant. De surcroît, lors d'un dépiégeage massif de la charge accumulée, l'énergie relaxée peut être considérable et peut ainsi contribuer à l'endommagement localisé ou généralisé du matériau [TOU 07]. Ainsi, d'après des études [DIS 97], une charge d'espace qui serait piégée en quantité critique (piégeage massif localisé) et suivant une distribution particulière, pourrait notamment :

- (1a) donner lieu à une déformation électromécanique dont une conséquence directe et/ou indirecte serait la croissance et/ou l'apparition de vacuoles ;
- (1b) modifier des propriétés électriques dans le sens d'une augmentation de la conductivité, par canaux chargés (à l'image du streamer), renforcement du champ électrique (hétérocharges et/ou homocharges), et augmentation du nombre de porteurs de charges.

Toujours selon le même scénario, l'impact avec une structure chimique d'une charge électrique libre et pourvue d'une énergie cinétique suffisante (électron chaud), ou la recombinaison de charges électriquement opposées, impliquerait une réactivité chimique (radicaux libres induits par une ionisation par impact et/ou des états excités) critique (effet de seuil) qui puisse mener à :

- (2a) une réorganisation de la structure chimique conduisant à la croissance et/ou l'apparition de vacuoles ;
- (2b) un raccourcissement de chaînes moléculaires ou une apparition de radicaux libres qui occasionnerait une augmentation de la conductivité.

Par effet d'avalanche, les cas (1a) et (2a) aboutiront à l'apparition d'arborescences électriques alors que dans les cas (1b) et (2b), il y aura création et expansion de canaux chargés jusqu'au claquage. Le vieillissement électrique de l'isolation d'un câble DC est le résultat de l'action combinée de ces deux mécanismes. Dès lors, le comportement de la charge d'espace semble constituer un marqueur potentiel du vieillissement électrique en DC et en justifie donc le suivi dans ce travail de thèse. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les charges d'espaces sont aussi présentes dans les vieillissements physiques et chimiques vus précédemment :

- La perte et / ou la reaction des additifs entrainent, entre autre, l'apparition de défauts et de cavités dans lesquels les charges d'espaces viennent se piéger ;
- Les scissions de chaines macromoléculaires, dues à la corrosion ou la relaxation structurale, aboutissent à la création de défauts qui auront tendance à piéger les charges d'espace.

En se basant sur la connaissance de ces modes de vieillissement, des modèles de vieillissement du polyéthylène utilisé sous contraintes électrique et thermique ont été proposés.

2.6. Modèles de vieillissement

La compréhension des phénomènes de vieillissement thermique, mécanique et électrique des polymères préoccupe les experts du domaine depuis de nombreuses décennies, durant lesquelles ont été élaborés différents modèles décrivant le vieillissement ou définissant l'espérance de vie de ces matériaux. Lahoud décrit certains de ces modèles [LAH 09].

2.6.1. Introduction à l'énergie d'activation (Arrhenius)

Une réaction chimique peut être vue comme une réorganisation de liaisons chimiques (coupures, puis nouvelles liaisons) dont l'état final est plus stable que l'état initial. Pour parvenir à ce réarrangement, il faut fournir de l'énergie aux réactifs. Prenons l'exemple simple de réactifs à l'état gazeux : l'énergie thermique provoque un mouvement des composés dans le milieu qui ne cessent de s'entrechoquer (mouvement brownien). Si l'énergie du choc atteint l'énergie de la liaison, celle-ci se brise. Une autre liaison plus stable peut alors se former.

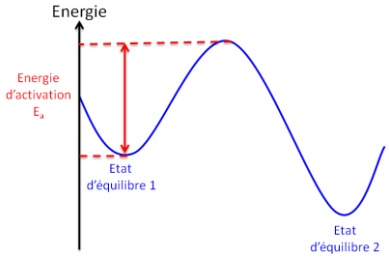


Figure 43 : Modèle d'Arrhenius et énergie d'activation [GER]

Dans la théorie du complexe activé, l'énergie à fournir permet d'atteindre non pas simplement le réarrangement d'une liaison mais un état instable du/des composé(s) au travers d'une énergie d'activation E_a. Une fois ce seuil atteint, le système évolue vers un état plus stable. Arrhenius décrit la transition d'un état stable vers un état encore plus stable au travers d'une énergie d'activation E_a (Figure 43). L'expression mathématique décrivant le phénomène est donnée par :

$$A = A_0 exp^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \qquad \textbf{E 2.24}$$

Avec A la grandeur considérée, A_0 la valeur à T donnée, E_a l'énergie d'activation (J), R la constante des gaz parfaits ($J.mol.K^{-1}$) et T la température de réaction (K).

Le vieillissement d'un point de vue physico-chimique peut être vu comme la transition vers un état plus stable (dégradation) dont l'énergie d'activation est apportée par les contraintes subies par le matériau. Cette loi ne permet pas de décrire un polymère vitreux ou proche de sa température de transition vitreuse. La loi VFT (Vogel-Fulcher-Tamman) permet la prise en compte de la transition vitreuse par une correction du terme thermique de l'équation **E 2.24** [WIL 55] :

$$A = A_0 exp^{\left(\frac{-E_a}{R(T-T_0)}\right)} \qquad \textbf{E 2.25}$$

La rupture diélectrique de l'isolant est nécessairement une conséquence de l'application d'un champ électrique. Lorsqu'il est possible d'associer un niveau de contrainte à un temps maximal pendant lequel l'isolant peut supporter cette contrainte, en considérant un marqueur de vieillissement, son étude conduit, à partir de l'expression **E 2.24**, à la

loi de durée de vie donnée par une expression de la forme [MAZ 13, SIM 81] :

$$L_t(T) = L_0 \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad \textbf{E 2.26}$$

Avec L_0 la durée de vie (s) à une température de référence T_0 (K).

L'étude de la durée de vie d'un isolant soumis à une contrainte électrique a également abouti à une expression ne considérant pas le mécanisme d'activation d'Arrhenius, mais la loi de puissance inverse.

2.6.2. Loi de puissance inverse

La loi de puissance inverse sur laquelle s'appuie Simoni [SIM 81] a été couramment utilisée pour les isolants utilisés en AC :

$$E^n t = constante \qquad \textbf{E 2.28}$$

Avec E le champ électrique appliqué ($kV.mm^{-1}$), n un coefficient lié au vieillissement et t le temps (s).

Dans ce contexte, la durée de vie s'écrit :

$$L_t(E) = L_0\left(\frac{E}{E_0}\right)^{-n} \qquad \textbf{E 2.29}$$

Avec L_0 la durée de vie (s) à un champ électrique de référence E_0 ($kV.mm^{-1}$).

La valeur donnée au coefficient n lié au vieillissement est déterminée à partir de résultats expérimentaux. La mise en contrainte d'échantillons selon différents champs électriques jusqu'à la rupture diélectrique permet de réaliser une caractéristique V(t), puis par régression linéaire à partir de l'expression **E 2.29**, permet de déterminer le coefficient n. En considérant la combinaison des contraintes électrique et thermique, la durée de vie peut être formulée par une combinaison du modèle de puissance inverse **E 2.29** et d'Arrhenius **E 2.26**, selon l'expression proposée par Simoni :

$$L_t(E) = L_0\left(\frac{E}{E_0}\right)^{-n'} \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad \textbf{E 2.30}$$

Avec L_0 la durée de vie (s) à un champ électrique de référence E_0 ($kV.mm^{-1}$) et une température de référence T_0 (K) et n' la valeur corrigée du coefficient lié au vieillissement.

Ce modèle de vieillissement est adapté à la problématique de l'alternatif pour laquelle les dégradations surviennent principalement à la suite de décharges partielles. Ce type de dégradation étant nettement moins prépondérant lors de l'application d'une contrainte continue, le modèle ne peut être utilisé sans être adapté, d'autant plus qu'en haute tension continue, le champ réel diffère du champ appliqué en raison de la présence de charges d'espace [HAS 14, HAS 15, HAS 16]. Cette distorsion du champ électrique est prise en compte dans la loi de puissance inverse en prenant en compte le champ électrique maximal dans l'isolant E_m à la place du champ électrique appliqué dans l'expression **E 2.28** :

$$E_m{}^n t = Constante \qquad \textbf{E 2.31}$$

2.6.3. Approche cinétique selon Zhurkov

Ce modèle a pour origine la mesure de temps de rupture sous contrainte mécanique uni axiale. Il existe un lien entre cette contrainte mécanique et la contrainte électrique puisque le champ électrique peut générer des contraintes électromécaniques. La durée de vie d'un polymère peut alors s'écrire [ZHU 83] :

$$L = L_0 e^{\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right)} \quad \textbf{E 2.32}$$

Avec L la durée de vie (s), L_0 le facteur pré-exponentiel (s), U_0 un coefficient déterminé par extrapolation en traçant U = f(σ), γ un coefficient (m), σ la contrainte de traction mécanique (N), k la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$) et T la température (K).

Expérimentalement, l'auteur a pu définir que la valeur du facteur L_0 est de l'ordre de 10^{-13} s, ce qui coïncide avec la période des oscillations thermiques des atomes dans un solide. Par ailleurs, cette valeur est indépendante de la structure et de la nature chimique du matériau. En écrivant l'expression de L sous une forme différente, U_0 s'identifie à une énergie représentant la barrière à franchir pour déclencher la rupture. Les courbes U = f(σ) sont des droites. L'énergie de barrière extrapolée pour une contrainte nulle (σ=0) est alors U_0. Zhurkov assimile cette grandeur à l'énergie de liaison atomique.

$$kTln\left(\frac{L}{L_0}\right) = U_0 - \gamma\sigma \quad \textbf{E 2.33}$$

L'étude de la cinétique de fracture des essais sous contrainte mécanique a permis de mettre en évidence que la vitesse de formation des radicaux libres suit une loi exponentielle en fonction de la contrainte mécanique. L'explication avancée met en jeu un mécanisme de création de défauts lié à la rupture de liaisons intermoléculaires. L'auteur évoque la possibilité d'une coupure radicalaire se propageant dans le polymère et conduisant à des cavités submicroniques. Le paramètre γ représente un volume d'activation de dilaton. Ce terme sera repris dans les autres modèles thermodynamiques. Zhurkov avance ainsi un modèle cinétique dont l'origine est la contrainte mécanique uni axiale exercée sur un polymère et vaut, en fonction des paramètres du matériau [ZHU 83] :

$$\gamma = \frac{C\chi}{\alpha Y} \quad \textbf{E 2.34}$$

Avec C la chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), χ un coefficient de surcharge proportionnel au libre parcours moyen du phonon, a le coefficient de dilatation thermique linéaire (K^{-1}) et Y le module d'Young macroscopique (Pa).

Des distorsions des liaisons chimiques aboutiraient à la rupture des liaisons, puis à l'apparition de défauts. Des distorsions de liaisons à l'échelle du « réseau » de la matière donnent lieu à des défauts appelés « dilaton ». Un de ces défauts est présenté au centre de la Figure 44. La matière est présente à l'intersection des segments. Les segments représentent les longueurs de liaisons entre les particules. Les étirements de liaisons causent une diminution de la densité de la région centrale. Ces étirements peuvent provoquer la rupture de liaisons ou leur réarrangement. La région subissant une diminution de sa densité de liaison peut piéger de l'énergie sous forme de phonons (quantité d'énergie vibratoire). En conclusion, le mécanisme de rupture des liaisons interatomiques est basé sur l'existence de dilaton (création de zones moins denses en matière). Au sein du matériau, une vacuole résultant du rassemblement de vides submicroniques sera créée et les propriétés isolantes seront endommagées de façon irréversible.

Ce modèle présente l'avantage d'être simple ainsi qu'une analogie à la contrainte électrique. En revanche, la température, la thermodynamique et les charges d'espace ne sont pas prises en compte. Les hypothèses de ce modèle seront utilisées par Lewis**.** L'aspect thermodynamique du vieillissement est abordé par le modèle de Crine.

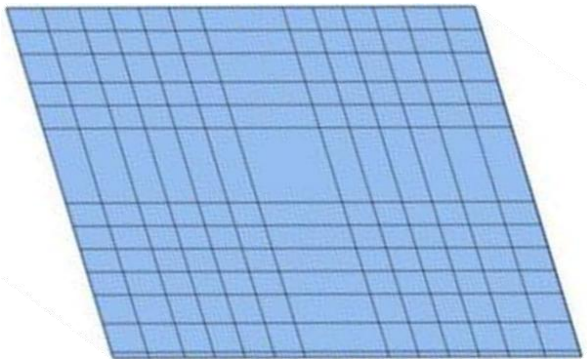


Figure 44 : Schéma de distorsions de liaisons chimiques induisant la présence d'un dilaton au centre (étirement de liaisons d'un réseau ou superposition d'ondes élastiques)

2.6.4. Approche thermodynamique selon Crine

Le modèle proposé par Crine [CRI 90] est fondé sur un concept thermodynamique. Le premier stade de vieillissement électrique est essentiellement un processus moléculaire. Les paramètres thermodynamiques pris en compte sont :

- L'énergie de cohésion intermoléculaire ;
- L'épaisseur de la phase amorphe dans le matériau ;
- La théorie de rupture liée au volume libre ;
- Le concept de création de cavités submicroniques.

Ce modèle applicable à un vieillissement en AC suppose que la déformation des chaines macromoléculaires est un processus de fatigue accéléré par la fréquence. L'intérêt apporté par ce modèle est qu'il permet d'introduire l'aspect thermodynamique du vieillissement. La conductivité électrique, les relaxations diélectriques ou mécaniques dépendent le plus souvent de la température et sont exprimées par une relation d'Arrhenius.

$$X = X_0 e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \qquad \textbf{E 2.35}$$

Avec X_0 un facteur empirique, E l'énergie d'activation apparente du processus (J), k la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$) et T la température (K).

D'après la théorie d'Eyring, la transition de l'état activé à un état supérieur suit une réaction dont la constante de formation K_f s'écrit :

$$K_f = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\left(-\frac{\Delta G^{\#}}{kT}\right)} \qquad \textbf{E 2.36}$$

Avec h la constante de Planck (J.s) et $\Delta G^{\#}$ l'énergie libre d'activation (de Gibbs) (J).

Etant donné que $\Delta G^{\#}=\Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#}$, nous pouvons écrire [CRI 84] :

$$X = X_0 e^{\left(\frac{\Delta S^{\#}}{k}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta H^{\#}}{kT}\right)} \qquad \textbf{E 2.37}$$

Avec $\Delta H^{\#}$ la variation d'enthalpie (J) et $\Delta S^{\#}$ la variation d'entropie ($J.K^{-1}$).

Pour un faible volume d'activation $\Delta V^{\#}$, l'enthalpie prend la forme [LAW 60], [KEY 58] :

$$\Delta H^{\#} = \frac{\Delta V^{\#}}{K\beta} \qquad \textbf{E 2.38}$$

$\Delta S^{\#}$ peut être exprimé :

$$\Delta S^{\#} = \Delta V^{\#}(^{\alpha}/_{\beta}) \qquad \textbf{E 2.39}$$

Avec β le coefficient de compressibilité isotherme (Pa^{-1}), α le coefficient de dilatation thermique (K^{-1}) et $\varkappa$ une constante sans dimension.

L'énergie libre de Gibbs, $\Delta G^{\#}$, peut alors s'exprimer en fonction de ces variables thermodynamiques :

$$\Delta G^{\#} = \left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\Delta V^{\#}\right)\right].[(K\alpha)^{-1} - T] \qquad \textbf{E 2.40}$$

Le modèle prend en compte un champ électrique critique au-delà duquel des cavités submicroniques peuvent être créées. Ces cavités sont ensuite le siège de décharges menant à la rupture finale du polymère. Ce champ peut être quantifié grâce à l'énergie de cohésion du polymère. Cela conduit à une relation de durée de vie simple prenant en compte seulement deux paramètres physiques :

- L'énergie d'activation du processus déformant les chaines considérées ;
- La taille maximale des cavités submicroniques créées.

Le processus de vieillissement jusqu'à la rupture se décompose en deux étapes :

- La première étape est un processus chimique. Une déformation électromécanique des chaines de polymère provoque un réarrangement du volume libre au-delà d'un champ critique. Des microcavités apparaissent.
- La deuxième étape est marquée par une avalanche électronique. Des charges préalablement injectées dans le polymère sont accélérées dans les cavités. Certaines charges parviennent à casser des liaisons. La taille des cavités et l'énergie des charges accélérées augmentent pour conduire finalement à la rupture.

La déformation peut devenir plus énergétique que les liaisons de Van der Waals. Les liaisons ne sont alors plus étirées mais cassées [CRI 97]. Cette vision est étayée par des études sur câbles extrudés au PE subissant une déformation cyclique et apparue sous champ alternatif [CRI 94]. La rupture de liaisons inter-chaînes permet un gain de mobilité des chaines. Cela rend le réarrangement et donc la croissance de cavités plus faciles.

D'une façon similaire à l'énergie à fournir (Figure 43), la rupture intervient au-delà d'une énergie à fournir ΔG#. Cette énergie est liée à des ruptures de liaisons (et non pas au phénomène de piégeage/dépiégeage de charges). Crine a pu démontrer que la tenue diélectrique de nombreux polymères est étroitement liée à la densité d'énergie de cohésion du polymère.

$$d_{énergie} = \frac{E_{cohésion}}{V_m} \qquad \textbf{E 2.41}$$

Avec $E_{cohésion}$ l'énergie de cohésion du polymère (J) définie comme l'énergie à apporter pour briser toutes ses liaisons et V_m le volume molaire du polymère ($m^3.mol^{-1}$).

Les liaisons de Van der Waals sont les plus faibles dans le polymère. Leur rupture est le premier stade de la dégradation. $E_{cohésion}$ se rapporte à ces liaisons. Si la rupture des liaisons de type Van der Waals est le premier stade de la rupture mécanique, cela implique que l'énergie de la déformation W est supérieure à l'énergie de cohésion $E_{cohésion}$ du polymère :

$$W > E_{cohésion} = \Delta H_{vaporisation} - kT \qquad \textbf{E 2.42}$$

Par hypothèse, W correspond alors au travail de déformation exercé sur le polymère, soit :

$$W = \Delta V \sigma \qquad \textbf{E 2.43}$$

Et la contrainte critique σ_c, au-dessus de laquelle les cavités submicroniques peuvent être générées, est donnée par :

$$\sigma_c = \frac{E_{cohésion}}{\Delta V} \qquad \textbf{E 2.44}$$

Il en découle le champ électrique critique pour les liaisons de Van der Waals :

$$E_c = \frac{E_{cohésion}}{e\lambda_{max}} \qquad \textbf{E 2.45}$$

Avec λ_{max} la déformation de la chaine moléculaire et e la charge d'un électron (1,6 10^{-19} C).

Le plus grand intérêt du modèle de Crine est qu'il permet d'adapter le paramètre λ à la morphologie du polymère. Les résultats expérimentaux montrent que λ varie avec le champ E pour atteindre une valeur λ_{max} pour E_c > 20-40 kV.mm^{-1}.

En somme, le modèle de Crine permet de :

- Déduire des paramètres thermodynamiques : enthalpie et entropie d'activation d'un processus permettant de déduire la valeur du volume libre $\Delta V^{\#}$ correspondant.
- Déterminer le temps nécessaire à la rupture de liaisons intermoléculaires à partir d'un champ critique (E_c), c'est-à-dire le temps nécessaire à la création de cavités submicroniques critiques. Le champ critique est lié à l'énergie de cohésion du polymère ainsi qu'à d'autres paramètres.
- Affirmer que le premier processus de vieillissement électrique des polymères est un phénomène de fatigue induit par l'application d'un champ alternatif accéléré par la fréquence. Il contraint essentiellement les liaisons du type Van der Waals ou bien les liaisons intermoléculaires. D'où la principale différence entre ce modèle et celui de Zhurkov qui ne s'intéresse pas au déplacement des électrons, puisqu'il s'agit d'une rupture des liaisons.

Ce modèle a été avancé par Crine pour une problématique en courant alternatif. Parmi les paramètres que le modèle ne prend pas en compte, on note en particulier la charge d'espace à laquelle d'autres auteurs se sont intéressés, notamment Dissado [DIS 95, DIS 92], et la distribution des cavités submicroniques. Crine avance donc un modèle basé sur la thermodynamique prenant en compte les énergies de cohésion intermoléculaires et la phase amorphe du polymère. Ce modèle présente toutefois l'inconvénient de s'appuyer sur le vieillissement accéléré lié à une contrainte en AC.

2.6.5. Approche thermoélectrique selon Dissado-Mazzanti-Montanari (DMM)

Ce modèle apporte plusieurs différences :

- Il est applicable au courant continu puisqu'il tient compte de l'effet des charges d'espace ;
- Il considère que les défauts sont dus à des micro défauts ou sites de piégeage (la croissance de défauts n'est pas responsable du vieillissement comme dans le modèle de Crine).

Les défauts en question correspondent à des régions dans lesquelles des charges d'espace sont piégées (parois de cavités ou autour d'impuretés). Le champ local est modifié, ce qui peut produire la sur-sollicitation de l'isolant et donc le vieillissement accéléré. Cela introduit de nouveaux modes de dégradation dus aux charges d'espace. Cette

théorie est le fondement du modèle Dissado-Mazzanti-Montanari (DMM) [DIS 97]. Il prend en compte l'aspect thermodynamique du vieillissement. Le polymère peut être comparé à un matériau polycristallin dont chaque cristallite est le siège de réactions locales et possède donc son propre état d'avancement par rapport au vieillissement. D'un point de vue macroscopique, la dégradation du polymère est liée à la dégradation des cristallites.

Considérons deux états d'équilibre locaux distincts avant (1) et après vieillissement (2), présents dans le milieu, chacun présent à une concentration c_1 et c_2.

Note : la concentration est une unité utilisée en chimie pour mesurer une quantité présente dans un volume.

Au-delà d'une température critique permettant de déclencher un phénomène de dégradation thermique, la fraction de concentration A d'un état i est définie par :

$$A = \frac{c_i}{\sum_1^n c_i} \qquad \textbf{E 2.46}$$

En présence de deux états, il vient :

$$A = \frac{c_1}{c_1 + c_2} \qquad \textbf{E 2.47}$$

La fraction de concentration connait une valeur d'équilibre A_{eq} :

$$A_{eq} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)}} \qquad \textbf{E 2.48}$$

La valeur de A à un temps de vieillissement t, A(t), est donnée par :

$$ln\left(\frac{1-\frac{A(t)}{A_{eq}}}{1-\frac{A(0)}{A_{eq}}}\right) = -(K_1 + K_2)t \qquad \textbf{E 2.49}$$

Avec A(0) la valeur initiale de A, K_1 et K_2 les constantes de vitesse de la réaction réversible dans le sens 1 et le sens 2 (s^{-1}).

La rupture se produit lorsqu'une quantité critique d'unités passe de l'état 1 à l'état 2. La fraction de concentration atteint une valeur critique A^*. En reprenant l'équation précédente, le temps t devient la durée de vie L :

$$L = (K_1 + K_2)^{-1}\, ln\left[\frac{1}{1 - A^*/A_{eq}}\right] \qquad \textbf{E 2.50}$$

L'introduction de K_1 et de K_2 dans l'équation aboutit à l'expression de L(T) [DIS 01] :

$$L(T) = \frac{h}{kT}\,\frac{e^{\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)}\, ln\left(\frac{A_{eq}}{(A_{eq} - A^*)}\right)}{e^{\left(\frac{-\Delta G}{2kT}\right)} + e^{\left(\frac{\Delta G}{2kT}\right)}} \qquad \textbf{E 2.51}$$

Avec h la constante de Planck (J.s) et Δ_G (J) un paramètre dépendant des énergies libres du maximum de barrière et des états 1 et 2 et l'état a (Ga) correspondant au maximum de la barrière d'énergie entre les états 1 et 2,

$$\Delta_G = G_a - \frac{G_1 + G_2}{2} \qquad \textbf{E 2.52}$$

La nécessité d'atteindre A^* justifie l'existence d'une température seuil (threshold temperature T_{th}) pour l'endommagement des isolants [DIS 95] pour la contrainte électrothermique.

$$T_{th} = \frac{\Delta G}{k\left[ln\left(\frac{1-A^*}{A^*}\right)\right]} \qquad \textbf{E 2.53}$$

Lorsque le champ électrique appliqué est assez fort, des charges sont injectées dans l'isolant. Ces charges sont piégées mais leur distribution n'est pas uniforme. Pour le PE, ces sites sont principalement à l'interface des zones amorphes et cristallines. L'accumulation de charges dans ces zones aura préférentiellement lieu lorsque des défauts morphologiques ou des impuretés seront présents.

Le modèle de vieillissement DMM repose sur les cinq hypothèses suivantes :

- Les charges accumulées dans les pièges sont injectées à partir de l'électrode, de sorte que le courant dû à l'injection soit insuffisant pour générer une rupture directe. Les charges piégées se mettent en équilibre pendant un temps très court (négligeable par rapport au temps de vie de l'isolant) ;
- A la proximité des centres de charges, le champ extérieur (Laplacien) E est négligeable par rapport au champ créé par les charges d'espace ;
- Les centres de charges sont sphériques, de rayon r_0, avec une densité de charge uniforme et possèdent tous la même quantité de charges q_c qui est fonction du champ appliqué, $q_c = CE^b$;
- Une quantité N_m d'espèces ou « moitiés » est affectée, en moyenne, dans chaque microcavité. Ces espèces résident dans une fine paroi d'épaisseur λ à la périphérie de la cavité ;
- Le matériau est homogène à l'échelle macroscopique [DIS 05].

Les charges piégées accumulées contribuent à augmenter le champ électrique local avec une valeur maximale aux extrémités des régions de charges d'espace. Il en résulte une contrainte et des déformations électrostatiques et électromécaniques élémentaires dans ces régions. Cet effet déstabilise l'état 1 au profit de l'état 2 : l'énergie libre de l'état 1 (non vieilli) augmente, ce qui déplace l'équilibre chimique vers l'état 2 (vieilli).

Le modèle DMM détermine le temps nécessaire à la formation des vides en quantité critique pour déclencher une rupture plus tôt que le temps de rupture. L'expression finale du modèle DMM en champ continu prend en compte la modification qu'induit la présence d'un champ électrique distordu par la charge d'espace sur la fraction d'état critique A^* et prend la forme suivante [DIS 05] :

$$L(E,T) = \frac{h}{2kT} e^{\left(\frac{\frac{\Delta_H}{k} - \frac{C'E^{2b}}{2}}{T} - \frac{\Delta_S}{k}\right)} ln\left(\frac{A_{eq}(E)}{A_{eq}(E) - A^*}\right)\left[cosh\left(\frac{\frac{\Delta G}{k} - C'E^{2b}}{2T}\right)\right]^{-1} \qquad \textbf{E 2.54}$$

Avec T la température absolue (K), Δ_H l'enthalpie d'activation (J), Δ_S l'entropie d'activation (J. K^{-1}), ΔG la différence d'énergie libre entre l'état 1 et l'état 2 (J), h la constante de Planck (J.s), E le champ électrique appliqué (kV.mm^{-1}) tel que la quantité de charge $q_c = CE^b$, A^* la valeur critique de A et A_{eq} la valeur de A à l'équilibre.

$$A_{eq}(E) = \left[1 + e^{\left(\frac{\frac{\Delta G}{k} - C'E^{2b}}{T}\right)}\right]^{-1} \qquad \textbf{E 2.55}$$

Avec C' une constante dépendant essentiellement du matériau ($C' = \frac{B\alpha_E \delta \lambda C^2}{16\pi\varepsilon^2 r_0{}^2 N_m k}$), B une constante de proportionnalité entre l'énergie électromécanique stockée et sa contribution à la barrière d'énergie libre de la réaction de dégradation, a_E le coefficient d'électrostriction, λ et N_m voir hypothèse 4, δ la déformation élémentaire, r_0 le centre des charges (supposées sphériques), k la constante de Boltzmann (J.K^{-1}). C et b relient l'expression précédente avec la relation entre les charges stockées dans les centres de charge et le champ appliqué.

Pour résumer, Dissado, Mazzanti et Montanari proposent un modèle qui prend en compte un grand nombre de paramètres : la contrainte continue, les charges d'espace, le vieillissement thermique et la nature hétérogène du matériau (phases amorphe et cristalline).

2.6.6. Approche électromécanique selon Lewis

Ce modèle présenté par Lewis et ses collaborateurs prend en compte deux facteurs :

- La nature de l'isolant semi cristallin ;
- L'action d'une force électromécanique due à l'application d'un champ électrique.

Les auteurs considèrent le matériau hétérogène dans la description de ses propriétés électriques sous haute tension. Ils se sont donc intéressés à la réponse morphologique de la structure de l'isolant sous champ électrique. Cette réponse est considérée comme un aspect fondamental du processus de vieillissement électrique qui précède la rupture [LEW 05]. Le polyéthylène étant hétérogène, comme un grand nombre de matériaux, sa formulation ou sa composition ne sont cependant pas à l'origine de ces différentes phases. L'hétérogénéité est issue de la présence de phases amorphes et cristallines dans le matériau (Figure 45). Chaque phase a des propriétés diélectriques différentes. Les propriétés de l'isolant sont alors une convolution des propriétés des différentes phases et varient selon les proportions en présence.

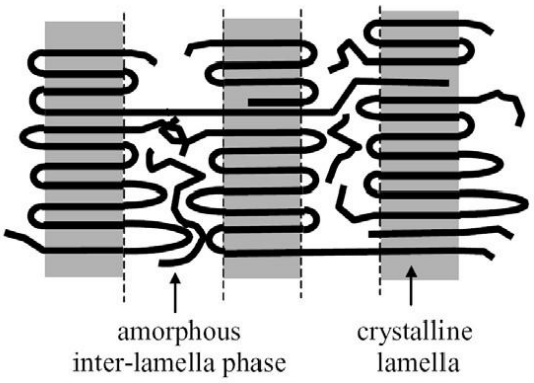


Figure 45 : Phases cristallines en lamelles et amorphes du polyéthylène [LEW 05]

Les liaisons entre chaînes sont de natures différentes dans chaque domaine. Ainsi, la phase cristalline est ordonnée, rigide et stable, ce n'est pas le cas de la phase amorphe qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Les faibles énergies de liaisons permettent un mouvement des chaînes du domaine amorphe. Lors d'une contrainte mécanique, la déformation aura lieu dans la phase amorphe, dont l'amplitude de déformation dépend de plusieurs paramètres comme :

- La longueur des chaînes ;
- L'orientation des chaines par rapport à la contrainte ;
- Le degré d'enchevêtrement des chaînes.

La contrainte mécanique met en mouvement les chaînes de polymère. Cela leur permet de se réorganiser avec le temps. L'action répétée de ces élongations de liaisons finit par rompre les liaisons chimiques (Figure 46) responsables de la cohésion des chaines entre elles (liaisons de Van der Waals) dans le domaine amorphe (zone inter lamellaire). Lorsque les liaisons sont insuffisantes pour garantir la cohésion des chaines, des fissures apparaissent.

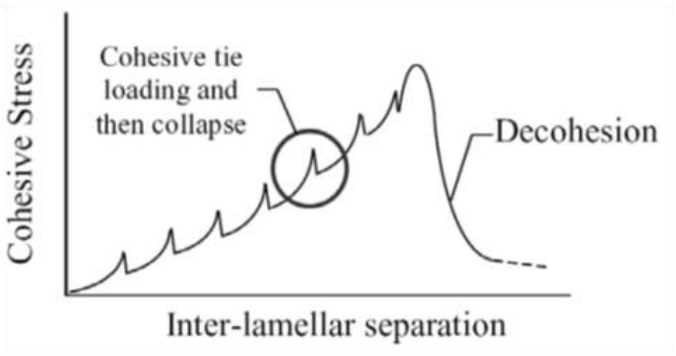


Figure 46 : Contrainte de cohésion en fonction de la distance entre les chaines inter lamellaires [LEW 05]

Sous l'effet continu de la contrainte, les fissures se propagent et forment des cavités. Ce processus s'illustre par la Figure 47.

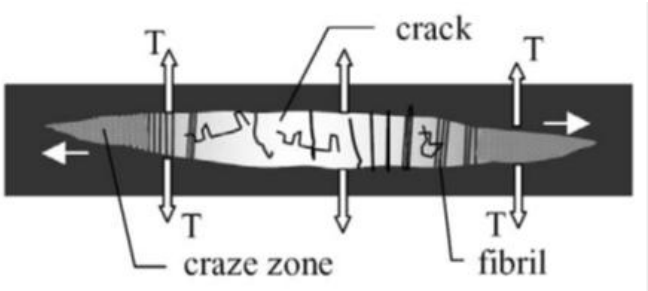


Figure 47 : Propagation d'une fissure et formation de cavités sous contrainte mécanique [LEW 05]

Comme nous l'avons vu dans le modèle proposé par Zhurkov, il existe un lien entre la contrainte mécanique et la contrainte électrique. Lewis se sert de cette analogie pour expliquer que la formation de cavités obéit au même processus sous contrainte mécanique ou électrique [STR 41]. En effet, l'application d'un champ électrique E à un diélectrique génère une densité de forces exprimée par l'équation de Helmholtz. Cette densité de forces aboutit à une contrainte de type mécanique [LEW 05] :

$$F = \rho E + \frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon + f \qquad \textbf{E 2.56}$$

Avec ρ la densité de charges (C.m^{-3}) et ε la permittivité (F.m^{-1}).

- Le terme ρE représente une densité de forces coulombiennes ;
- Le second terme $\frac{1}{2}E^2\nabla\varepsilon$ représente une densité de forces de déplacement de particules chargées sous champ électrique (grandeur liée à la mise en mouvement de particules polarisables) due à un gradient de ε ;
- f est la densité de forces d'électrostriction due à l'augmentation de ε induite par la contrainte mécanique.

Pour résumer, Lewis propose un modèle électromécanique dont les hypothèses se basent sur le travail de Zhurkov et la formation de cavités. Les avantages de ce modèle sont : l'applicabilité au courant continu, la prise en compte de la nature semi cristalline de l'isolant et l'analogie entre les contraintes mécaniques et électriques développées par Zhurkov.

2.7. Conclusion

Les phénomènes électriques pouvant se produire dans les isolants sous contraintes peuvent impliquer deux types de charges : les charges initialement présentes dans le matériau, au travers des mécanismes de polarisation, et les charges électriques pouvant être injectées dans l'isolant au niveaux des électrodes. Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord développé les différents mécanismes qui permettent d'expliquer la pénétration des charges depuis l'électrode dans l'isolant au travers de l'acquisition de l'énergie nécessaire à l'injection par effet thermique, électrique ou par effet tunnel. Ces charges peuvent alors se déplacer au sein de l'isolant selon plusieurs mécanismes de transport de charges mettant en jeu les contraintes combinées (électriques, thermiques, …) ainsi que la présence de pièges au sein de la structure du matériau.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons mis en évidence que ces phénomènes électriques peuvent conduire à des modes de vieillissement du matériau, à la fois physiques et chimiques, dont la charge d'espace semble occuper un rôle majeur. Avec l'appui de l'étude des modes de vieillissement, des modèles de vieillissement reposant sur différents principes ont été proposés. Ces principes concernent essentiellement :

- L'existence d'une énergie d'activation ;
- L'analyse du temps de rupture à contrainte fixée en utilisant une loi de puissance ;
- Un lien entre les contraintes mécaniques et électriques ;
- Le réarrangement de volume libre et la croissance de cavités ;
- L'application de la contrainte électrique continue (DC) et la charge d'espace ;
- L'hétérogénéité du matériau.

Des simulations ont été réalisées en s'appuyant sur ces modèles mais peu d'essais de longue durée ont été réalisés. Le but de ce travail de thèse est de mener un essai de longue durée et de proposer une loi de durée de vie basée sur le vieillissement thermoélectrique accéléré du PRC, pouvant prendre sa source dans un ou plusieurs modèles présentés dans ce chapitre. Des essais ont donc été mis en place pour réaliser ces essais. Les moyens d'essais utilisés font l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 3

Techniques Expérimentales

3. Techniques expérimentales

3.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les techniques expérimentales employées pour caractériser le matériau PRC dans son état initial, mais également pour suivre l'évolution de ses propriétés afin de dégager des marqueurs potentiels du vieillissement sous contraintes électrothermiques continues. Dans cette partie du mémoire, nous allons donc détailler les principes et l'implémentation des différentes méthodes de mesure qui nous ont permis de réaliser l'étude des phénomènes électriques (charges d'espace et champ électrique interne, résistivité volumique et caractéristiques courant-tension, spectroscopie diélectrique, rigidité diélectrique), mais également de relier ces phénomènes à des modes ou modèles de vieillissement en les corrélant avec des analyses physico-chimiques (calorimétrie différentielle à balayage ou DSC, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR, ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB) associée à l'analyse des rayons X).

Il est ressorti du chapitre précédant que la charge d'espace occupait un rôle important lorsque le PRC est soumis à une contrainte électrique continue (DC). Par conséquent, les méthodes de mesure de charges d'espace, et en particulier la technique que nous avons utilisée, occupent une part importante dans ce troisième chapitre.

3.2. Méthodes non destructives de mesure de charges d'espace

3.2.1. Généralités sur les méthodes de mesure

Parmi les méthodes de mesures de charge d'espace, deux catégories sont à distinguer :

- Les méthodes destructives qui vont entraîner une modification de l'état électrique de l'isolant ou une dégradation voire destruction de l'échantillon ;
- Les méthodes non destructives qui vont conserver l'état électrique.

Parmi ces deux catégories, seules les méthodes non destructives permettent de suivre l'évolution des charges dans le temps. Le principe de la plupart de ces méthodes est de créer, à l'aide d'un stimulus, un déplacement relatif des charges. Ce déplacement relatif induit un signal électrique (courant ou tension) lié à la charge d'espace présente dans le matériau. Il existe deux natures différentes de stimulus :

- Stimulus par effet de température ;
- Stimulus par effet de pression (acoustique).

De nombreuses techniques permettent actuellement de quantifier et de localiser la charge d'espace au sein d'un isolant. Les principales ont été regroupées dans le Tableau 3 afin de comprendre les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles. Parmi toutes ces techniques, deux méthodes à implusion thermique sont applicables aux échantillons qui seront utilisés dans notre étude (plaques de 0,5 mm et 1 mm d'épaisseur d'isolant – (partie 4.2) : la Méthode de l'onde thermique (MOT) et la méthode du Pulse Electro Acoustique (PEA), qui permettent la mesure de charge sur des échantillons épais (type plaque) voire même sur câbles (fortes épaisseurs d'isolants et géométries cylindriques) [TZI 16].

	Méthodes thermiques			Méthodes acoustiques		
Nom de la méthode (*Appellation anglo-saxonne*)	**Impulsion thermique** (*Thermal pulse*)	**Modulation thermique** (1) (*Laser induced modulated method*)	**Échelon thermique** (*Thermal step*)	**Impulsion de pression** (*Laser induced pressure pulse*)	**Échelon de pression** (*Pressure step*)	**Électroacoustique** (*Pulsed electro-acoustic method*)
Année d'émergence [réf] (2)	1975 [23, 24]	1981 [25, 26]	1987 [27, 28]	1977 [29, 30]	1982 [31]	1985 [32, 33]
Nature de la perturbation et mode de génération	– Dilatation – Impulsion laser de courte durée devant le temps de relaxation thermique	– Dilatation – Faisceau laser modulé en amplitude à différentes fréquences	– Dilatation – Brusque modification de la température entre les électrodes de mesure	– Compression – Impulsion laser de courte durée devant le temps de transit acoustique	– Compression – Échelon de compression généré par effet piézo-électrique sur un cristal	– Champ électrique – Impulsion de tension appliquée à l'échantillon
Quantité mesurée	Réponse électrique par effet pyroélectrique			Réponse électrique par effet piézo-électrique		Réponse acoustique
Rapport signal/bruit	Faible	– Faible – Intégration de la réponse pyroélectrique	– Important – Lecture sur mesure unique		– Faible – Intégration de la réponse possible car perturbation reproductible	
Traitement mathématique	Première analyse possible sans déconvolution	Déconvolution toujours nécessaire		Déconvolution non nécessaire dans certains cas		
Résolution spatiale typique	– Position du centroïde des charges – Excellente près de la surface chauffée (≪ 1 µm)	Bonne près de la surface chauffée (1 µm – 10 µm), moins bonne dans le volume	Limitée aux électrodes, bonne dans le volume (10 µm – 100 µm) avant déconvolution (1 µm – 10 µm) après déconvolution			
Rapidité des mesures	Méthodes lentes (1 min-100 min)			Méthodes rapides (1 µs-10 µs)		
Type d'échantillons	Films minces (< 1 µm-100 µm)		Films, plaques (10 µm-1 cm)		Films épais, plaques (100 µm-1 cm)	
Équipement nécessaire	Sophistiqué	Peu sophistiqué		Très sophistiqué	Sophistiqué	
Domaine d'application spécifique	Composants en microélectronique, films minces		Câbles, condensateurs, films et plaques			
Commentaires	Seules méthodes à développement potentiel pour l'étude de films minces dans le domaine micronique et submicronique		– Sensibilité importante – Difficulté de détermination du champ interfacial – Pas de résolution temporelle dans le domaine des temps courts	– Avantage des lectures sans déconvolution – Possibilité de mesures à cadence élevée, donc avec résolution temporelle dans le domaine des temps courts	– Méthode peu pratiquée	– Possibilité de mesures à cadence élevée, donc avec résolution temporelle dans le domaine des temps courts

(1) Les méthodes de modulation thermique et d'impulsion de pression ont été comparées dans [34].
(2) Pour chaque méthode, on donne les références du premier article publié et d'une publication plus récente.

Tableau 3 : Principales méthodes de mesure de répartition spatiale des charges d'espace [LAU 99]

La MOT profite en effet d'une faisabilité privilégiée dans le domaine des câbles [DID 06], [CAS 09], [MAZ 13], notamment pour de grandes longueurs ainsi que de fortes sections. Elle profite en effet d'une implantation sur site industriel pour la mesure de câbles à taille réelle dans les locaux de Nexans Calais.

Par ailleurs, la MOT peut être réalisée lorsque le câble est soumis à un champ électrique et jouit d'une mise en place facilitée (le matériel nécessaire pour appliquer un échelon thermique et la mesure d'un courant est moins complexe que la mise en place de PEA) et d'un rapport signal/bruit avantageux par rapport à la méthode PEA.

Dans le cadre de ces travaux de recherche, le choix s'est donc porté sur la MOT dont le principe de mesure ainsi que le traitement mathématique du signal sont développés après avoir introduit, d'un point de vue général, le principe des méthodes à stimulus thermique.

3.2.2. Méthodes thermiques

Le déplacement relatif des charges par rapport aux électrodes est provoqué par une dilatation (ou contraction) non uniforme du milieu isolant, provoquée par une élévation (ou diminution) locale de la température sur une des faces de l'échantillon. Cela entraine également une variation locale de la permittivité (ces variations restent faibles, de l'ordre de 5.10^{-4} à 10^{-5}). Cependant ces techniques ont les meilleures sensibilités et résolutions (respectivement 1 $mC.m^{-3}$ et < 0,1 µm). En règle générale, un signal dit de « thermodilatation » est mesuré et peut s'exprimer par

l'expression suivante pour une mesure en court-circuit [TOU 09] :

$$I(t) = \pm\frac{S}{d}\int_0^d E(x)\alpha(x,t)\frac{\partial\Delta T(x,t)}{\partial t}dx \qquad \textbf{E 3.1}$$

Avec S la surface de l'échantillon (m^2), E(x) la répartition du champ électrique à travers l'échantillon ($V.m^{-1}$), $\alpha(x,t)$ la fonction contenant les lois de variation de l'épaisseur et de la permittivité du matériau avec la température, $\frac{\partial\Delta T(x,t)}{\partial t}$ la loi de variation de la température avec le temps à l'abscisse x dans le matériau ($K.s^{-1}$), d l'épaisseur (m) et I le courant (A).

Trois techniques basées sur des stimuli thermiques peuvent être distinguées :

- Méthode de l'impulsion thermique (TPM ou Thermal Pulse Method) ;
- Modulation thermique (LIMM ou Laser Induced Modulation Method, dont les méthodes FLIMM et FLAMM sont des variantes) ;
- Méthode de l'onde thermique (MOT ou TSM pour Thermal Step Method).

La différence entre les méthodes thermiques se fait notamment au niveau du moyen d'obtention de l'échauffement localisé, qui influe directement sur l'amplitude de la perturbation thermique (donc sur l'épaisseur mesurable) et sur l'appareillage à mettre en œuvre. Pour notre part, nous avons utilisé la MOT développée à Montpellier depuis de nombreuses années.

3.2.2.1. Méthode de l'onde thermique (MOT ou TSM)

3.2.2.1.1. Principe de la MOT pour la mesure hors tension

La méthode de l'onde thermique (MOT) a été inventée par Toureille en 1987 et a pour principe la mesure du courant capacitif, dit de « thermodilatation », dû à l'application d'un échelon de température sur l'une des faces de l'échantillon [TOU 09]. L'échelon thermique dans l'échantillon est obtenu par le passage d'un fluide caloporteur dans un diffuseur thermique sur lequel est posé l'échantillon.

En connaissant à tout instant la répartition de la température dans l'échantillon, il est possible de déterminer les distributions du champ électrique ainsi que de la charge d'espace. Cette méthode présente l'avantage d'être applicable sur de nombreux matériaux, composants et systèmes de quelques nanomètres à quelques centimètres d'épaisseur d'isolants et de différentes géométries (planes ou cylindriques, par exemple).

Considérons une plaque d'isolant (Figure 48) d'épaisseur d et de surface S pourvue de deux électrodes dont les abscisses sont respectivement x = 0 et x = d constituée d'une succession de plans. Le matériau peut être considéré comme homogène et de type plaque infinie. Le champ électrique est alors considéré comme constant dans un plan parallèle aux électrodes. L'échantillon est placé en court-circuit à la température T_0.

Considérons une charge Q_i située dans le plan à l'abscisse x_i dans l'isolant. Comme le système échantillon/électrodes est en équilibre électrostatique, ce plan chargé Qi induit sur les électrodes des charges d'influence Q_1 et Q_2. Si un échelon de température $\Delta T = T - T_0$ est appliqué sur une face de l'échantillon, la diffusion de la température dans l'échantillon va engendrer des variations locales de la capacité ayant l'expression suivante au premier ordre :

$$\alpha = -\frac{1}{C}\frac{dC}{dT} \qquad \textbf{E 3.2}$$

Avec α le coefficient de variation thermique de la capacité (K^{-1}), C la capacité électrique (F) et T la température (K).

La variation de la charge d'influence Q_2 se traduit par l'apparition d'un courant I(t) dans le circuit extérieur, qu'on

appellera « courant d'onde thermique ».

$$I(t) = \frac{dQ_2(t)}{dt} \qquad \textbf{E 3.3}$$

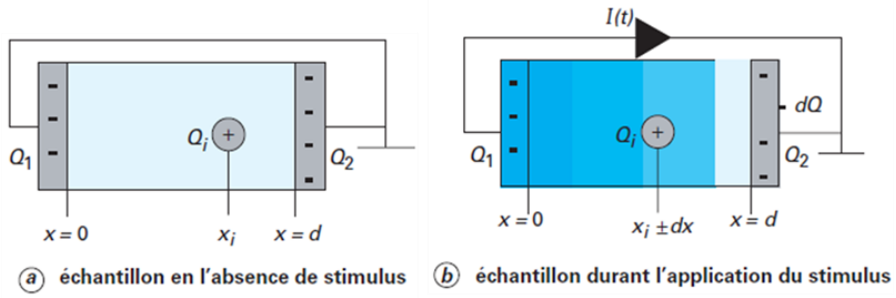


Figure 48 : Principe de la Méthode de l'Onde Thermique en court-circuit

La connaissance à chaque instant de la valeur du courant et de la distribution spatiale de la température permet alors de déterminer la valeur de charge Q_i ainsi que sa position x_i dans l'isolant. En généralisant à un grand nombre de charges situées sur différents plans et par intégration sur tout l'échantillon, le courant total dans le circuit extérieur a une expression proche de **E. 3.1** [TOU 09] :

$$I(t) = -\alpha C \int_0^d E(x) \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx \qquad \textbf{E 3.4}$$

Le courant d'onde thermique est mesuré avec un amplificateur de courant. Son amplitude dépend de la quantité de charges stockée dans l'échantillon, de sa distribution et des paramètres thermiques du matériau. En pratique, la valeur du courant varie de quelques pA à quelques µA (pour les grandes capacités atteintes, par exemple sur de fortes longueurs de câbles). L'expression du courant étant connue, il est possible de déterminer la distribution du champ électrique interne E(x) par traitement mathématique de ce dernier [TOU 91, TOU 94, ABO 97]. Pour cela, il faut connaître la dérivée de la température $\frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t}$ en chaque instant et en chaque point qui est donnée par l'équation de chaleur en géométrie plane [TOU 09] :

$$\frac{\partial^2 \Delta T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} \qquad \textbf{E 3.5}$$

Le stimulus thermique vaut alors :

$$\frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} = \Delta T_0 \frac{x}{T} \sqrt{\frac{1}{D 4\pi t}}\, e^{-\frac{x^2}{D4t}} \qquad \textbf{E 3.6}$$

Avec $1/D = \mu C_p/\lambda$ l'inverse de la diffusivité thermique du matériau ($s.m^{-2}$), où μ est la masse spécifique (g), C_p la capacité thermique massique ($J.g^{-1}$), λ la conductivité thermique ($J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$) et $\perp T_0$ l'échelon thermique (K).

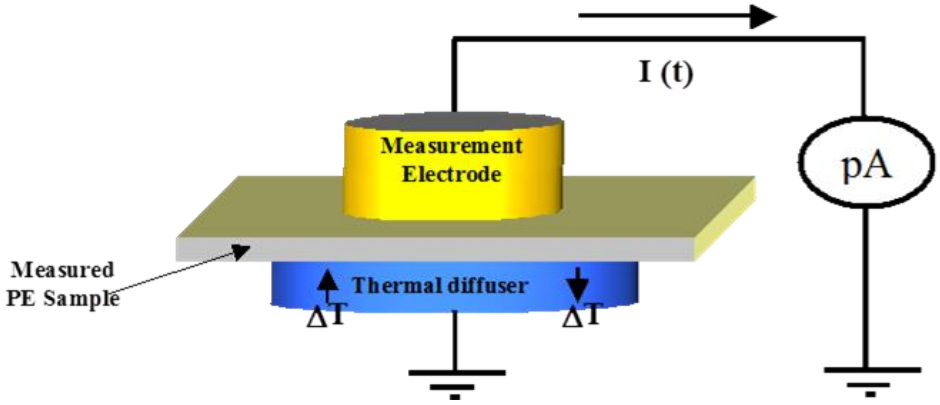


Figure 49 : Schéma de montage de la MOT

Lors de notre étude, l'échelon thermique est créé par la circulation rapide d'un liquide froid dans un radiateur (thernal diffuser) en contact avec l'échantillon (ou par un courant transitoire qui chauffe un matériau résistif sous l'échantillon) (Figure 49). Le banc de mesure est composé de deux cryo-thermostats contenant dans leur réservoir un liquide caloporteur (mélange d'eau et d'éthanol) ; ce liquide est régulé à la température T_0 = 25°C dans le premier, et T_1 = -5°C dans le second. Il permet d'appliquer l'échelon thermique $\Delta T = T_1 - T_0$ = -30°C à travers un radiateur, par l'intermédiaire d'un système d'électrovannes pilotées par ordinateur via une carte d'acquisition (Figure 50). Les électrodes sont connectées entre elles via un amplificateur de courant - dans notre cas un Keithley 428. Ce dernier est relié à un ordinateur qui réalise l'acquisition du signal de mesure (Figure 51).

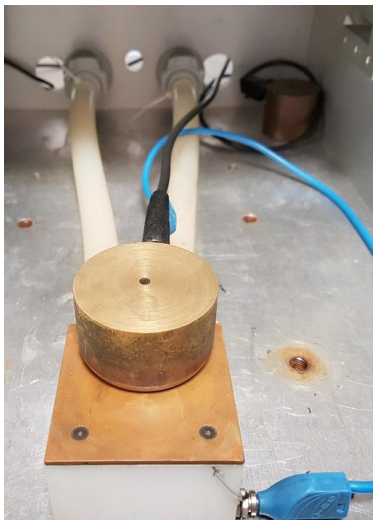


Figure 50 : Radiateur et électrode pour les mesures de charges d'espace

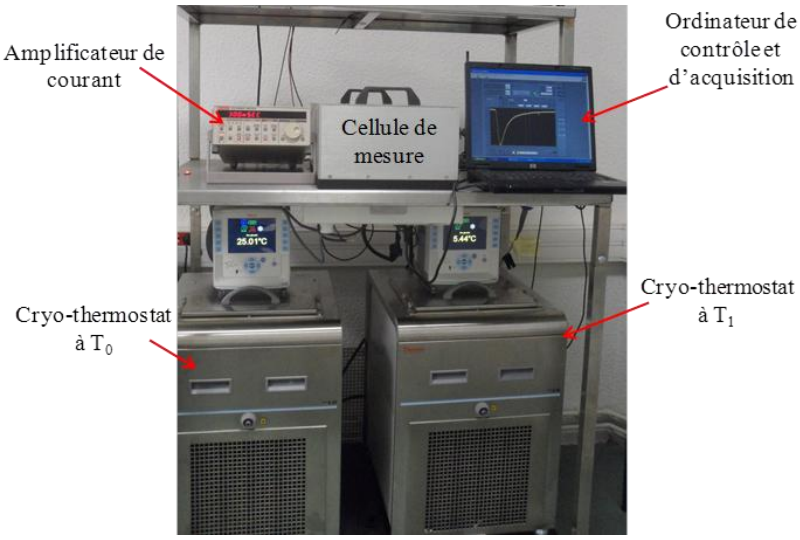


Figure 51 : Banc employé dans l'étude pour les mesures de charges d'espace

Après l'exécution d'une mesure, l'échantillon peut à nouveau être porté à la température désirée afin d'appliquer une nouvelle fois l'échelon thermique et donc de répéter la mesure. Cette mesure est réalisée en court-circuit. L'échelon thermique peut cependant être appliqué à un diélectrique sous tension en utilisant un montage particulier. Cet aspect est développé par la suite.

3.2.2.1.2. Mesure sous champ électrique appliqué continu

Ce protocole est utilisé pour pouvoir réaliser la calibration des échantillons, une étape préalable indispensable au traitement mathématique permettant de déterminer les distributions de charge d'espace. Un échantillon de « compensation » identique au premier échantillon est ajouté pour pouvoir réaliser une mesure sous champ appliqué.

L'avantage de ce système à double condensateur est de compenser les courants transitoires de polarisation et de conduction pouvant survenir en présence d'un champ appliqué à l'échantillon. La mesure sous champ est alors réalisée en deux étapes :

- Application de la tension (mise sous champ des échantillons) : le potentiel est appliqué à l'électrode centrale. L'amplificateur de courant est court-circuité (Figure 52-a) ;
- Mesure proprement dite : déconnection de la source HT. L'amplificateur de courant est connecté à l'échantillon de compensation (Figure 52-b) et l'échantillon de mesure est excité thermiquement.

Le courant d'onde thermique généré est donné par l'expression :

$$I(t) = -\alpha C_2 \int_{x_0}^{x_0+d} E(x) \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx \qquad \textbf{E 3.7}$$

Avec $C_2 = C/2$ si les deux échantillons sont identiques et x_0 une épaisseur équivalente d'isolant entre la source de température et le début du matériau isolant (cette épaisseur est équivalente à l'épaisseur réelle x_1 des différentes interfaces, de telle façon que $x_1^2/D_1 = x_0^2/D_0$).

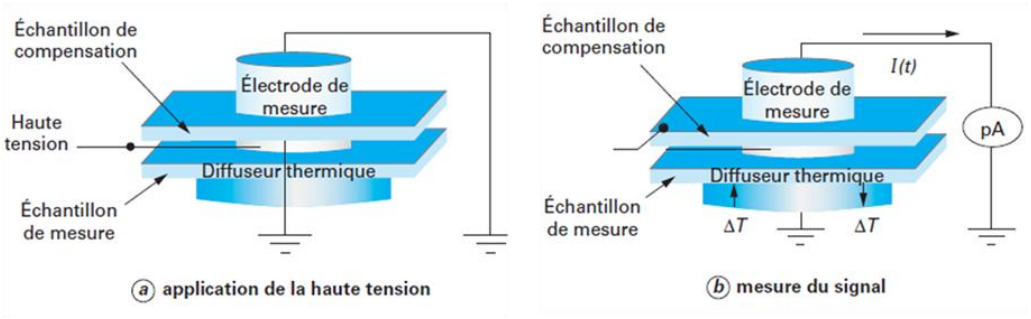


Figure 52 : Etapes de mesure MOT sous champ continu [TOU 09]

A faible champ électrique appliqué (< 1 kV.mm^{-1}), pour un matériau non polaire, le champ électrique peut être considéré comme constant (pas de charges injectées, polarisation faible). Dans ce cas, le signal est directement proportionnel à la tension appliquée V et peut être utilisé comme courant d'étalonnage.

$$I(t) = -\alpha \frac{V}{d} \int_{x_0}^{x_0+d} E(x) \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx \qquad \textbf{E 3.8}$$

Par contre, si l'échantillon contient déjà des charges d'espace induisant un champ résiduel $E_r(x)$ et un champ électrique externe appliqué $E_e = V/d$ (ne modifiant pas la distribution de charge d'espace), le champ total de l'échantillon est $E(x) = E_r(x)+E_e$. L'équation du courant d'onde thermique suit alors :

$$I(t) = -\alpha C_2 \int_{x_0}^{x_0+d} (\mathrm{E_r(x)+E_e}) \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx = I_0(t) - \alpha C_2 \frac{V}{d} \int_{x_0}^{x_0+d} \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx = I_0(t) + I_{f(t)} \quad \textbf{E 3.9}$$

Avec $I_0(t)$ le courant dû aux charges résiduelles internes et $I_f(t)$ le courant dû au champ externe appliqué.

Les mesures MOT sous champ électrique permettent donc d'étudier la présence de charges d'espace en conditions proches de l'utilisation du diélectrique. Ces mesures permettent l'étalonnage de la technique pour un matériau donné. Cette étape est nécessaire pour la résolution de l'équation de l'onde thermique (**E 3.4**).

3.2.2.1.3. Etalonnage - Mesure sous faible champ électrique continu

Considérons maintenant un échantillon isolant contenant des charges d'espace, induisant un champ électrique résiduel $E_r(x)$, et soumis à un champ électrique $E_e=V/d$ ne provoquant pas l'injection de charges et ne modifiant pas la distribution des charges. Le courant d'onde thermique résultant est noté $I_+(t)$:

$$I_+(t) = -\alpha \frac{C}{2} \int_{x_0}^{x_0+d} (\mathrm{E_r(x)+E_e}) \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx \qquad \textbf{E 3.10}$$

L'application à l'échantillon d'un champ électrique de polarité inversée conduit à l'expression de courant $I_-(t)$:

$$I_-(t) = -\alpha \frac{C}{2} \int_{x_0}^{x_0+d} (\mathrm{E_r(x)-E_e}) \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx \qquad \textbf{E 3.11}$$

Le courant dit d'étalonnage est alors obtenu par la soustraction de ces deux courants :

$$I_+(t) - I_-(t) = = 2(-\alpha \frac{C}{2}\frac{V}{d}\int_{x_0}^{x_0+d} \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx) = 2\, I_{Etalonnage}(t) \qquad \textbf{E 3.12}$$

En intégrant $\frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx$, l'expression du courant d'étalonnage prend la forme calculée :

$$I_{Etalonnage}(t) = \alpha \frac{C}{2}\frac{V}{d}\, \Delta T_0 \left(\frac{exp\left(\frac{-x^2_0}{D4t}\right) - exp\left(-\frac{(x_0+d)^2}{D4t}\right)}{\sqrt{\frac{\pi t}{D}}} \right) \qquad \textbf{E 3.13}$$

Ainsi, la connaissance temporelle du stimulus permet de déterminer les paramètres 1/D et x_0 nécessaires au traitement mathématique des signaux MOT.

3.2.2.1.4. Traitement mathématique des signaux MOT

Le passage d'un liquide froid dans un radiateur en contact avec l'échantillon génère un échelon thermique en x=0. La résolution de l'équation de chaleur fait intervenir l'épaisseur équivalente x_0. En considérant une deuxième source de température (deuxième électrode massive) située à l'abscisse x_0+d+x_0' (x_0' correspondant à l'épaisseur équivalente entre la fin de l'échantillon et la deuxième source). L'électrode est donc maintenue à température ambiante. Le stimulus prend une forme plus complexe :

$$\frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} = \left(\frac{2\Delta T_0 \pi D}{L^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n \exp\left(\frac{-t}{\tau_n}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad \textbf{E 3.14}$$

Avec $L = x_0+d+x_0'$ *et* $\tau_n = L^2/(D.n^2.\pi^2)$.

Cette forme de stimulus amène à poser le champ électrique sous forme de séries de Fourier :

$$E(x) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \, sin(\frac{n\pi x}{L}) \qquad \textbf{E 3.15}$$

Une amélioration numérique conduit à utiliser un autre développement par pseudo-séries de Fourier paires et impaires. E(x) est alors développé en séries de cosinus et sinus en prenant comme origine pour l'épaisseur totale :

$$E(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(\frac{n\pi(x-ll)}{d}) + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \sin(\frac{n\pi(x-ll)}{d}) \qquad \textbf{E 3.16}$$

Avec $ll = x_0+d/2$

L'expression **E 3.16** du champ électrique généré par les charges d'espace peut être injectée dans celle du courant I(t) (**E 3.4)**. Il devient alors possible de comparer le signal I(t) mesuré lors de l'application de l'échelon thermique avec un signal I(t) généré par le logiciel de traitement.

La bonne correspondance entre les deux signaux indique alors que le traitement mathématique a été réalisé avec succès : puisque les valeurs de I(t) concordent, l'expression de E(x) déterminée par pseudo-séries de Fourier correspond aux valeurs réelles de E(x).

L'équation de poisson permet ensuite de calculer la distribution volumique de la charge d'espace ρ(x) dans l'échantillon.

$$\rho(x) = \varepsilon \frac{dE(x)}{dx} \qquad \textbf{E 3.17}$$

Avec ε la permittivité (F.m^{-1})

3.3. Résistivité volumique et caractéristique courant-tension

3.3.1. Mesure de résistivité volumique

Lorsqu'ils sont soumis à une tension électrique, les isolants peuvent être traversés par un courant électrique [MEN 97]. Ce mouvement de charges s'opérant au travers du diélectrique est fortement lié à la nature du matériau ainsi qu'à la présence de défauts. Au fur et à mesure de l'utilisation du matériau, de nouveaux défauts ayant pour origine les conditions de service peuvent apparaître. Cela peut se traduire par une évolution du courant de conduction à l'état quasi stationnaire et donc par une évolution de cette grandeur dans le temps ; le suivi de cette grandeur présente donc un intérêt, notamment dans l'observation d'éventuelles dégradations.

Lorsqu'un diélectrique est soumis à une tension continue, il apparait d'abord un courant transitoire ou « courant d'absorption » (Figure 53) qui décroit en fonction du temps. Il traduit les différents phénomènes liés aux déplacements localisés des charges dans le matériau (polarisation) et/ou aux interfaces entre celui-ci et ses électrodes. La durée de ce régime transitoire dépend de la structure du matériau et du champ appliqué et peut être très longue avant d'atteindre une valeur stable i_C, qui correspond uniquement à la conduction.

En pratique, le régime permanent n'est atteint qu'après des temps extrêmement longs (plusieurs heures, voire quelques jours ou semaines). Pour cette raison, les calculs sont le plus souvent réalisés à partir des courants pseudo-permanents, c'est à dire dont la variation en fonction du temps est très faible ou en dessous du seuil de sensibilité de l'appareil de mesure. La résistivité volumique ρ (ou transversale) se calcule alors avec cette définition du courant de conduction, en tenant compte des dimensions de l'échantillon :

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{U}{I_c}\frac{S}{d} \qquad \textbf{E 3.18}$$

Avec E le champ électrique ($V.m^{-1}$), J la densité de courant ($A.m^{-2}$), U la tension appliquée (V), I_C le courant mesuré (A), S la surface d'application de la tension (m^2) et d l'épaisseur de l'échantillon (m).

Lorsque cesse la contrainte électrique, la mise en court-circuit de l'échantillon chargé entraine l'apparition d'un courant inverse de décharge, ou « courant de résorption », qui est dû aux différents phénomènes de polarisation. A terme, ce courant doit atteindre une valeur nulle.

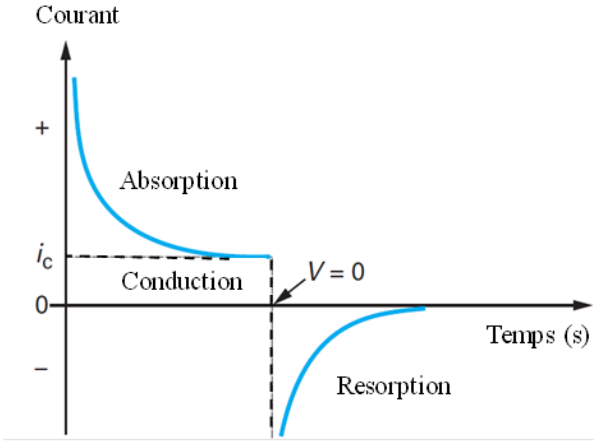


Figure 53 : Courants d'absorption, de conduction et de résorption

La mesure de la résistivité volumique consiste donc à relever le courant, en régime quasi stationnaire, transitant à travers l'échantillon à une température et un champ électrique fixés. Le schéma de principe du montage est représenté sur la Figure 54.

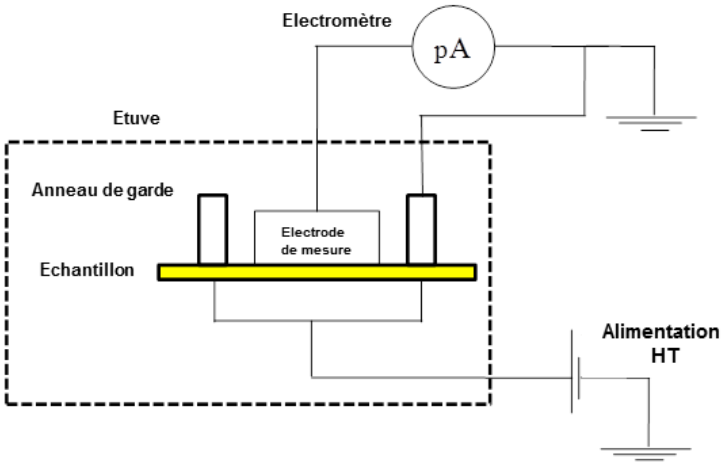


Figure 54 : Dispositif permettant la mesure de la résistivité volumique des caractéristiques courant-tension

Dans le cas de notre étude, l'échantillon de forme Rogowski est placé entre deux électrodes (Figure 55). L'électrode inférieure permet d'appliquer une tension continue à l'isolant (champ électrique appliqué) à l'aide d'une source haute tension continue stabilisée FUG HCP 140-35000. L'électrode supérieure est reliée à un électromètre Keithley 6517A pour mesurer le courant de conduction (Figure 56). Pour éviter le phénomène de contournement et pour éliminer les courants surfaciques du circuit de mesure, un anneau de garde est également utilisé.

Figure 55 : Mise en œuvre expérimentale pour la mesure de la résistivité volumique et des caractéristiques courant-tension

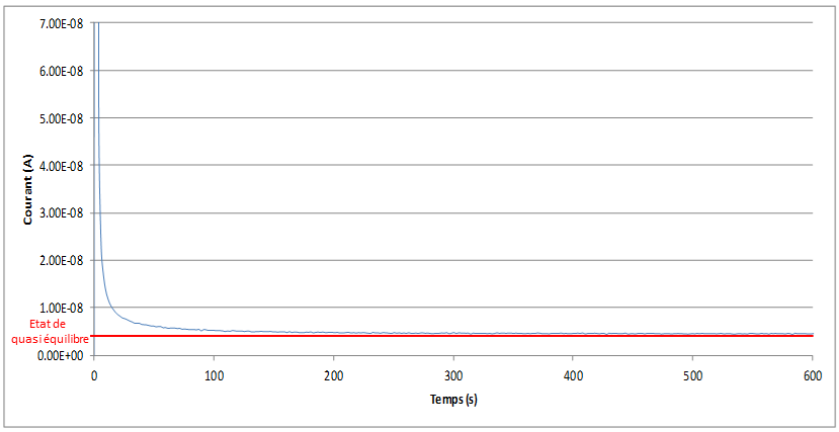


Figure 56 : Exemple de mesure du courant volumique sur un échantillon de PRC de 0,5 mm d'épaisseur pour une tension continue de 8 kV à 90°C

3.3.2. Caractéristiques courant-tension

La construction de caractéristiques courant-tension I(V) permet d'étudier les mécanismes d'injection ou de conduction prépondérants abordés dans le Chapitre 2 (l'injection est décrite dans la partie 2.3 et la conduction dans la partie 2.4), après un choix judicieux des axes des représentations graphiques des caractéristiques I(V).

Outre la détermination de la valeur de la résistivité, cette technique permet l'identification des mécanismes de conduction prépondérants aux différents niveaux du champ appliqué et aux différentes températures et la détermination des champs à partir desquels le courant mesuré n'est plus proportionnel au champ appliqué (« seuils » de non linéarité). En effet, lorsque la dépendance J(E) observée présente un bon accord avec l'un des modèles présentés au Chapitre 2, il est possible d'extraire les paramètres de transport du matériau.

Ces caractéristiques permettent donc d'étudier les propriétés d'injection de charges aux interfaces et les phénomènes de conduction en volume du matériau isolant. Le désordre structural et la présence d'impuretés dans l'isolant introduisent des états électroniques localisés ; ce sont autant de pièges disponibles pour permettre le passage du courant ou le piégeage de charges dans un matériau isolant.

La mesure de la résistivité volumique et la détermination des caractéristiques courant-tension offrent une vision macroscopique des phénomènes d'injection et de conduction de charges, se produisant à une échelle plus microscopique. Il existe une autre technique complémentaire permettant d'appréhender, également d'un point de vue macroscopique, les phénomènes diélectriques dans l'isolant : la spectroscopie diélectrique.

3.4. Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique permet de déterminer la permittivité et le facteur de pertes d'un diélectrique en fonction de la fréquence et, dans certains cas, en fonction de la tension appliquée. On met ainsi en évidence la partie réelle ε'_r de la permittivité relative du matériau analysé, sa partie imaginaire ε''_r et éventuellement sa conductivité σ. Ces aspects ont été développés dans la partie 1.4.

Cette technique, couplée à d'autres méthodes d'étude, fournit un apport important à la caractérisation des matériaux et à l'évaluation de leur comportement dans le temps lorsqu'ils sont soumis à différentes contraintes, telles que la température et le champ électrique [RIE 94], [LI 94]. Dans notre travail, la capacité électrique des échantillons et leur facteur de pertes ont été suivis tout au long du vieillissement.

Les dispositifs utilisés pour déterminer la permittivité et le facteur de pertes dépendent des gammes de fréquences considérées. Pour des fréquences allant de quelques mHz à quelques MHz, les mesures sont principalement réalisables à l'aide :

- soit de montages en pont, consistant à faire varier des résistances et des capacités de précision pour équilibrer un système [HIP 61] ;
- soit par mesure du module et de la phase du courant lorsque l'échantillon est soumis à une tension alternative d'amplitude et de fréquence connues (mesure de l'impédance complexe de l'échantillon). C'est ce dernier dispositif que nous avons utilisé (Figure 57).

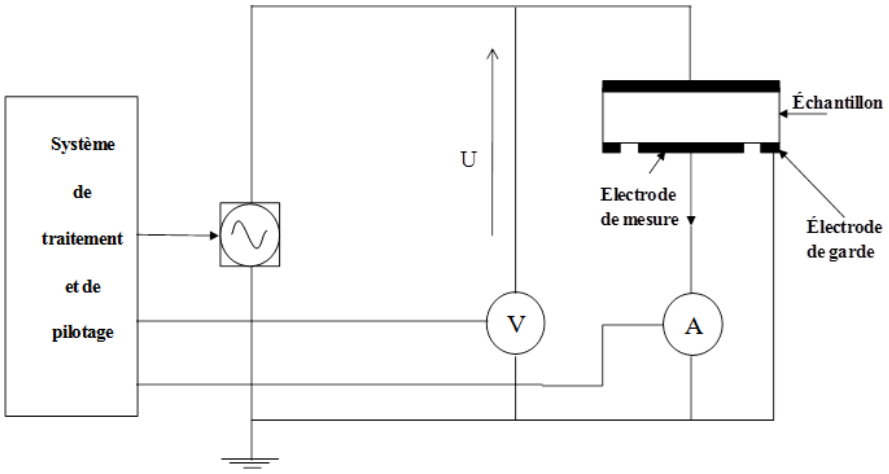


Figure 57 : Principe de mesure de la permittivité et du facteur de pertes d'un échantillon isolant

D'un point de vue pratique, l'échantillon de type Rogowski est placé dans une cellule de mesure réalisée spécifiquement pour notre étude (Figure 58). Cette cellule est elle-même placée dans une étuve régulée en température (sans contrôle atmosphérique) et reliée à la masse dans le but d'obtenir une configuration de mesure de type « cage de Faraday ».

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Solartron 1260 (analyseur d'impédance large bande), via une interface « forte impédance » Solartron 1296. On détermine ainsi la permittivité ε et le facteur de pertes $tan\ \delta$ du matériau. En reproduisant l'expérience pour différentes valeurs de fréquence, on obtient le spectre diélectrique de l'échantillon : ε'(f) et ε"(f). L'analyse du spectre et de son évolution dans le temps permet d'identifier les différents mécanismes de polarisation et de suivre le comportement du matériau dans le temps.

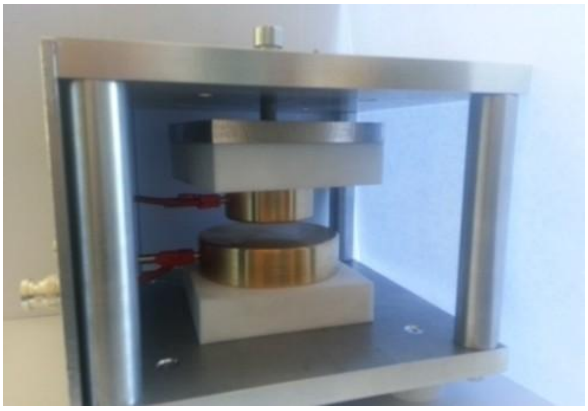


Figure 58 : Cellule de mesure pour réaliser une spectroscopie diélectrique

3.5. Rigidité diélectrique

3.5.1. Aspects expérimentaux

La rigidité diélectrique (ou champ électrique de claquage) est une caractéristique essentielle dans l'étude des matériaux isolants. A l'instar de la mesure de résistivité qui renseigne sur la valeur de courant électrique résultant de l'application d'une tension, une élévation trop importante de la tension conduit inévitablement à la rupture diélectrique de l'isolant. Cette propriété destructive et macroscopique occupe une place importante dans le domaine des matériaux pour le génie électrique et a donc été étudiée dans notre étude.

Compte tenu que la rigidité diélectrique se définit comme le rapport entre la tension de claquage et la distance entre les électrodes auxquelles cette tension est appliquée dans des conditions d'essai spécifiées, pour que la valeur ainsi obtenue ait un sens physique, le champ à travers l'échantillon doit être uniforme. Il convient alors, soit que les rayons de courbure des électrodes soient grands devant la distance inter-électrodes, soit que le profil des échantillons soit tel qu'il assure une uniformité satisfaisante du champ.

Pour réaliser ces tests de rigidité diélectrique en courant continu, les échantillons de type Rogowski ont ainsi été placés dans une huile isolante silicone (Powersil Fluid T50), entre deux électrodes en laiton, au travers d'une cellule de mesure (Figure 59). Les dimensions des électrodes ont été définies par la norme CEI 60243 [NOR 98]. Une tension continue est appliquée par paliers jusqu'à atteindre le claquage de l'échantillon. Le champ de claquage est alors déterminé en considérant le dernier palier de tension tenu par le matériau avant l'apparition du claquage.

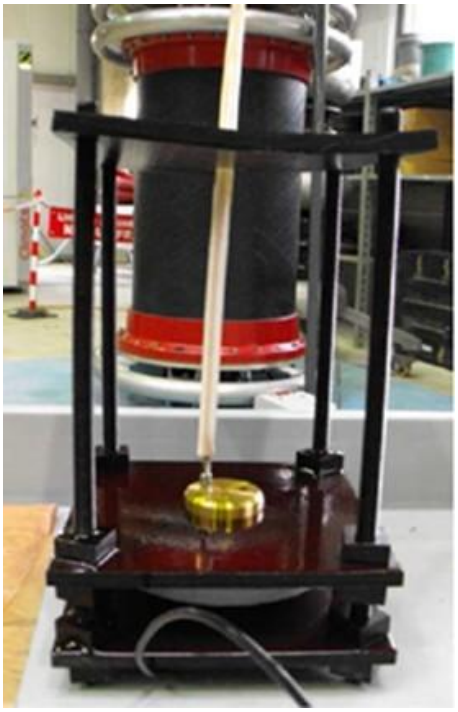


Figure 59 : Cellule de mesure de rigidité diélectrique (hors bain d'huile isolante)

Les échantillons de PRC ont ainsi tous été testés en rigidité diélectrique sur le site des Renardières (centre de recherche EDF), à température ambiante et dans de l'huile silicone. La vitesse de montée en tension de 5 kV.s-1 a été définie selon les prescriptions de la norme CEI 60243-1.

3.5.2. Traitement statistique des données

Du fait de la distribution aléatoire des défauts structurels dans un échantillon d'isolant, il est indispensable de procéder à des essais sur plusieurs échantillons et en faire une analyse statistique. Des tests de rigidité ont donc été effectués, pour chaque condition et durée de vieillissement, sur une dizaine d'échantillons. Les données recueillies ont été traitées statistiquement en utilisant la loi de Weibull à deux paramètres [WEI 51] :

$$P(E_i) = 1 - exp\left[-\left(\frac{E_i}{\alpha}\right)^{\beta}\right] \qquad \textbf{E 3.19}$$

Avec P la probabilité de claquage, α facteur d'échelle (qui représente la rigidité diélectrique pour P(α) = 0,632) et β le facteur de forme (lié à la dispersion des données).

L'épaisseur d'échantillon étant suffisamment faible pour considérer le champ électrique comme constant, la rigidité diélectrique E_i aété calculée, pour chaque essai, à travers le rapport entre la tension de claquage U_C et l'épaisseur de l'échantillon (distance entre électrodes) *d* :

$$E_i = \frac{U_C(i)}{d} \qquad \textbf{E 3.20}$$

La probabilité de rupture $P(E_i)$ a été approximée à l'aide de l'expression de Ross [GUI 07, ROS 94] :

$$P(E_i) = \frac{N_i - 0{,}44}{N_{max} + 025} \qquad \textbf{E 3.21}$$

Avec N_i et N_{max} respectivement le rang de l'échantillon et le nombre total d'échantillons claqués.

Généralement, la loi de Weibull est tracée dans un diagramme bi-logarithmique, de manière à être aisément linéarisée à partir de la relation **E 3.22** [GUI 07, ROS 94] :

$$log_{10}\left[ln\left(\frac{1}{1-P(E_i)}\right)\right] = \beta[log_{10}(E_i) - log_{10}(\alpha)] \qquad \textbf{E 3.22}$$

On peut alors déterminer par régression linéaire les valeurs des paramètres α et β. On notera que le facteur d'échelle α est en lien avec la rigidité diélectrique de l'isolant et que le facteur de forme β. diminue quand la dispersion de la mesure augmente. Théoriquement, un diélectrique ayant une bonne tenue en tension et une bonne homogénéité aura donc respectivement un facteur d'échelle et un facteur de forme élevés.

Nous avons vu que la rupture diélectrique de l'isolant est une propriété macroscopique pouvant avoir des origines microscopiques (création d'un chemin de conduction à l'échelle des électrons). La charge d'espace, les mécanismes de conduction et d'injection, la permittivité et le facteur de pertes peuvent eux aussi être influencés par des facteurs microscopiques :

- La structure physique du matériau (phases amorphes et cristallines). Elle influe sur le schéma électrique équivalent de l'isolant et donc sur les pertes diélectriques ;
- La présence de groupements chimiques peut influencer la permittivité, le facteur de pertes ou la charge d'espace en favorisant le stockage de charges, notamment par la présence de groupements polaires (partie 1.5.3) ;
- La présence de composés chimiques tels que les sous-produits de réticulation ou les additifs, présents au moment de la phase de fabrication du PRC peuvent avoir une influence sur le facteur de pertes, la permittivité ou la charge d'espace.

Ces aspects peuvent être étudiés par les techniques destructives d'analyses physico-chimiques présentées dans la partie suivante.

3.6. Mesures physico-chimiques

3.6.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais Differential Scanning Calorimétrie ou DSC), est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la différence de flux de chaleur absorbée entre un échantillon de matériau à analyser (faible quantité de matériau - 5 à 10 mg - généralement placée dans une capsule en aluminium) et une référence. Les deux échantillons sont chauffés en même temps avec le même flux énergétique. La mesure réalisée au cours du temps lors d'une montée ou une diminution de température peut traduire des phénomènes endothermiques (exemple d'une fusion - Figure 60 - ou vaporisation) ou exothermiques (exemple d'une solidification ou

condensation), ainsi que la capacité calorifique d'un matériau.

Cette technique permet notamment de déterminer les transitions de phase d'un matériau, comme :

- La température de transition vitreuse (T_g) des polymères ;
- Les températures de fusion T_f et de cristallisation et T_c ;
- Les enthalpies de réaction delta Hr, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Les changements d'état sont ainsi perceptibles par cette technique puisque, comme tout changement du premier ordre, ces modifications structurales, lorsqu'elles se produisent, entrainent une stabilisation de la température, malgré le flux apporté et ce, jusqu'à ce que le changement d'état soit intégralement opéré.

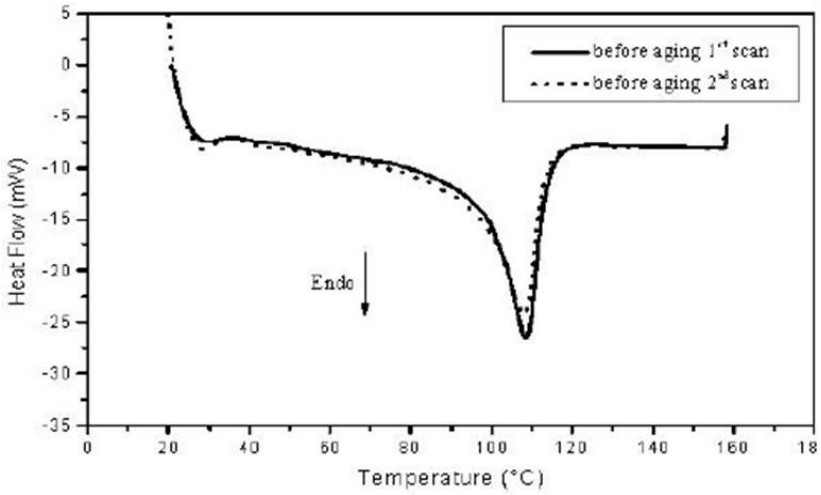


Figure 60 : Exemple de balayages réalisés sur un échantillon de PRC à l'état neuf, mettant en évidence le ramollissement puis la fusion du polymère à environ 110°C [BOU 07]

Ces phénomènes étant différents en présence d'un matériau amorphe ou cristallin, en connaissant la quantité de matière ou la masse étudiée, il est également possible de déterminer le taux de cristallinité du matériau.

$$taux\ de\ cristallinité = \frac{masse\ cristallisée}{masse\ totale} x100 \qquad \textbf{E 3.23}$$

D'un point de vue pratique, la cristallinité est déterminée, non pas par un rapport de masses, mais par un rapport d'énergies. L'aire du pic de fusion est utilisée pour déterminer le point de fusion ainsi que l'enthalpie de fusion ΔH_f. En connaissant l'énergie $\Delta H_{100\%}$ qu'il aurait fallu apporter à un système totalement cristallin et de masse connue, le taux de cristallinité est ensuite calculé comme suit :

$$taux\ de\ cristallinité = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} x100 \qquad \textbf{E 3.24}$$

Avec $\Delta H_{100\%} = 290\ J.g^{-1}$ la constante d'enthalpie de fusion pour le PRC cristallin.

Il a été vu au Chapitre 1 (partie 1.2.2.4) que deux phases chimiques sont présentes dans le PRC : une phase cristalline et une phase amorphe. Dans le cadre de notre travail, l'étude des transitions d'état du PRC a été réalisée de 0 à 200 °C, selon une rampe d'augmentation et de diminution de la température de 10 $K.min^{-1}$. Le taux de cristallinité et le point de fusion ont été mesurés lors du 2ème cycle de fusion/refroidissement, le premier cycle servant à s'affranchir de l'histoire thermique de l'échantillon. Le système de mesure qui a été utilisé est un dispositif DSC 4000 de chez Perkin Elmer (Figure 61). Les mesures ont été réalisées au sein de la société Borealis à Stenungsund (Suède). Cette

technique a été utilisée pour caractériser l'état structural du matériau étudié dans son état initial mais aussi pour le suivi d'une possible évolution durant la phase de vieillissement.

Figure 61 : Système de mesure DSC 4000 commercialisé par Perkin Elmer

La cristallinité peut évoluer notamment lors d'un stade avancé de scission de chaines du polymère. Une autre technique, la spectroscopie infrarouge peut aussi donner des informations sur cet aspect [SEG 11].

3.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy ou FTIR) consiste à soumettre un échantillon de matériau à une lumière incidente dont les longueurs d'ondes correspondent au domaine de l'infrarouge. Selon leur fréquence de résonnance, certaines liaisons chimiques vont subir des vibrations ou des élongations et donc, convertir une partie de l'énergie lumineuse en énergie mécanique. La lumière réfléchie/transmise est alors mesurée. Le traitement de l'interférogramme obtenu par des transformées de Fourier permet de déterminer la présence de liaisons chimiques caractéristiques, sur un spectre en absorption ou en transmission (Figure 62).

Les analyses réalisées dans le cadre de cette étude l'ont été avec un appareil Spectrum One produit par Perkin Elmer (Figure 63). Elles ont été réalisées au sein de la société Borealis à Stenungsund (Suède) et ont notamment eu pour objectif de déterminer le taux en carbonyle présent dans le matériau isolant. Cette grandeur relative peut être définie comme le rapport de l'aire de la bande de vibration du carbonyle dont l'énergie de la bande de vibration se situe entre 1674 et 1759 cm^{-1} et de l'énergie de la bande de vibration de déformation (bending overtone) de CH_2 attendue à 2020 cm^{-1}, mais pouvant se trouver entre 1974 et 2098 cm^{-1}.

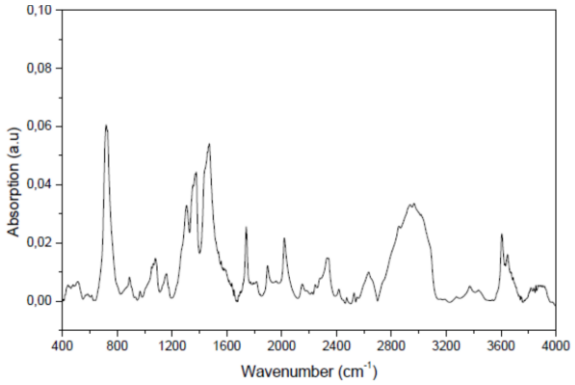


Figure 62 : Spectre infrarouge en absorption réalisé sur un échantillon de PRC réalisé à partir de granulés contenant 2% de peroxyde dicumylique et 0,2 % d'antioxydant IRGANOX 1035 ® [BOU 10]

Figure 63 : Système de mesure FTIR Spectrum One de Perkin Elmer

3.6.3. Microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) est de soumettre un flux d'électrons à un échantillon de matériau. Trois types d'interactions entre ces électrons et la matière sont envisageables (Figure 64) :

- La traversée du matériau par les électrons ;
- La diffusion inélastique des électrons ;
- La diffusion élastique des électrons, accompagnée d'une émission de rayons X.

Comme l'explique Plummer [PLU 01], dans le MEB, l'image est formée en balayant un faisceau d'électrons accéléré par une tension relativement faible (< 1 à 30 kV) et focalisé sur la surface de l'échantillon (Figure 65). On se sert habituellement du signal associé, soit aux électrons rétrodiffusés (contraste topographique et/ou chimique), soit aux électrons secondaires émis à la surface (contraste essentiellement topographique).

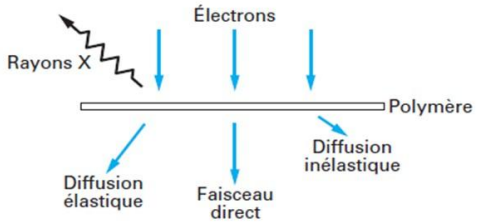


Figure 64 : Types d'interactions faisceau électronique/matière [PLU 01]

Bien que difficile à appliquer aux éléments légers que contiennent les polymères de synthèse, l'analyse par rayons X au MEB est aussi largement exploitée pour l'analyse chimique de charges ou d'impuretés inorganiques. L'analyse des rayons X caractéristiques (Figure 65) permet de déceler les éléments à condition qu'ils soient plus lourds que le sodium. Puisque le PRC est composé d'éléments plus légers que le sodium, celui-ci n'interfère pas avec la mesure. Cette technique permet donc de rechercher avec une précision relativement importante la présence de composés lourds.

La préparation d'échantillons à analyser s'avère relativement facile. L'objet est préalablement recouvert d'une fine couche de peinture contenant de l'argent colloïdal ou du noir de carbone (d'autres procédés par évaporation pour favoriser la conduction électrique de la couche existent toutefois), puis est placé sur un support conducteur. Un vide poussé est alors réalisé dans l'enceinte de mesure en vue de réaliser le balayage (Figure 66).

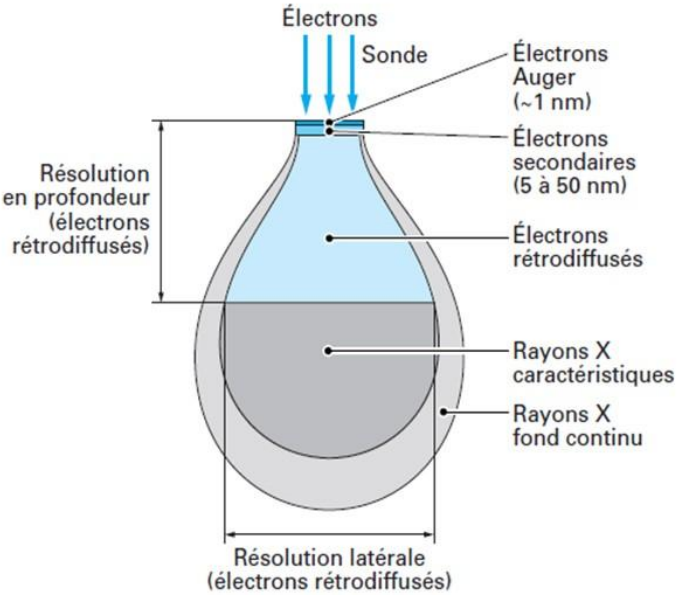


Figure 65 : Types d'électrons mis en jeu durant un balayage électronique [PLU 01]

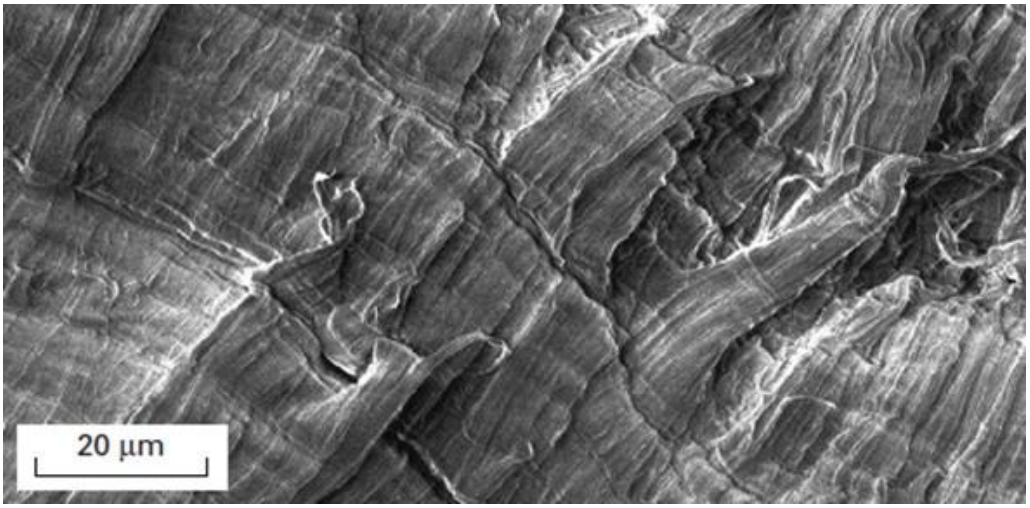


Figure 66 : Exemple d'image MEB d'une zone de rupture d'un échantillon de polyéthylène [PLU 01]

Dans le cadre de notre travail, comme pour les deux autres techniques physico-chimiques (DSC, FTIR), les analyses ont été réalisées au sein de la société Borealis à Stenungsund (Suède).

3.7. Conclusion

Les études réalisées dans ce travail reposent sur deux types de caractérisation :

- Des mesures d'ordre électrique ;
- Des mesures d'ordre physico-chimique.

La mesure des charges d'espace repose sur la méthode de l'onde thermique. Cette technique non destructive consiste à révéler la présence de charges électriques, avec une résolution en épaisseur, à l'aide d'un stimulus thermique. Il est donc possible d'étudier la présence et le type de charge de façon quantitative à proximité des électrodes ou encore au milieu de l'épaisseur.

Les mesures de résistivité volumique, de caractéristiques courant-tension et de spectroscopie diélectrique n'offrent pas une résolution dans l'épaisseur mais une vision moyennée des propriétés électriques du matériau analysé (résistivité, phénomènes de conduction et d'injection de charges, permittivité, facteur de pertes).

La mesure de la rigidité diélectrique permet d'étudier le champ électrique maximal, dans notre cas en régime continu, que peut supporter un matériau diélectrique.

Ces différentes techniques de caractérisation ont été utilisées dans le cadre de notre travail, à la fois pour mieux connaître les propriétés électriques du matériau isolant étudié (PRC) dans son état initial, mais également pour suivre l'évolution de ses propriétés en fonction du temps de mise sous contraintes électrothermiques.

En ce qui concerne les mesures physico-chimiques, celles-ci permettent de rechercher des évolutions structurales du matériau, via des mesures de DSC ou bien des évolutions chimiques par FTIR. Les analyses par microscopie électronique associées aux rayons X sont principalement utilisées pour déceler la présence d'impuretés inorganiques. Dans notre étude, ces mesures et analyses physico-chimiques ont été utilisées pour étudier une possible évolution structurale du matériau isolant, mais également pour étayer des interprétations en les corrélant avec les analyses électriques.

Chapitre 4

Caractérisation du matériau à l'état initial

4. Caractérisation du matériau à l'état initial

4.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de différentes propriétés du matériau isolant utilisé en polyéthylène réticulé chimiquement (PRC), dans son état initial. Pour cela, des échantillons ont été réalisés par la société Borealis dans le but de déterminer les propriétés diélectriques du PRC et pour analyser les phénomènes et mécanismes physiques qui les induisent et/ou les affectent. Cette phase de caractérisation a été menée en utilisant les différentes techniques dont les principes ont été développés au cours du précédent chapitre.

Dans cette section, après une description des échantillons utilisés pour l'étude, la détermination des caractéristiques courant-tension I(V) permettra de déterminer les valeurs de résistivité volumique à faible champ électrique (2 $kV.mm^{-1}$) et d'étudier les mécanismes de conduction en volume pour des champs électriques compris entre 2 et 60 $kV.mm^{-1}$. Nous présenterons ensuite le comportement diélectrique à faible champ du matériau en fonction de la fréquence et de la température (spectroscopie diélectrique) ; l'existence et l'identification des mécanismes de pertes sont ainsi étudiées en fonction de la fréquence (de 10^{-1} Hz à 10^{5} Hz) et de la température (de 25 à 90°C). Nous analyserons ensuite les résultats de tests de rigidité diélectrique à 25°C, ainsi que les mesures de densités de charges d'espace et de champ électrique interne pratiquées après conditionnements électrothermiques des échantillons (champ électrique de 2 à 60 $kV.mm^{-1}$, sous des températures comprises entre 70 et 90°C – identiques à celles qui seront ensuite utilisées pour l'étude du vieillissement du matériau).

D'autres travaux ont également été menés afin de déterminer certaines propriétés physico-chimiques du matériau dans son état initial. Ainsi, en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC – Differential Scanning Calorimetry), la température de fusion et l'indice de cristallinité seront déterminés. L'index de carbonyles sera également déterminé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR). L'évolution de cet index peut être reliée à l'état structurel de l'isolant et sera donc investiguée dans ce travail.

Par ailleurs, l'ensemble de ces études de propriétés diélectriques et physico-chimiques pourra être considéré comme point de référence en vue de l'étude de vieillissement sous contraintes longue durée.

4.2. Echantillons

Les échantillons étudiés (Figure 67) ont été préparés par la société Borealis. Puisque dans le domaine HVDC, l'isolation utilisée est constituée d'un isolant placé entre deux électrodes semi-conductrices, il est avisé d'étudier ce système complet vis-à-vis de ses propriétés diélectriques.

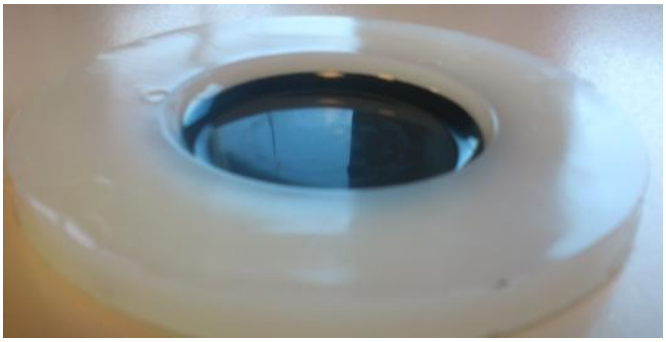


Figure 67 : Photographie d'un échantillon type Rogowski utilisé pour l'étude

L'échantillon est donc constitué d'un isolant Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC) et de deux élecrodes semi-conductrices en polyéthylène, un triplex PRC commercial, qualifié jusqu'à 320 kV en tension continue. Il se présente sous la forme d'un disque doté d'un profil sur les bords de type Rogowski afin de limiter les effets liés à l'augmentation du champ électrique aux bords des électrodes, susceptibles de provoquer des claquages prématurés. L'épaisseur d'isolant au centre est d'environ 0,5 mm. Le diamètre utile est de 50 mm et le diamètre total de l'échantillon est de 120 mm (Figure 68). De part et d'autre de la partie active, l'échantillon est muni de deux électrodes semi-conductrices d'épaisseur d'environ 0,2 mm.

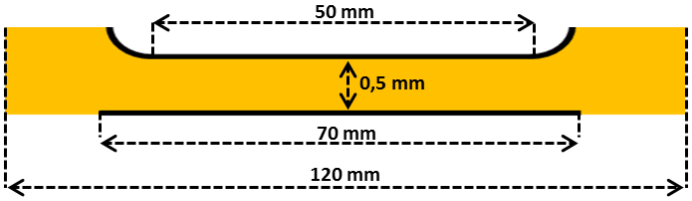


Figure 68 : Profil et dimensions d'un échantillon type Rogowski utilisé pour l'étude

Les échantillons faisant l'objet de ce travail ont été réalisés en utilisant une presse munie de deux blocs chauffants (supérieur et inférieur), selon trois étapes :

- Etape 1 : Production de l'isolant.
  Les granulés de polyéthylène sont fondus pour former la couche isolante non réticulée.
- Etape 2 : Production des couches semi-conductrices.
  Les couches semi-conductrices en polyéthylène chargées en noir de carbone sont produites (la couche inférieure est réticulée tandis que la couche supérieure n'est pas réticulée).
- Etape 3 : Assemblage et réticulation
  La couche isolante non réticulée est assemblée aux deux couches semi-conductrices (l'isolant et la couche supérieure sont alors réticulés).

Durant la première étape, un moule type Rogowski contenant les granulés de polyéthylène est placé entre les blocs chauffants de la presse (Figure 69). Les granulés sont alors positionnés dans la presse et subissent le programme suivant :

- 130°C pendant 900 secondes (P=16 $N.cm^{-2}$) ;
- 130°C pendant 300 secondes (P=559 $N.cm^{-2}$) ;
- Refroidissement de 130°C à 25°C avec une vitesse de 15°$C.min^{-1}$.

A ce stade de la fabrication, le polyéthylène est mis en forme mais n'est pas encore réticulé.

Figure 69 : Presse de type Collin PM400 et moule de type Rogowski contenant des granulés de polyéthylène

L'étape suivante est la production des deux couches semi-conductrices. Ces couches ont une épaisseur comprise entre 0,20 mm et 0,27 mm. La presse est de nouveau utilisée en y plaçant un moule de forme circulaire (diamètre de 70 mm) et des granulés pour couche semi-conductrice. Pour produire la couche semi-conductrice réticulée (inférieure), les granulés subissent le programme suivant dans le moule :

- 130°C pendant 400 secondes (P=24 $N.cm^{-2}$) ;
- Rampe de 130°C à 180°C ;
- 180°C pendant 600 secondes (P=244 $N.cm^{-2}$) ;
- Refroidissement de 180°C à 25°C avec une vitesse de 15°C.min^{-1}.

La couche semi-conductrice non réticulée (supérieure) est quant à elle produite en utilisant le programme cité précédemment, sans toutefois atteindre la température de 180°C à laquelle se produit la réticulation, mais en restant à 130°C suivant le programme ci-après :

- 130°C pendant 400 secondes (P=24 $N.cm^{-2}$) ;
- 130°C pendant 600 secondes (P=244 $N.cm^{-2}$) ;
- Refroidissement de 130°C à 25°C avec une vitesse de 15°C.min^{-1}.

L'étape suivante consiste à assembler la couche isolante avec les deux couches semi-conductrices pour finaliser l'échantillon. Pour cela, les trois couches sont placées dans la presse en respectant l'ordre (du haut vers le bas) : semi-conducteur non réticulé / isolant non réticulé / semi-conducteur réticulé. Le programme de la presse est le suivant :

- 130°C pendant 600 secondes (P=16 $N.cm^{-2}$) ;
- Rampe de 130°C à 180°C ;
- 180°C pendant 1500 secondes (P=313 $N.cm^{-2}$) ;
- Refroidissement de 180°C à 25°C avec une vitesse de 15°C.min^{-1}.

L'échantillon est ensuite dégazé dans une étuve ventilée pendant 72 heures sous une température de 70°C. Après dégazage, l'échantillon est prêt à être utilisé. Le dosage des sous-produits de réticulation sur un échantillon type Rogowski après dégazage a été réalisé par chromatographie liquide (HPLC) par Borealis. Les résultats de ce dosage, montrant que les échantillons sont effectivement bien dégazés, sont reportés dans le Tableau 4.

Molécules dosées	Alcool cumylique	Acétophénone	α-méthylstyrène	Autres composés
Teneurs (ppm)	430	473	638	< 5

Tableau 4 : Teneurs des principaux sous-produits de réticulation présents dans un échantillon dégazé pendant 72 heures à 70°C, mesuré par chromatographie liquide à haute performance (ou HPLC - High Performance Liquid Chromatography)

4.3. Caractéristiques courant-tension

4.3.1. Objectifs et protocole expérimental

Afin d'investiguer les mécanismes de conduction présents dans le matériau étudié, nous avons déterminé ses caractéristiques courant-tension I(V) sous des valeurs de champ électrique allant jusqu'à 60 kV.mm^{-1}, à des températures de 70, 80 et 90°C (correspondant aux contraintes de champ maximal et de température appliquées lors de la phase de vieillissement).

Nous rappelons que les caractéristiques I(V) sont à tracer avec des valeurs du courant les plus proches possibles de celles du régime stationnaire. Afin de pouvoir réaliser des mesures dans des délais acceptables, les caractéristiques I(V) ont été tracées avec des valeurs de courant de conduction relevées 3 heures après l'application de la tension. Après un temps de décharge de 3 heures sous tension nulle, l'échantillon est de nouveau soumis à une tension continue, plus importante que la valeur précédente.

En répétant le protocole de charge/décharge, des séries de mesures sont réalisées jusqu'à la tension maximale de l'étude pour une température fixée. L'ensemble des valeurs de courant obtenues forment ainsi une caractéristique I(V) complète. Une fois la caractéristique I(V) déterminée à 70°C et une décharge de 3 heures, la température de l'échantillon est augmentée et une nouvelle caractéristique est obtenue pour 80°C, puis pour 90°C sur le même échantillon.

Des exemples de courant mesurés à 90°C sur un échantillon sont donnés dans la Figure 70 (dans laquelle la valeur mesurée sous 60 kV.mm^{-1} a été exclue en raison d'un temps de décharge de 3 heures insuffisant pour atteindre la décharge totale de l'échantillon). Les mesures effectuées aux plus faibles champs électriques (2 et 4 kV.mm^{-1}) montrent un signal bruité, vraisemblablement en raison de la faible valeur de courant.

Il est à noter que les caractéristiques I(V) à 70, 80 et 90°C ont été effectuées sur un deuxième échantillon de façon à vérifier la reproductibilité des résultats.

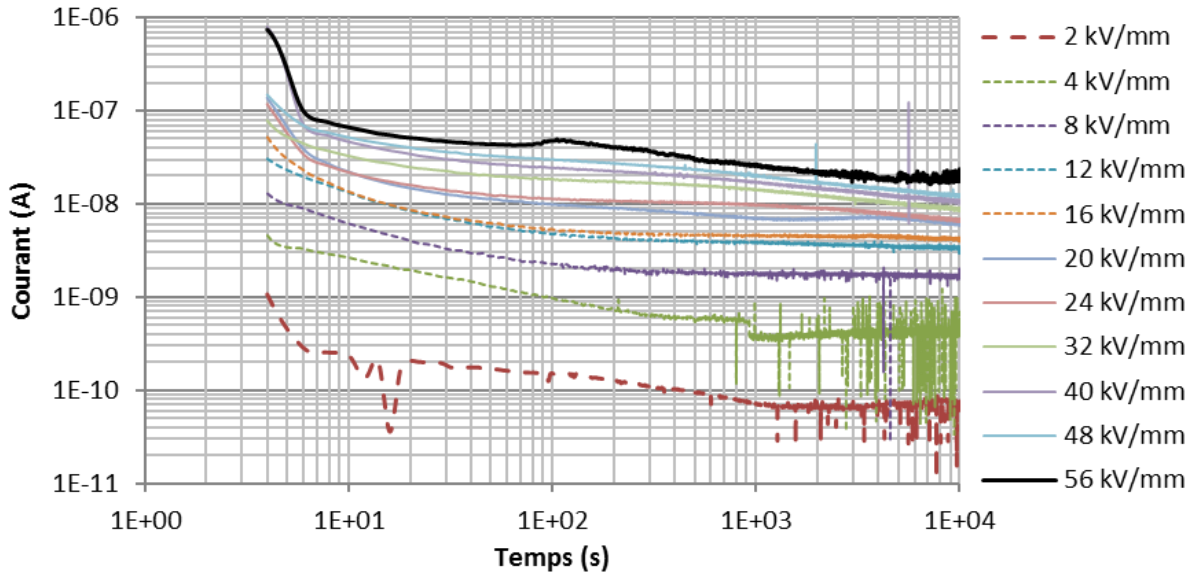


Figure 70 : Exemples de courants mesurés à 90°C en fonction du champ électrique appliqué (de 2 à 56 kV.mm^{-1}) – en échelles logarithmiques

4.3.2. Résultats et discussion

Les caractéristiques I(V) obtenues sur le matériau à 70°C, 80°C et 90°C sont représentées dans la Figure 71. Lorsque le temps de décharge s'est révélé être insuffisant, les mesures correspondantes ont cependant été exclues.

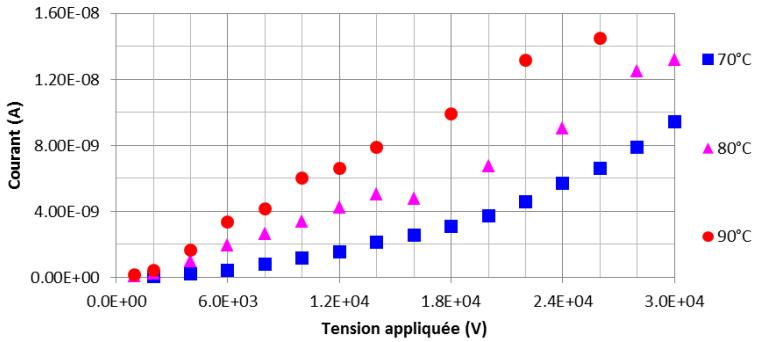


Figure 71 : Caractéristiques I(V) du matériau à l'état initial obtenues à 70, 80 et 90°C

Les caractéristiques I(V) révèlent une variation significative des courants de conduction avec la température ainsi qu'une dépendance courant-tension non linéaire sur la gamme de tension analysée. Ces données sont étudiées dans les parties suivantes afin de déterminer les mécanismes d'injection et de conduction prédominants.

4.3.2.1. Recherche du mécanisme d'injection prédominant

Il existe deux principaux mécanismes d'injection de charges : l'émission de type Schottky et celle de type Fowler-Nordheim (ou effet tunnel). Dans le deuxième cas (effet tunnel ou loi d'émission froide), l'hypothèse d'une telle « loi d'émission froide » ne se vérifie pas dans notre étude, où les variations des courants en fonction de la température sont clairement marquées. De plus, l'effet Fowler-Nordheim n'est significatif que pour des barrières isolantes très fines, obtenues pour des valeurs de champ bien supérieures à 100 kV.mm^{-1}, largement supérieures à celles appliquées dans notre travail. L'émission de type Schottky traduit, quant à elle, l'injection de charges dans l'isolant par-dessus la barrière de potentiel que représente l'interface électrode/isolant. L'expression de la densité de courant due à l'effet Schottky est donnée par :

$$J = A_s T^2 * exp\left(-\frac{\Phi_0 - \beta_S \sqrt{E_C}}{kT}\right) \qquad \text{E 4.1}$$

*Avec J la densité de courant (A.m^{-2}), A_S la constante de Richardson (*1.2*10^6 A.m^{-2}.K^{-2}), *k la constante de Boltzmann (1.38 10^{-23} J.K^{-1}), T la température (K), Φ_0 la barrière d'injection (J), E_C le champ électrique à la cathode (V.m^{-1}), la constante* $\beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}}$, *dont la valeur ne varie qu'avec la permittivité du matériau étudié. Pour le PRC, nous avons considéré une valeur de* β_S *de 4.10^{-24} C.m.*

Cependant, le champ électrique réel à la cathode E_C est déformé à cause de la présence de charges d'espace. Il est donc difficile de déterminer sa valeur. Nous proposons de quantifier l'état électrique au contact par un paramètre sans dimension γ, tel que E_C=γ*E, avec γ<1 pour la présence d'homocharges au contact et γ>1 pour la présence d'hétérocharges [CAS 11] (une diminution de la barrière énergétique impliquant une augmentation de l'injection de charges). Nous rappelons que les homocharges sont les charges de même signe que la polarité de l'électrode lors du conditionnement électrique (essentiellement des charges injectées au niveau des électrodes) et que les hétérocharges sont les charges de signe opposé à la polarité de l'électrode lors du conditionnement électrique (donnant lieu à un phénomène de polarisation majoritaire). La densité de courant J devient alors :

$$J = A_s T^2 * exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_S\sqrt{E\gamma}}{kT}\right) \qquad \text{E 4.2}$$

L'écriture du logarithme népérien de cette expression conduit à :

$$ln(J) = ln(A_s T^2) - \frac{\phi_0}{kT} + \frac{\beta_S\sqrt{\gamma}}{kT}\sqrt{E} \qquad \text{E 4.3}$$

Ceci est l'équation d'une droite ayant pour caractéristiques une ordonnée à l'origine de valeur $\ln(A_s T^2) - \frac{\phi_0}{kT}$ et une pente de valeur $\frac{\beta_S\sqrt{\gamma}}{kT}$. La pente est déterminée expérimentalement et la valeur de γ est déterminée à l'aide de l'expression suivante :

$$\gamma = \left(\frac{pente\ kT}{\beta_S}\right)^2 \qquad \text{E 4.4}$$

Si les courants mesurés sont principalement dus à une émission de type Schottky, la représentation de ln(*J*) en fonction de $\sqrt{E}$ est alors assimilable à une droite, d'après l'expression $ln(J) = ln(A_s T^2) - \frac{\phi_0}{kT} + \frac{\beta_S\sqrt{\gamma}}{kT}\sqrt{E}$.

L'existence de ce type de mécanisme est donc étudiée en représentant ln(J)=f(√E) en échelles linéaires (voir Figure 72). Deux domaines linéaires distincts sont observés selon le champ électrique appliqué. Le domaine 1 est observé pour les valeurs de champ les plus faibles (< 20 kV.mm^{-1} à 70°C, < 16 kV.mm^{-1} à 80°C et < 12 kV.mm^{-1} à 90°C). Le domaine 2 concerne les valeurs de champ les plus fortes. Le facteur γ est déterminé pour chaque domaine et chaque température à partir de l'équation **E.4.4**. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 5. L'injection de type Schottky pourrait être le mécanisme d'injection prédominant dans les deux domaines où la linéarité est observée, c'est-à-dire jusqu'à environ 60 kV.mm^{-1}. La présence de deux domaines distincts est un phénomène connu pour le PRC. Les études de Lin [LIN 14] ont par ailleurs montré que la nature de l'interface joue un rôle prépondérant dans l'établissement des phénomènes de charges majoritaires. En effet, des mécanismes de type Schottky et de courant limité par charges d'espace (ou SCLC – Space Charge Limited Current) ont été observés et peuvent varier selon l'électrode semi-conductrice utilisée. La taille et la distribution des particules de carbone présentes dans la couche semi-conductrice influencent en effet l'orientation cristalline du PRC au voisinage de l'électrode et influencent donc les propriétés d'injection de charges et de conduction.

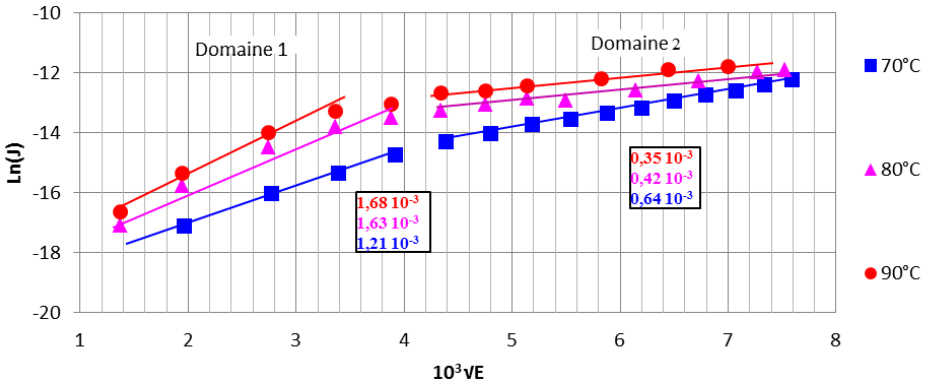


Figure 72 : Représentations ln(J)=f(√E) en échelles linéaires et pentes associées à chaque température

Le calcul du renforcement de champ à la cathode γ pour chaque pente permet de conforter la prédominance de l'injection de type Schottky lorsque γ>1. Ces résultats sont donnés dans le Tableau 5. Les valeurs de γ indiquent la présence d'hétérocharges dans le domaine 1, puis la présence d'homocharges dans le domaine 2 jusqu'à 60 kV.mm^{-1}. La prédominance d'un mécanisme d'injection de type Schottky rejoint les conclusions de Toureille [TOU 74] sur l'étude des phénomènes d'injection dans le polyéthylène. Pour lui, l'injection de type Schottky est prédominante à

40°C entre 3 kV.mm^{-1} et 300 kV.mm^{-1}. Il montre que le niveau d'énergie lié à l'injection (Φ_0) varie avec la nature de l'électrode (1,12 eV avec l'or et 1,10 eV avec l'argent). Les niveaux d'énergie que nous avons calculés, avec des électrodes semi-conductrices, sont apparus plus élevés (Φ_0 compris entre 1,2 et 1,4 eV). Cela semble logique puisque, pour des matériaux conducteurs (métaux par exemple), le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est par définition plus faible, ce qui permet de faciliter le transport des électrons. La présence d'hétérocharges au voisinage du contact tend à augmenter de façon significative le champ électrique au contact ($\gamma > 1$) dans le domaine 1. Ce renforcement de champ tend à abaisser la barrière énergétique et ainsi faciliter l'injection de charges. Le changement de comportement observé dans les caractéristiques I(V) peut être expliqué par la présence de ce mécanisme d'injection associé à un ou plusieurs mécanismes de conduction ainsi que leur mise en concurrence.

	Domaine 1				
T °C	Pente Schottky	Ordonnée	R²	Φ_0 (eV)	γ
70	0.00121	-19.47	0.99	1.34	2.06
80	0.00163	-19.13	0.98	1.37	3.94
90	0.00168	-18.78	0.98	1.40	4.43

	Domaine 2				
T °C	Pente Schottky	Ordonnée	R²	Φ_0 (eV)	γ
70	0.000636	-17.09	0.99	1.27	0.57
80	0.000425	-14.07	0.98	1.21	0.27
90	0.000353	-13.26	0.99	1.22	0.20

Tableau 5 : Valeurs du paramètre de renforcement de champ γ dans les domaines linéaires de Schottky

4.3.2.2. Recherche du mécanisme de conduction prédominant

4.3.2.2.1. Conduction de type Poole-Frenkel

L'injection de type Schottky, relative à l'injection de charges au contact électrode-isolant, peut parfois être associée à un phénomène de conduction en volume de type Poole-Frenkel. Lorsque la conduction Poole-Frenkel s'avère prédominante, l'égalité suivante est vérifiée :

$$\beta_{PF} = 2\beta_S \text{ [NOT 00]} \qquad \textbf{E 4.5}$$

La valeur du facteur de Poole-Frenkel β_{PF} peut être déterminée à partir des pentes et de l'expression linéarisée du courant puisque la loi de conduction de Poole-Frenkel est donnée par :

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{n_c}{n_T}E\,exp\left(\frac{-\Phi+0.891\beta_{PF}\sqrt{E}}{kT}\right) \qquad \textbf{E 4.6}$$

Avec Φ la profondeur (J) du niveau donneur n_T, n_c la densité d'état dans la bande de conduction, J la densité de courant (A.m^2), ε la permittivité relative, μ la mobilité les porteurs de charge, E le champ électrique (V.m^{-1}), k la constante de Boltzmann (1.38 10^{-23} J.K^{-1}) et T la température (K).

Cette expression peut donc être réécrite avec le logarithme népérien :

$$ln\left(\frac{J}{E}\right) = ln\left(\frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{n_c}{n_T}\right) - \frac{\Phi}{kT} + \frac{0.891\beta_{PF}}{kT}\sqrt{E} \qquad \textbf{E 4.7}$$

L'existence d'un mécanisme de conduction de type Poole-Frenkel est recherchée en traçant ln(J/E)=f(√E) en échelles linéaires sur la Figure 73. Cette représentation devrait alors conduire à une droite ayant pour paramètres une ordonnée à l'origine $\ln\left(\frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{n_c}{n_T}\right) - \frac{\Phi}{kT}$ et un coefficient directeur $\frac{0.891\beta_{PF}}{kT}$. Il est alors possible de comparer les valeurs de β_{PF} et de β_S, afin de déterminer si l'égalité **E 4.5** est vérifiée. Dans tous les cas étudiés, le rapport β_{PF}/β_S est différent de 2 (voir Tableau 6). Le mécanisme de conduction de type Poole-Frenkel n'est donc clairement pas mis en évidence pour le matériau étudié.

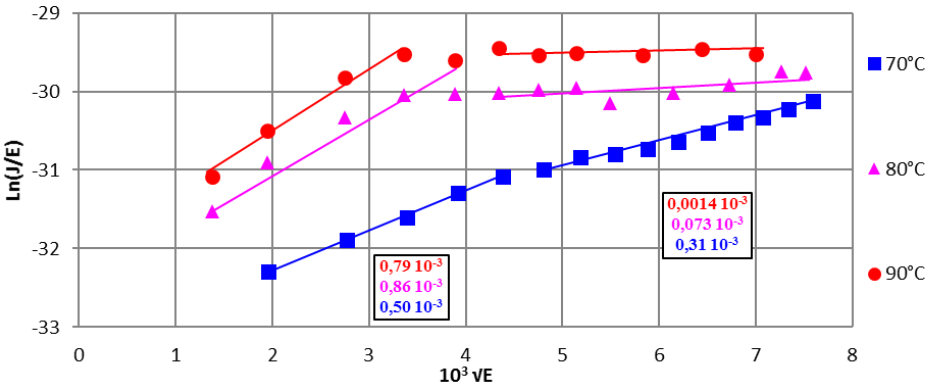


Figure 73 : Représentations ln(J/E)=f(√E) en échelles linéaires et pentes associées à chaque température

	Domaine 1				
T (°C)	Pente Poole-Frenkel	Ordonnée	R²	β_{PF}	Rapport β_{PF}/β_S
70	5.02E-04	-33.286	0.99	2.67E-24	0.67
80	7.4E-04	-32.443	0.97	4.04E-24	1.01
90	7.89E-04	-32.092	0.98	4.44E-24	1.11

	Domaine 2				
T (°C)	Pente Poole-Frenkel	Ordonnée	R²	β_{PF}	Rapport β_{PF}/β_S
70	3.07E-04	-32.492	0.99	1.6E-24	0.41
80	7.3E-05	-30.37	0.53	4.0E-25	0.10
90	1.44E-05	-29.954	0.10	8.1E-26	0.02

Tableau 6 : Constantes de Poole-Frenkel et comparaison avec les constantes de Schottky

4.3.2.2.2. Conduction de type « ohmique »

Ce mécanisme de conduction peut généralement être observé dans les isolants pour des faibles valeurs de champ électrique (≤ 1 kV.mm^{-1}). Son expression est donnée par :

$$J = nq\mu E \qquad \textbf{E 4.8}$$

Avec J la densité de courant (A.m^{-2}), n la densité de porteurs de charge (m^{-3}), q la charge de l'électron (1,6 10^{-19} C), la mobilité des porteurs de charge et E le champ électrique appliqué (V.m^{-1}).

La recherche de ce type de mécanisme est donc réalisée en représentant J=f(E). Compte tenu de l'amplitude importante des résultats, les données sont représentées en échelles logarithmiques. La première observation qui peut être faite à partir de la Figure 74 est l'absence de segments de pente unitaire, représentatif d'un phénomène prédominant de conduction de type « ohmique ». En réalité, à la valeur minimale du champ appliqué dans cette étude (2 kV.mm^{-1}), et pour les 3 températures étudiées, il est fort probable que la conduction de type « ohmique » ne soit déjà plus le mécanisme prépondérant. Par ailleurs, une pente d'ordre proche de 2 semble plutôt être observée, ce qui laisserait plutôt imaginer une conduction gouvernée par un autre type de mécanisme : le régime de conduction limité par charges d'espace (Space Charge Limited Current – SCLC). C'est ce que nous allons tenter de vérifier dans la partie suivante.

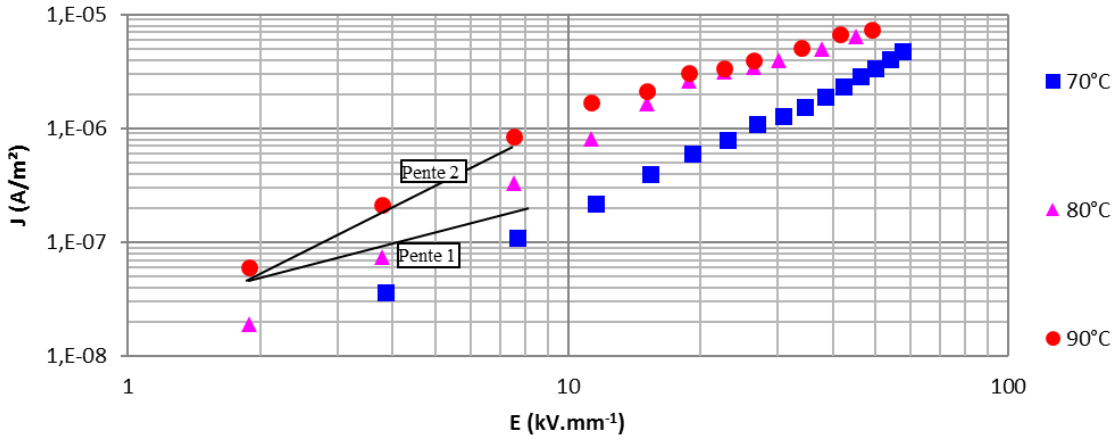


Figure 74 : Représentations J=f(E) en échelle logarithmique

4.3.2.2.3. Conduction limitée par charges d'espace (ou Space Charge Limited Current – SCLC)

La loi décrivant le mécanisme de conduction de type SCLC est fonction de E^2/d ou bien V^2/d^3, comme le montre l'expression de la densité de courant limité par charges d'espace pour un niveau de piège (**E 4.9**).

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{V^2}{d^3} \qquad \textbf{E 4.9}$$

Avec, J la densité de courant (A.m^2), ε la permittivité relative, μ la mobilité les porteurs de charge, V la tension (V) et d l'épaisseur (m).

Les résultats de caractéristiques I(V) sont représentés selon $J=f(V^2/d^3)$ en échelles logarithmiques sur la Figure 75, afin d'étudier l'existence et la prédominance de ce type de mécanisme.

Pour chaque température étudiée, la pente observée est sensiblement proche de 1 sur la majeure partie de la gamme de tensions appliquées. Le régime SCLC semble donc être le régime de conduction en volume prédominant pour le matériau étudié. Les travaux de Suh [SUH 94] sur le polyéthylène mènent à la même conclusion de 1 à 60 kV.mm^{-1}.

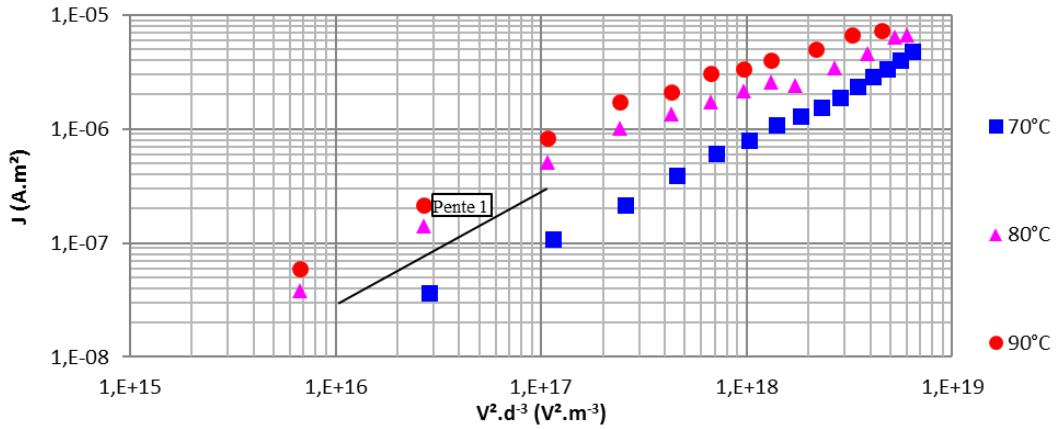


Figure 75 : Représentations J=f(V²/d³) en échelles logarithmiques

Dans l'expression **E 4.9**, la mobilité (représentant le coefficient de proportionnalité entre le champ appliqué et la vitesse de déplacement des charges dans l'isolant) ne dépend pas du champ électrique appliqué. En présence d'un régime de conduction majoritairement de type SCLC, la mobilité devrait donc être constante. Cette hypothèse est étudiée dans la Figure 76.

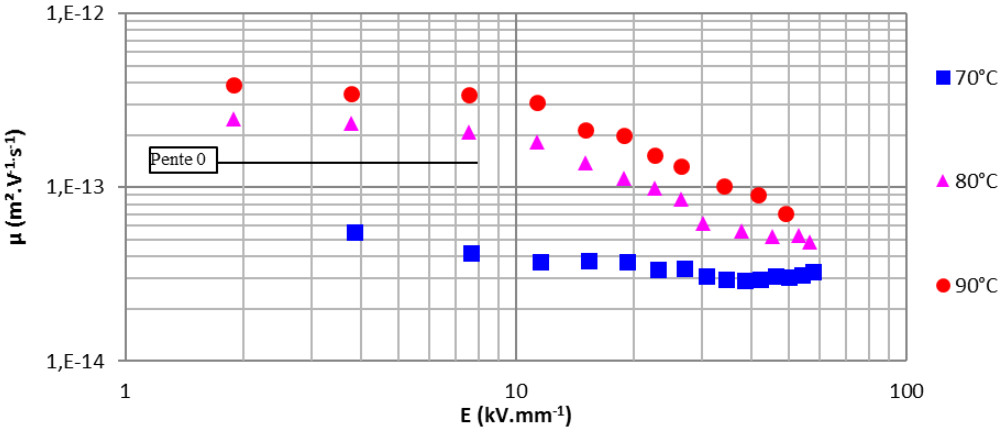


Figure 76 : Représentation des valeurs de mobilité de charges en fonction de la température et du champ électrique appliqué dans le cas du régime de conduction SCLC

Pour le matériau de notre étude, la mobilité présente une variation peu significative jusqu'à environ 20 kV.mm^{-1} à 80 et 90°C et peut être considérée comme quasi-constante sur toute la gamme de champ appliqué à 70°C.

Il semble donc confirmé que le régime SCLC peut être considéré comme le régime de conduction prédominant jusqu'à environ 20 kV.mm^{-1}, pour 80 et 90°C, alors qu'il semble l'être sur toute la gamme de champ, jusqu'à environ 60 kV.mm^{-1}, à 70°C. Pour 80 et 90°C, au -delà de 20 kV.mm^{-1}, il semble donc évident que la conduction est contrôlée par la combinaison de plusieurs mécanismes ; cette combinaison de mécanismes de conduction étant fréquente dans de nombreux isolants sous fort champ électrique [SUH 94].

4.3.3. Conclusion

En gardant à l'esprit que les mécanismes d'injection de charges et de conduction en volume sont fortement impactés par la nature de l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant, l'analyse des données relatives aux caractéristiques courant-tension I(V), réalisées à 70, 80 et 90°C jusqu'à des valeurs de champ électrique proches de 60 kV.mm^{-1} permet d'avancer, pour nos échantillons, que :

- La valeur du courant de conduction augmente sensiblement avec la température ;
- L'augmentation de la température favorise l'injection de charges ;
- La charge dominante est différente selon le champ électrique et la température (avec notamment la présence d'hétérocharges lorsque $\gamma>1$) ;
- Quelles que soient les valeurs de température (70, 80 et 90°C) et jusqu'à environ des valeurs de champ de 20 kV.mm^{-1}, le phénomène d'injection de charges dominant aux interfaces (contacts) semble être de type Schottky et le mécanisme de conduction prédominant semble être celui limité par les charges d'espace (régime SCLC) ;
- Au-delà de 20 kV.mm^{-1}, même si l'injection de type Schottky semble être prédominante, la conduction semble être la conséquence d'une combinaison de mécanismes ; l'étude n'a toutefois pas permis de mettre en avant le type de mécanisme dominant aux interfaces ou en volume.

La technique de mesure utilisée ici pour déterminer les régimes d'injection et de conduction dominants est aussi utilisée pour suivre un marqueur potentiel de vieillissement : la résistivité électrique volumique, définie dans la partie 1.4.4.1. Les conditions de mesure appliquées dans l'étude d'échantillons à l'état initial correspondent à certaines mesures réalisées durant l'essai de vieillissement dont les résultats sont exposés dans le chapitre suivant. Il est donc possible de déduire des mesures exposées dans ce chapitre les valeurs de résistivité volumique apparente à l'état initial (voir Tableau 7), pour un champ électrique appliqué. Ces valeurs constituent ainsi une référence pour le suivi de ce paramètre lors de l'étude de vieillissement.

	70°C	80°C	90°C
Résistivité (Ω.m)	3.17 10^{13}	4.93 10^{13}	2.81 10^{13}

Tableau 7 : Valeurs de résistivité volumique apparente à faible champ (2 kV.mm^{-1}), après 3 heures à 70, 80 et 90°C

4.4. Permittivité et facteur de pertes diélectriques

4.4.1. Objectifs et protocole expérimental

La spectroscopie diélectrique permet de déterminer la permittivité et le facteur de pertes d'un diélectrique en fonction de la fréquence et, dans certains cas, en fonction de la tension appliquée. On met ainsi en évidence la partie réelle ε', de la permittivité relative du matériau analysé, sa partie imaginaire ε'', et éventuellement sa conductivité σ. Les spectres diélectriques mesurés traduisent généralement l'existence, en raison de la structure chimique et morphologique du matériau, de plusieurs « relaxations », correspondant à différents mécanismes de polarisation. Cette méthode, couplée à d'autres techniques, fournit un apport important à la caractérisation des matériaux et à l'évaluation de leur comportement dans le temps lorsqu'ils sont soumis à différentes contraintes telles que la température, le champ électrique et l'humidité. L'objectif de ces mesures sur le matériau à l'état initial est de déterminer ces mécanismes. Ces résultats à l'état initial serviront ensuite de référence lors de l'étude du vieillissement. Les spectres diélectriques ont été mesurés à 25, 70, 80 et 90°C dans une gamme de fréquences comprises entre 10^{-1} Hz et 10^5 Hz, sous une tension alternative de 2 V. Les mesures sont réalisées sur deux échantillons afin de considérer la reproductibilité des résultats. Les spectres ont d'abord été mesurés à 25°C, puis jusqu'à 90°C.

4.4.2. Résultats et discussion

Les spectres diélectriques sont représentés dans la Figure 77 et la Figure 78, avec respectivement l'évolution du facteur de pertes et de la capacité électrique en fonction de la fréquence à 25, 70, 80 et 90°C. Il est à noter que les bords de la partie active de l'échantillon (zone de courbure, profil type Rogowski) engendrent une contribution à la mesure qui ne permet pas de donner précisément les valeurs de la partie réelle de la permittivité relative. Il a donc été décidé de baser les interprétations sur la capacité électrique. En effet, lorsqu'il n'y a pas de modification de l'état physique de l'isolant, la capacité ne varie pas avec la fréquence. En présence de phénomènes physiques tels qu'une polarisation ou un mouvement de chaines, l'état physique et électrique du matériau évolue, ce qui peut provoquer une variation de la capacité électrique, puisque la charge électrique qui peut potentiellement être stockée ou restituée évolue.

L'examen des spectres révèle une forte dépendance des valeurs de facteur de pertes (tan δ) en fonction de la fréquence. Afin d'analyser ces phénomènes, nous avons décidé de dissocier les interprétations par plage de fréquences. Il est à noter que dans la gamme de fréquences comprises entre 50 Hz et 500 Hz, quelle que soit la température, les valeurs du facteur de pertes sont particulièrement faibles. Ces valeurs qui ne dépassent pas 4.10^{-4} sont en limite de sensibilité du spectromètre diélectrique, d'où l'aspect bruité de certaines parties des spectres. En dessous et au-dessus de ces fréquences, le facteur de pertes évolue sensiblement pour atteindre des valeurs comprises entre 10^{-1} et 10^{-2}.

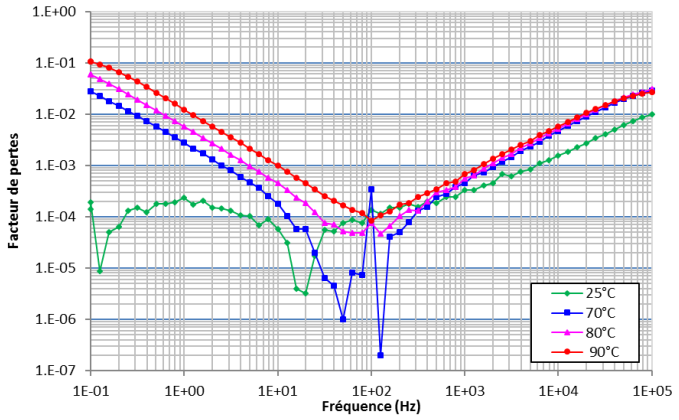


Figure 77 : Facteur de pertes du matériau en fonction de la fréquence à 25, 70, 80 et 90°C

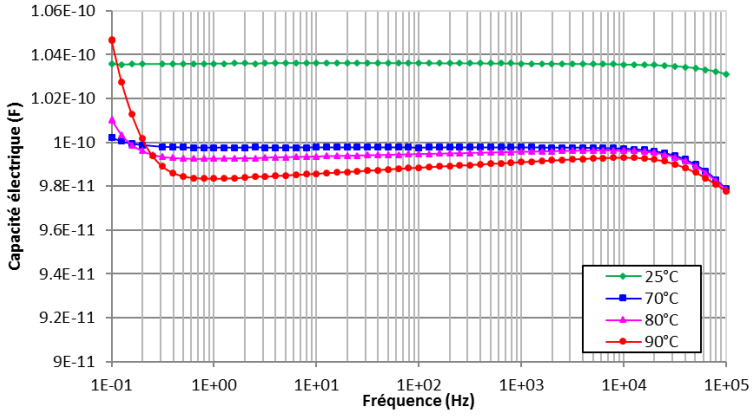


Figure 78 : Capacité électrique de l'échantillon en fonction de la fréquence à 25, 70, 80 et 90°C

Pour des fréquences inférieures à environ 10^3 Hz, la valeur du facteur de pertes augmente sensiblement avec la température. Une image plus claire des variations de tanδ avec la température est mise en évidence par les représentations graphiques de la Figure 79. Il ressort une augmentation du facteur de pertes particulièrement

marquée en basse fréquence (10^{-1} Hz), d'environ trois décades entre 25 et 90°C. La représentation à 25°C n'est pas réellement significative, car les valeurs obtenues sont en limite de sensibilité. Il apparaît également qu'à plus hautes fréquences (> 10^{3} Hz), l'influence de la température diminue. Ainsi, à 10^{5} Hz, le facteur de pertes atteint 3.10^{-2} à 70, 80 et 90°C.

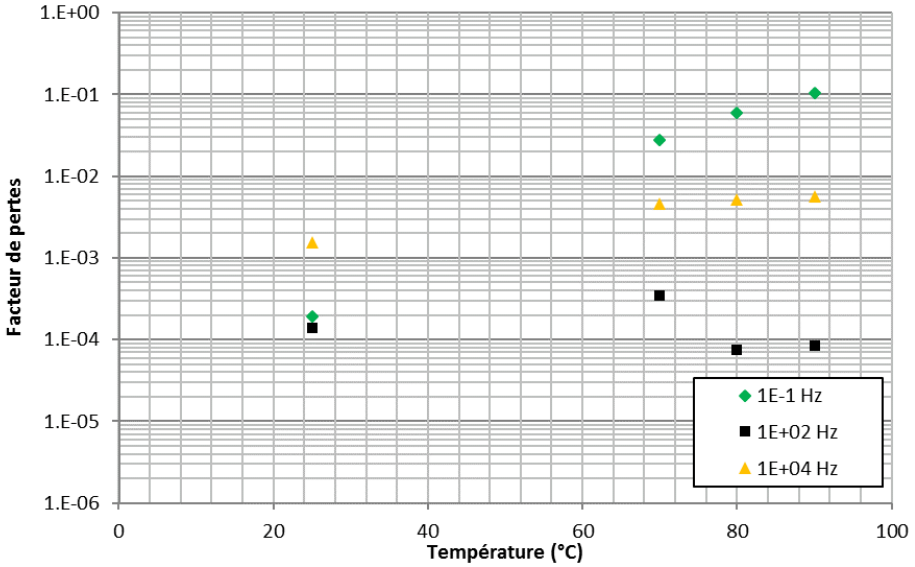


Figure 79 : Variation du facteur de pertes du matériau avec la température, à 10^{-1}, 10^{2} et 10^{4} Hz

Il est à noter que les travaux publiés par Liu [LIU 09] montrent que les facteurs de pertes obtenus directement sur isolation PRC présentaient des allures et des valeurs très similaires. Cela est observable sur la Figure 80.

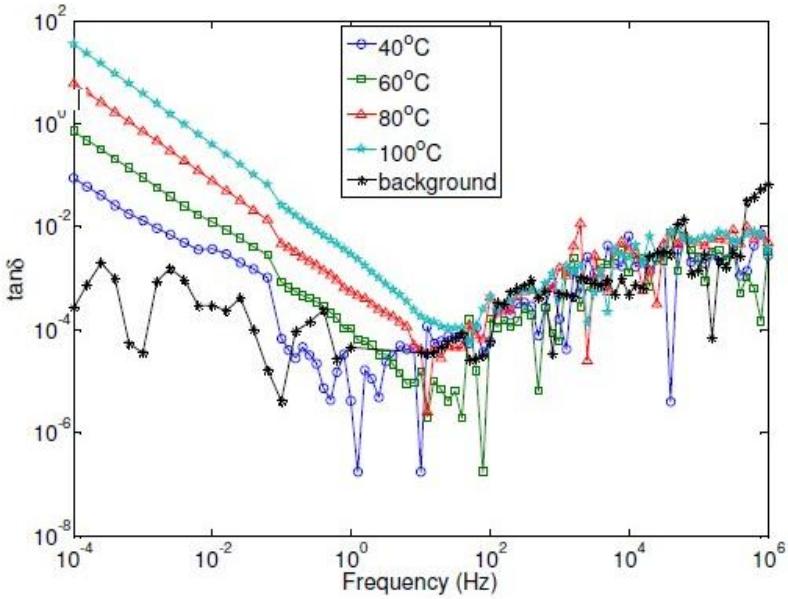


Figure 80 : Tanδ déterminés sur câbles à différentes températures, entre 10^{-4} Hz et 10^{6} Hz [LIU 09]

Par ailleurs, des travaux sur le PRC sous forme de mini-câbles, comportant des électrodes semi-conductrices de part et d'autre de l'isolant, à l'image des câbles utilisés pour le transport d'énergie HVDC ont été réalisés [FOT 11]. L'étude réalisée par Fothergill, dont l'évolution du facteur de pertes en fonction de la fréquence est similaire aux résultats obtenus dans notre étude (Figure 77), s'appuie sur un modèle équivalent RC parallèle qui permet d'expliquer cette forme (Figure 81).

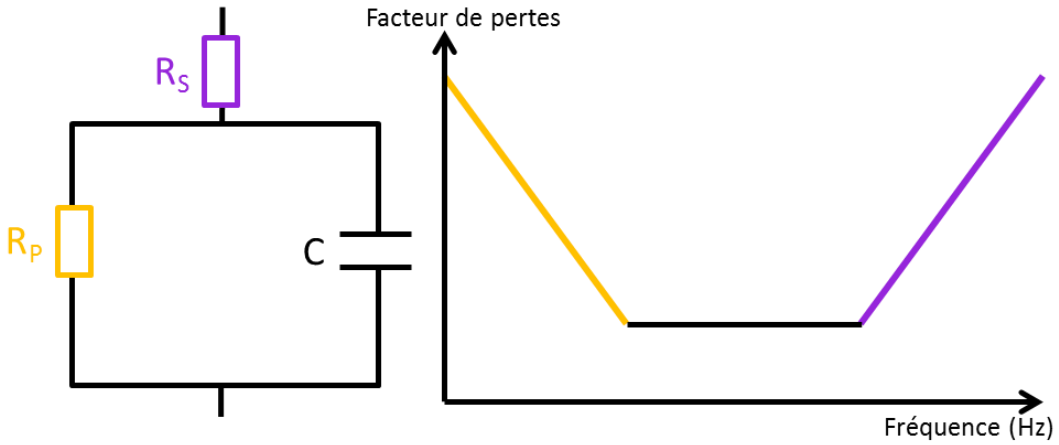


Figure 81 : Modélisation RC du système électrode semi-conductrice/isolant/électrode semi-conductrice et allure du facteur de pertes en fonction de la fréquence [FOT 11] – Echelles logarithmiques

La contribution principale au facteur de pertes à haute fréquence peut être allouée à une résistance série R_S dont l'existence résulte de la présence d'électrodes semi-conductrices. A moyenne fréquence, le facteur de pertes atteint un minimum dont les pertes sont dues à des phénomènes de polarisation diélectrique. Le facteur de pertes augmente ensuite à faible fréquence en raison de la résistance parallèle de l'isolant (R_P). Les mesures de capacité électrique montrent un écart entre la mesure réalisée à 25°C (Figure 78 et Figure 82) et les autres températures. En effet, la valeur de la capacité à 25°C est quasi-constante pour des fréquences comprises entre 10^{-1} et 10^4 Hz, alors qu'une diminution peut être observée en fonction de l'augmentation de la température aux fréquences de 10^2 et 10^4 Hz (jusqu'à 5% de sa valeur initiale à 25°C). Il est à noter que des études complémentaires ont montré qu'à 70°C la capacité peut diminuer par un effet de dégazage de l'échantillon. En effet, une diminution des teneurs en sous-produits de réticulation a été observée par HPLC avant et après dégazage [BOR 16]. Puisque les mesures de spectroscopie diélectrique présentées dans ce travail ont été effectuées dans un premier temps à 25°C, puis aux températures plus élevées, cette variation de capacité peut être logiquement attribuée à cet effet de dégazage supplémentaire.

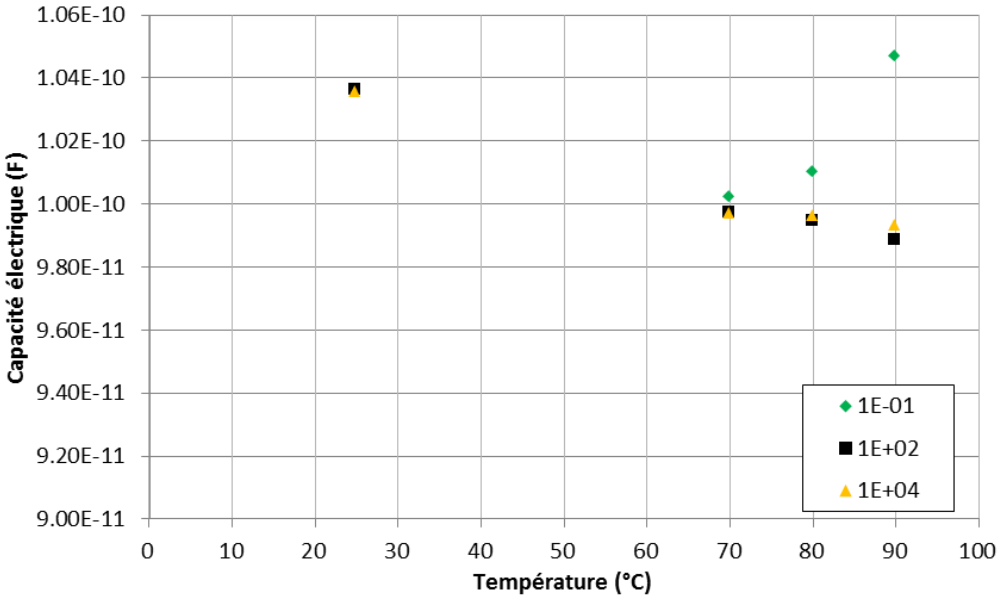


Figure 82 : Variation de la capacité électrique du matériau à 10^{-1}, 10^2 et 10^4 Hz avec la température

Les observations réalisées, notamment sur le facteur de pertes, nous permettent de déterminer les interactions possibles dans l'isolant. Nous nous appuyons sur les travaux de Liu [LIU 09]. Cette connaissance permet d'assigner les résultats qui ont été obtenus dans notre étude aux propriétés microscopiques du PRC :

- Comportement à hautes fréquences : la fréquence d'étude (limitée à 10^5 Hz) n'est pas assez importante pour atteindre la mise en mouvement des électrons ou protons. Il n'y a donc pas de mécanisme de pertes dû au polyéthylène. Liu décrit cependant le même phénomène de pertes et l'attribue à la contribution de la couche semi-conductrice à l'interface de l'isolant ;
- Comportement à moyennes fréquences : le PRC ne possède aucune liaison chimique polaire. Le matériau utilisé comporte des sous-produits de réticulation et additifs en faible quantité comportant des liaisons carbone-oxygène ou oxygène-hydrogène pouvant être à l'origine de pertes ;
- Comportement à basses fréquences : l'analyse permet d'identifier les phénomènes dans le matériau.
    - Conduction DC : ce mécanisme, révélé par une pente -1 du facteur de pertes à faible fréquence, est vraisemblablement observé à 70, 80 et 90°C. Ce phénomène de pertes augmente avec la température dans notre étude, ainsi que dans les travaux de Medjoub [MED 08] ;
    - Quasi conduction DC : compte tenu de la faible évolution de la capacité (donc de la permittivité relative) et du facteur de pertes, ce mécanisme est observable à 25°C.

4.4.3. Conclusion

Le matériau isolant étudié n'est intrinsèquement responsable d'aucune perte observable à moyenne fréquence (valeurs de pertes mesurées extrêmement faibles de l'ordre de 10^{-4}, quelle que soit la température d'utilisation jusqu'à 90°C - le mouvement de chaines latérales du PRC peut néanmoins être visible). Ceci est lié à sa nature apolaire ainsi qu'aux progrès dans la synthèse du PRC, notamment aux efforts pour limiter la présence d'impuretés lors de la production et à la maitrise de la réticulation pour produire un minimum de sous-produits.

A basse fréquence, il semble que les mécanismes de pertes soient principalement liés à la conduction DC (pour 70°C, 80°C et 90°C) et la quasi-conduction DC à 25°C. Il est possible que cette différence soit due à une mobilité des charges réduite ou à la sensibilité de la mesure à 25°C. Pour aller plus loin, et afin de considérer la nature hétérogène du matériau, il faudrait prendre en compte la cristallinité du polymère. Pour les polymères semi cristallins, il a été montré que des pics de relaxation sont dus aux parties amorphes et cristallines [DUB 98]. La température de ces relaxations et le facteur de pertes correspondant dépendent de la morphologie du polymère.

4.5. Rigidité diélectrique sous champ électrique continu

4.5.1. Objectifs et protocole expérimental

Les objectifs de cette partie de l'étude concernent la détermination du champ électrique continu maximal supportable par le matériau à température ambiante. Pour cela, 12 échantillons de 0,5 mm d'isolant ont été soumis au test de claquage et une analyse statistique des données en utilisant la loi de Weibull a permis de déterminer la valeur de la rigidité diélectrique (champ électrique de claquage) et le facteur de forme correspondant. Pour rappel, le facteur de forme est caractéristique de la dispersion des valeurs de tensions de claquage obtenues sur plusieurs échantillons ; plus ce facteur est faible et plus la dispersion est importante. Une autre analyse a également été menée en considérant la valeur moyenne du champ de claquage obtenue sur les différents échantillons.

Le protocole lié à cette mesure de la rigidité diélectrique consiste à soumettre l'échantillon à une rampe de tension continue, fixée dans notre cas à 5 $kV.s^{-1}$.

La tension est donc appliquée à l'échantillon jusqu'au claquage de ce dernier. En connaissant l'épaisseur de la partie isolante dans la partie utile de l'échantillon, on en déduit la valeur du champ électrique de claquage. La tension est appliquée à l'échantillon jusqu'au claquage de l'échantillon ou, à défaut, la tension maximale de l'alimentation haute tension (200 kV DC). La dernière valeur de tension supportée par l'échantillon avant le claquage est enregistrée, afin de déterminer la valeur du champ électrique de claquage. Nous rappelons que le profil de l'échantillon type Rogowski permet de s'affranchir des effets de bords qui pourraient venir renforcer le champ localement, comme précisé dans la présentation de l'échantillon (voir 4.2).

4.5.2. Résultats et discussion

Après les tests de claquage, la localisation de la rupture diélectrique a été étudiée afin d'écarter de l'étude les échantillons pour lesquels le claquage est apparu en dehors de la zone utile de l'échantillon, soit au-delà d'un rayon de 25 mm depuis le centre de l'échantillon (exemple : claquage observé dans la zone de courbure Rogowski). Les résultats ont ensuite été traités par la statistique de Weibull pour déterminer le champ électrique de claquage E_c du PRC. Pour les échantillons effectivement détruits lors de cet essai, la plus grande valeur de champ électrique tenue avant claquage est utilisée pour alimenter l'étude. En revanche, certains échantillons n'ont pas présenté de claquage au cours de cet essai. Il a donc été avancé trois cas de figure statistiques afin d'intégrer ces échantillons dans cette étude :

- Cas n°1 : Les résultats sont considérés de façon brute, sans autre forme de traitement. D'un point de vue plus explicite, les échantillons sont comptabilisés dans la loi de Weibull, mais la valeur du champ de claquage n'est pas renseignée. Cette approche statistique qui consiste à considérer tous les échantillons est particulièrement adaptée si, en réalité, la valeur du champ de claquage réel qui n'a pu être atteint est finalement supérieure au champ électrique maximal qu'il est possible d'appliquer avec le matériel mis à disposition (soit 400 $kV.mm^{-1}$).
- Cas n°2 : On considère que les échantillons qui n'ont pas présenté de claquage ont, d'un point de vue purement statistique, claqué à 400 $kV.mm^{-1}$. Cette approche repose sur l'hypothèse que le champ électrique de claquage pourrait être en réalité très proche du champ électrique maximal appliqué.
- Cas n°3 : Les échantillons non claqués sont écartés de l'étude statistique. Cela revient à admettre que les champs de claquage réels de ces échantillons sont trop différents de ceux qu'il a été possible de mesurer. Par conséquent, les échantillons non claqués ne peuvent être comptabilisés dans l'étude.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 8 et la Figure 83. Pour les cas n°2 et 3, en plus d'un traitement statistique par la loi de Weibull, et dans un souci de comparaison, une analyse a été réalisée en considérant, à la fois la valeur moyenne des champs de claquage obtenus sur les différents échantillons mais également l'écart type entre ces différentes valeurs (représentative de la dispersion).

Il est à noter que, pour le cas n°1, la moyenne et l'écart type ne peuvent être déterminés. Ces résultats révèlent une dispersion relativement importante (facteur de forme ≈ 17 et écart type ≈ 27 $kV.mm^{-1}$). Parmi les trois cas énoncés, il n'y a pas réellement de cas pour lequel la dispersion est la plus faible. A ce stade, il est donc délicat de considérer un cas plutôt qu'un autre. Quel que soit le cas considéré, les valeurs de rigidité diélectrique sont relativement proches et

ces valeurs sont légèrement plus élevées en utilisant la statistique de Weibull (entre 366 et 375 kV.mm^{-1}) plutôt que la valeur moyenne sur les échantillons claqués (354 et 362 kV.mm^{-1}).

Statistique de Weibull						Moyenne et écart type			
Cas 1		Cas 2		Cas 3		Cas 2		Cas 3	
E_c (kV.mm^{-1})	Facteur de forme	E_c (kV.mm^{-1})	Facteur de forme	E_c (kV.mm^{-1})	Facteur de forme	Moyenne (kV.mm^{-1})	Ecart type (kV.mm^{-1})	Moyenne (kV.mm^{-1})	Ecart type (kV.mm^{-1})
375	15	373	17	366	17	358	28	354	26

Tableau 8 : Valeurs de rigidité diélectrique et dispersions obtenues par la statistique de Weibull et les moyennes

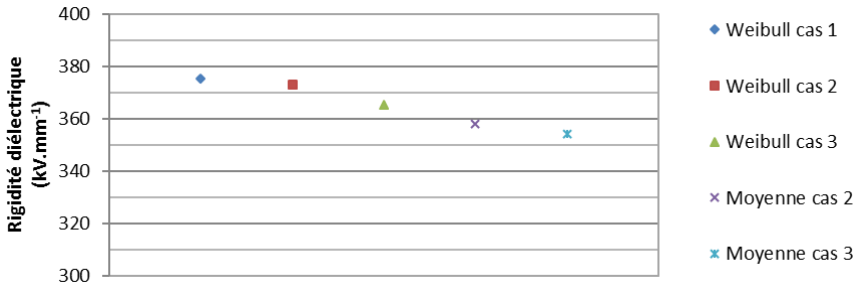


Figure 83 : Rigidité diélectrique obtenue par la statistique de Weibull et moyennes des valeurs de champ de claquage

Afin de statuer et de considérer une valeur de rigidité diélectrique, qui pourra être comparée ensuite à celle déterminée après des durées importantes de mise sous contraintes électrothermiques (objet notamment du Chapitre 5), il est nécessaire de considérer une loi statistique pour la suite de cette étude. Il ne ressort pas des trois cas étudiés une hypothèse pour laquelle la dispersion est significativement meilleure. Par conséquent, notre choix se porte sur la statistique qui nous apparait la plus réaliste : considérer d'une part l'ensemble des échantillons pour l'étude et d'autre part considérer que le champ de claquage n'est pas connu. Cela correspond au cas n°1. Nous considérerons donc une valeur de champ de claquage de 375 kV.mm^{-1}.

4.6. Charges d'espace et champs électriques résiduels

4.6.1. Objectifs et Protocole expérimental

Afin d'estimer les facultés du matériau à accumuler et/ou écouler les charges d'espace et de déterminer les valeurs de champs électriques résiduels susceptibles d'apparaître dans le matériau sous contraintes électriques continues, une étude a été réalisée en soumettant le matériau pendant 3 heures (temps courts) à plusieurs contraintes électrothermiques. Les valeurs de champ appliqué ont été de 2, 20, 30, 40 et 60 kV.mm^{-1} (les valeurs de 30 et 60 kV.mm^{-1} étant celles choisies pour l'étude sous contraintes longue durée qui sera présentée au Chapitre 5). Les tests ont été réalisés à différentes températures : 70, 80 et 90°C. Après l'application des contraintes, les mesures de charges d'espace et de champ électrique résiduels ont été réalisées à l'aide de la méthode de l'onde thermique (MOT) qui permet d'obtenir les distributions spatiales de charges d'espace et de champ électrique interne.

De façon pratique, l'échantillon analysé (type Rogowski) est placé entre un diffuseur thermique et une électrode de mesure reliée à un amplificateur de courant. L'échantillon est maintenu sur le diffuseur avec un couple de serrage de 1,3 N.m, identique pour toutes les mesures. Le diffuseur thermique permet d'appliquer un échelon de température (usuellement de -30°C) sur la face plane de l'échantillon (dessous de l'échantillon - voir Figure 68). Une onde

thermique diffuse dans l'épaisseur de l'isolant et, si des charges sont présentes dans l'isolant, un courant électrique dû au rééquilibrage des charges d'influence aux électrodes apparait alors dans le circuit extérieur reliant les électrodes. L'analyse de ce courant permet de remonter au champ électrique interne ainsi qu'à la densité de charges d'espace.

Pour chacune des trois températures de conditionnement électrique, deux échantillons ont été placés sous contraintes afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Cependant, la reproductibilité des résultats ayant été vérifiée pour chaque conditionnement électrique, nous ne présenterons dans la suite que les résultats obtenus sur un seul échantillon par température.

Pour chaque échantillon et pour une température de conditionnement électrique donnée, le protocole appliqué a été le suivant :

- Mesure MOT à l'état initial ;
- Mise sous contrainte pendant 3 heures sous 2 kV.mm^{-1}, suivie d'une mesure MOT ;
- Mise sous contrainte pendant 3 heures sous 20 kV.mm^{-1}, suivie d'une mesure MOT ;
- Mise sous contrainte pendant 3 heures sous 30 kV.mm^{-1}, suivie d'une mesure MOT ;
- Mise sous contrainte pendant 3 heures sous 40 kV.mm^{-1}, suivie d'une mesure MOT ;
- Mise sous contrainte pendant 3 heures sous 60 kV.mm^{-1}, suivie d'une mesure MOT.

Il est à noter qu'après chaque conditionnement électrique les échantillons ont été placés en court-circuit durant 30 minutes afin de stabiliser l'état électrique interne du matériau avant de réaliser la mesure MOT. Compte tenu du nombre d'échantillons à disposition, l'impact de l'historique en champ électrique des échantillons a été négligé.

4.6.2. Résultats et discussion

La Figure 84 présente les signaux de courants (appelés signaux MOT) obtenus sur un échantillon après des conditionnements successifs sous 2, 20, 30, 40 et 60 kV.mm^{-1} à 70°C pendant 3 heures.

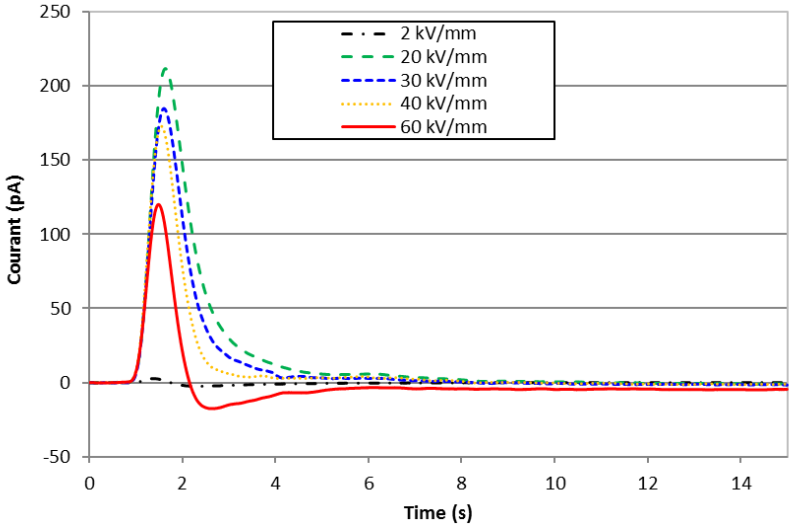


Figure 84 : Exemple de signaux MOT après conditionnement électrique à 70°C

Une première analyse des signaux « bruts » permet de noter que :

- Pour 2 kV.mm^{-1}, le niveau mesuré est extrêmement faible, signifiant que très peu de charges se trouvent piégées dans le matériau pour cette valeur de champ appliqué ;

- Les signaux évoluent sensiblement en fonction du champ appliqué et présentent parfois une inversion de signe du courant (exemple du signal mesuré après un champ appliqué de 60 kV.mm^{-1}) ;
- Quand le champ appliqué augmente, une augmentation significative du signal mesuré est tout d'abord observée (notamment pour 20 kV.mm^{-1}), caractéristique d'un bilan net de charges d'espace accumulées qui augmente, puis nous observons une diminution du niveau de signal lorsque le champ continue à augmenter jusqu'à 60 kV.mm^{-1}. Cette diminution conduit notamment à une inversion de signe du courant pendant la mesure réalisée après 60 kV.mm^{-1}. Cette diminution du signal ne signifie pas pour autant que la charge accumulée diminue, mais peut être associée à un changement de nature des charges dominantes dans l'échantillon.

En ne considérant que l'analyse des signaux MOT, il n'est pas possible de statuer sur la nature des charges présentes dans le matériau. Toutefois, dans une première approche, une analyse de l'évolution des signaux est possible en considérant l'évolution des maxima et minima des courants mesurés, comme le montre la Figure 85 correspondant aux données de la Figure 84.

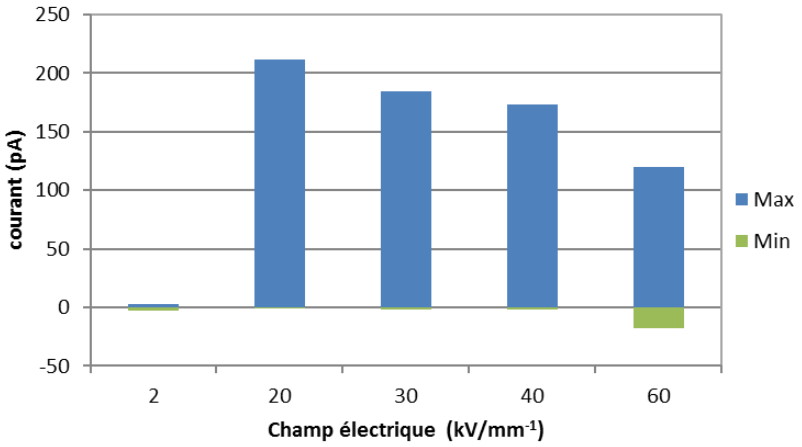


Figure 85 : Minimum et maximum de courant MOT mesurés après conditionnement électrique à 70°C

Les diagrammes de la Figure 86 représentent l'ensemble des résultats bruts obtenus pour les trois températures de conditionnement et les cinq valeurs de champ électrique appliqué. Il peut être noté que, pour chaque température et à partir de 20 kV.mm^{-1}, les courants mesurés ont tendance à diminuer puis s'inverser progressivement lorsque la température et le champ augmentent. Les baisses de niveau et inversions observées lorsque la température et le champ appliqué augmentent semblent indiquer un changement progressif du type de charges majoritaires, en particulier au voisinage de la cathode, électrode en contact direct avec le diffuseur thermique pendant la mesure.

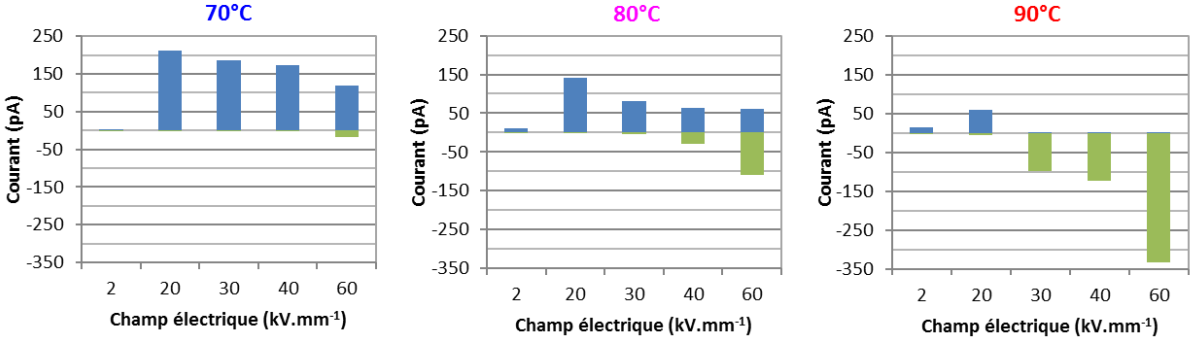


Figure 86 : Diagrammes représentant les maxima et minima des courants MOT à 70, 80 et 90°C

Cette analyse réalisée sur les signaux atteint rapidement ses limites, c'est pourquoi, il est nécessaire de traiter mathématiquement les signaux mesurés afin de déterminer les distributions de champ électrique interne et les densités de charges d'espace. Les résultats ont été traités à l'aide de logiciels de traitements mathématiques réalisés par l'équipe GEM de l'IES sous Mathématica (Wolfram software), et adaptés pour le matériau et la configuration des échantillons étudiés.

Les résultats obtenus sont présentés dans les Figure 87, Figure 88 et Figure 89.

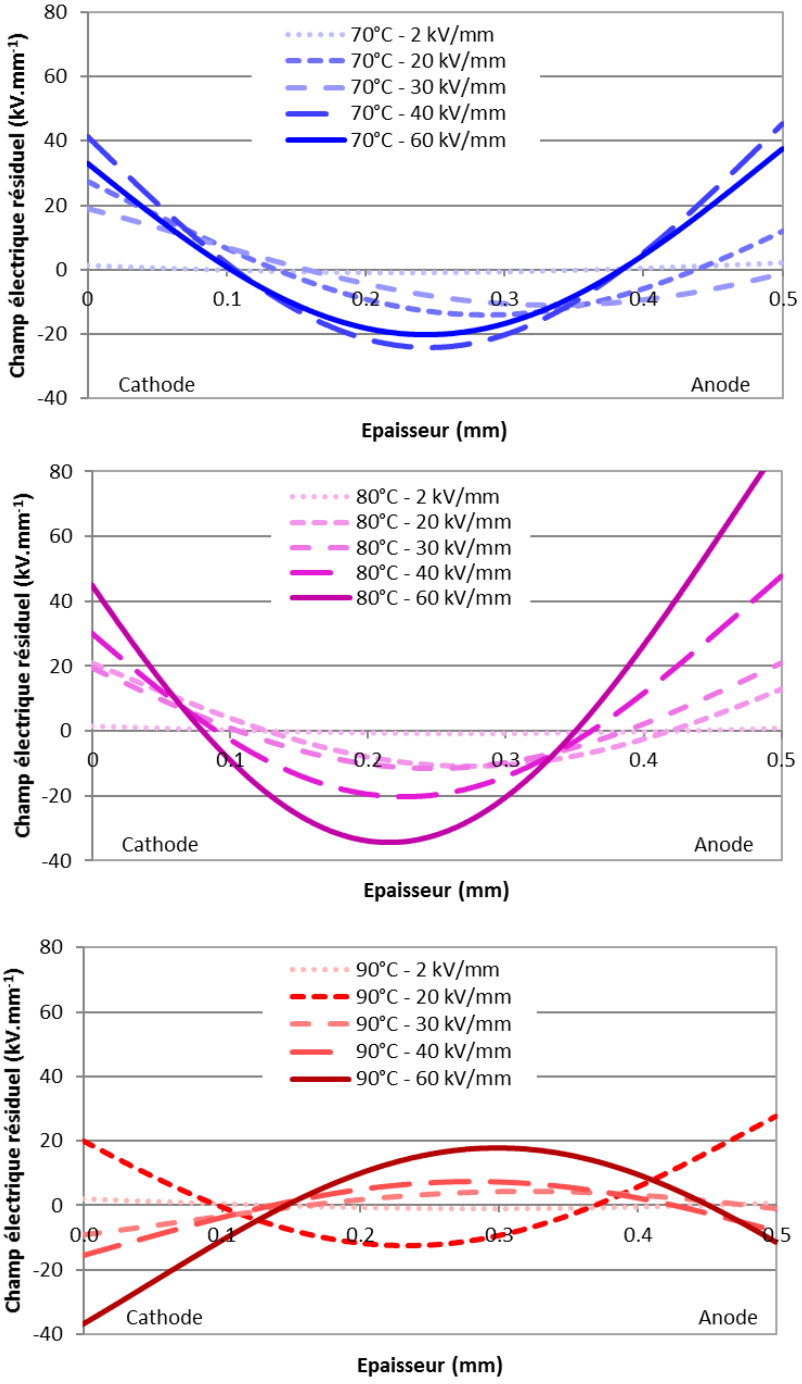


Figure 87 : Distributions de champ électrique résiduel - conditionnements à 70, 80, 90°C

Les Figure 87 et Figure 88 présentent respectivement les distributions de champ électrique résiduel obtenues après application des contraintes et les distributions du champ susceptibles d'être supportées par l'isolant lorsqu'il est

directement sous contraintes – champ que nous appellerons « total » (il s'agit en fait de la somme du champ électrique appliqué pendant le conditionnement et du champ électrique résiduel dû aux charges d'espace). La Figure 89 montre les distributions de densités de charges d'espace.

L'analyse des distributions de champ électrique résiduel et total fait ressortir que :

- Les valeurs de champs résiduels varient sensiblement en fonction du champ électrique appliqué. Il est à noter qu'elles sont du même ordre de grandeur que celles du champ appliqué ;
- Les valeurs de champs résiduels varient également en fonction de la température de conditionnement ;
- Si on considère le champ électrique « total » susceptible d'être présent dans l'échantillon sous contraintes, le maximum de champ interne est atteint pour 80 et 90°C ou le champ atteint localement 100 kV.mm^{-1} (respectivement au centre et près de la cathode).

Lorsque la température de conditionnement est de 70 ou 80°C, le champ interne « total » par rapport au champ appliqué est abaissé au voisinage des électrodes et renforcé dans le centre de l'échantillon. Cela est caractéristique de la présence d'homocharges (charges à proximité de l'électrode de même signe que l'électrode lors du conditionnement électrique).

Dans le cadre des conditionnements réalisés sous 90°C, cette observation est vérifiée jusqu'à 20 kV.mm^{-1}. Au-delà, le profil de champ s'inverse. En effet, le renforcement de champ « total » par rapport au champ appliqué est localisé au voisinage des électrodes et le champ total est abaissé au centre (voir Figure 88 pour 90°C).

Ce type de répartition du champ électrique est caractéristique de la présence d'hétérocharges. Cela montre également que, selon les paramètres de conditionnement électrothermique, le régime de charges dominant peut être modifié. Ce changement de comportement observé à 90°C pourrait être attribué, lorsque le champ électrique appliqué augmente, à une prédominance de la conduction sur l'injection de charges.

L'analyse des distributions de densités de charges d'espace à 80°C montre une tendance à l'augmentation des niveaux de charges avec le champ électrique appliqué. Ces profils de charges sont caractéristiques de la présence d'homocharges. Cette tendance existe également à 70°C, mais est cependant moins marquée quant à l'augmentation des densités de charges en fonction du champ appliqué. A 90°C, des homocharges sont observées jusqu'à 20 kV.mm^{-1} puis, au-delà de cette valeur de champ appliqué, les observations rejoignent celles basées sur l'analyse du champ électrique ; les distributions de charges s'inversent alors lorsque le champ appliqué dépasse 20 kV.mm^{-1}.

Les profils de charges sont alors caractéristiques de la présence d'hétérocharges. En utilisant chaque distribution de charges, les valeurs de charges positives (intégration des densités de charges positives sur le volume – voir **E 4.10**) et négatives (intégration des densités de charges négatives sur le volume – voir **E 4.11**), ainsi que la charge totale accumulée dans chaque échantillon (somme des charges positives et négatives – voir **E 4.12**) ont été déterminées (voir Tableau 9)

$$Q^+ = S \int_0^e \rho^+(d)\ dd \qquad \textbf{E 4.10}$$

$$Q^- = S \int_0^e \rho^-(d)\, dd \qquad \textbf{E 4.11}$$

$$Q_T = Q^+ + Q^- \qquad \textbf{E 4.12}$$

Avec S la surface d'électrode (m²) et d l'épaisseur de l'échantillon (m)

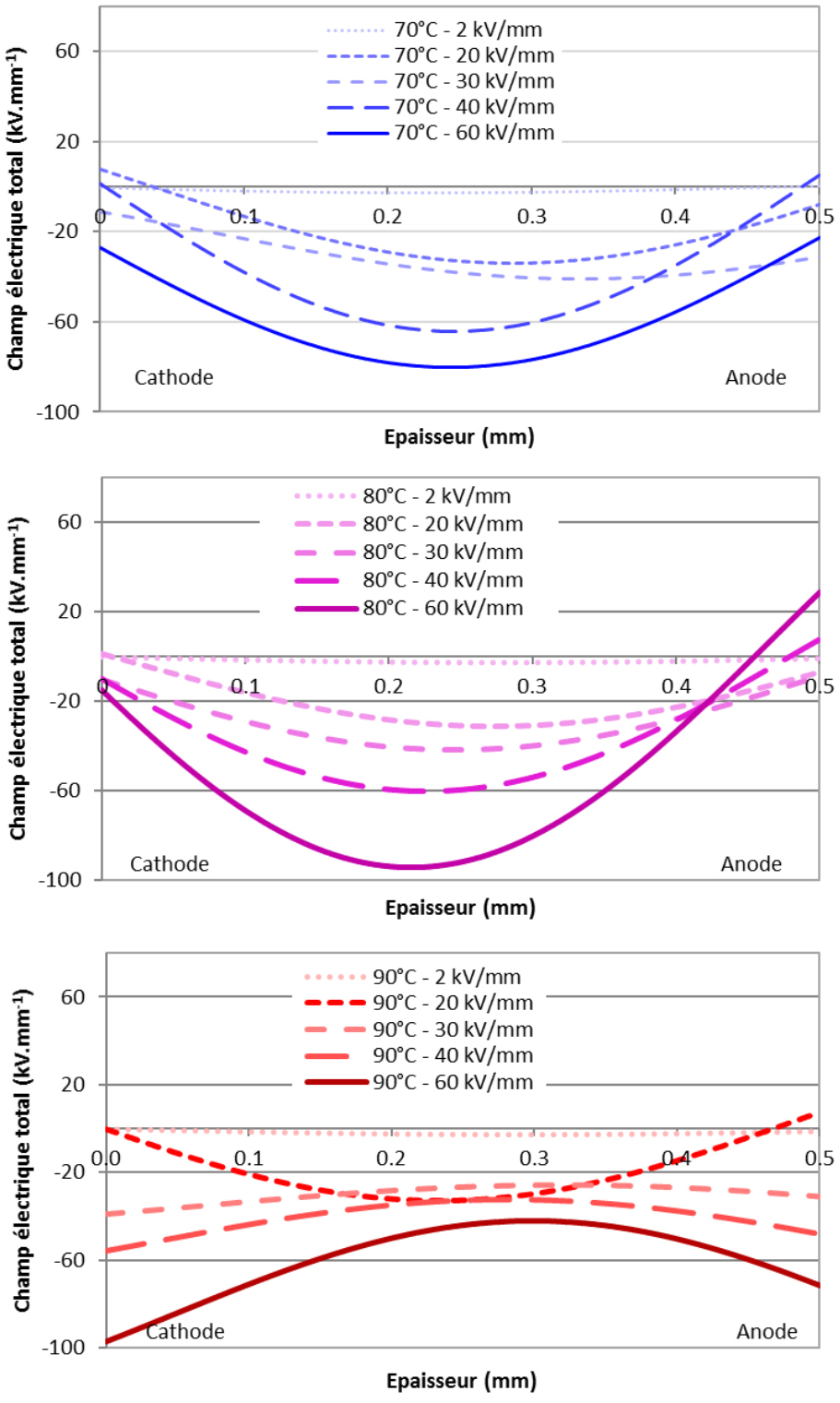


Figure 88 : Distributions de champ électrique total - conditionnements à 70, 80, 90°C

L'analyse des charges présentes dans les échantillons permet alors de faire d'autres analyses sur le lien entre les charges d'espace dans l'isolant et le conditionnement électrothermique. Ainsi, pour les 3 températures de conditionnement, un basculement du signe de la charge totale Q_T de négatif à positif est observé lorsque le champ appliqué augmente. Ce basculement intervient pour des valeurs de champs d'autant plus faibles que la température est importante (entre 30 et 40 kV.mm^{-1} à 70°C, entre 20 et 30 kV.mm^{-1} à 80°C et entre 2 et 20 kV.mm^{-1} à 90°C).

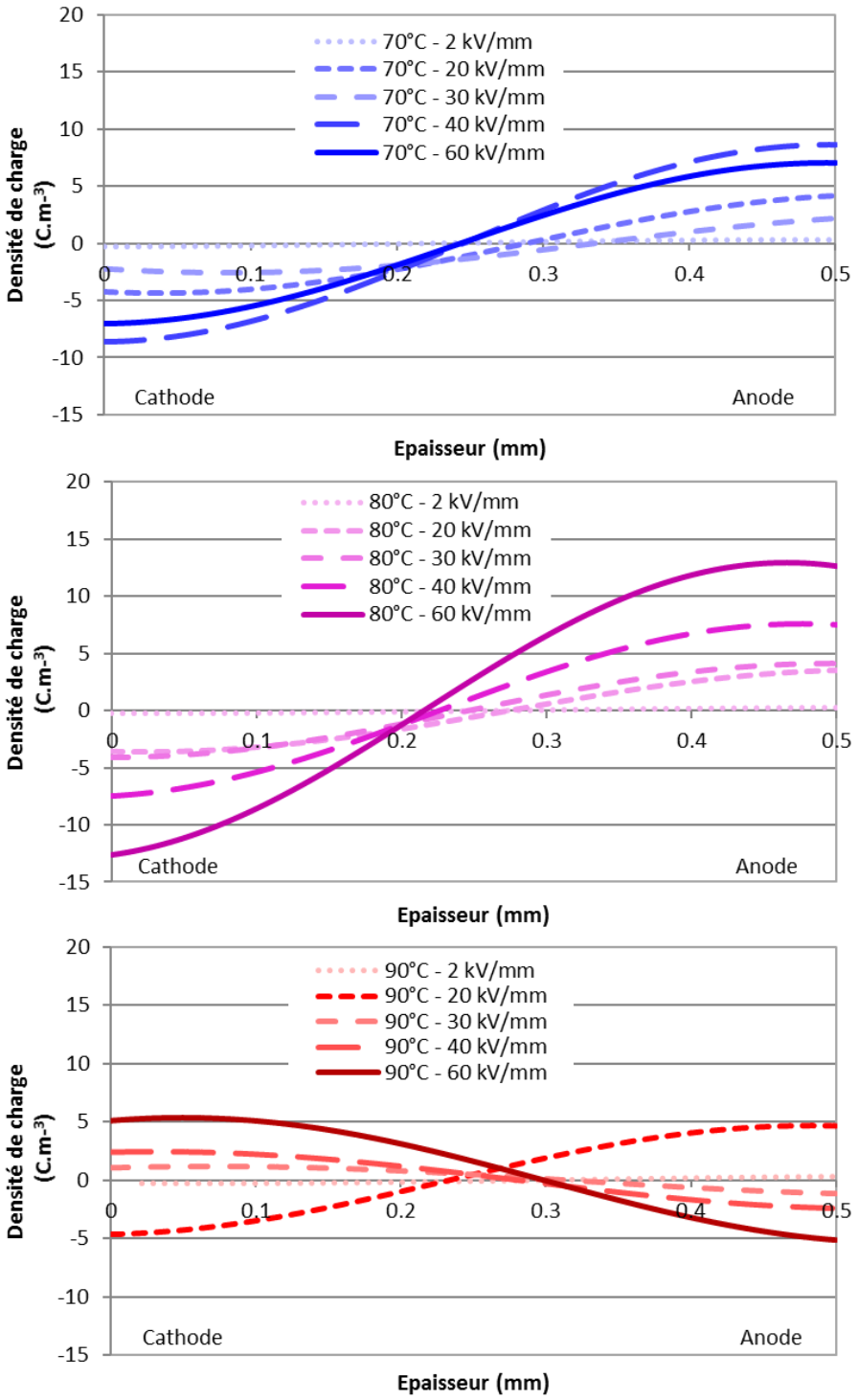


Figure 89 : Distributions de densités de charges d'espace - conditionnements à 70, 80, 90°C

70°C			
Champ appliqué ($kV.mm^{-1}$)	Q^+ (µC)	Q- (µC)	Q_T (µC)
2	0.23	-0.17	0.06
20	2.09	-3.32	-1.24
30	0.79	-2.40	-1.61
40	5.54	-5.23	0.31
60	4.61	-4.25	0.36

80°C			
Champ appliqué ($kV.mm^{-1}$)	Q^+ (µC)	Q- (µC)	Q_T (µC)
2	0.14	-0.20	-0.05
20	1.92	-2.56	-0.65
30	2.62	-2.50	0.12
40	5.45	-4.04	1.41
60	9.84	-6.36	3.48

90°C			
Champ appliqué ($kV.mm^{-1}$)	Q^+ (µC)	Q- (µC)	Q_T (µC)
2	0.14	-0.23	-0.09
20	3.23	-2.61	0.61
30	1.09	-0.44	0.66
40	1.84	-1.24	0.60
60	4.37	-2.34	2.03

Tableau 9 : Bilan des charges présentes en fonction des paramètres de conditionnement (70, 80, 90°C de 2 à 60 $kV.mm^{-1}$)

4.6.3. Conclusion

L'analyse des distributions de charges d'espace, obtenues après application de champs électriques continus compris entre 2 et 60 $kV.mm^{-1}$ à 70, 80 et 90°C, a permis de mettre en évidence que :

- En fonction de la contrainte appliquée, la charge totale accumulée, déterminée à partir des distributions de charges, pouvait présenter une inversion de signe : basculement d'une charge totale négative pour les faibles valeurs de champ appliqué vers une charge totale positive pour les plus fortes valeurs de champ. Cette inversion a été observée à partir de valeurs de champ d'autant plus faibles que la température est élevée (entre 30 et 40 $kV.mm^{-1}$ à 70°C, entre 20 et 30 $kV.mm^{-1}$ à 80°C et entre 2 et 20 $kV.mm^{-1}$ à 90°C). Ce basculement pourrait s'expliquer par un déséquilibre en termes d'injection entre les électrons et les trous, lorsque le champ et la température augmentent.
- A 70 et 80°C, les profils de charges sont caractéristiques de la présence d'homocharges (charge négative au voisinage de la cathode et positive du côté de l'anode). Une tendance à l'augmentation des niveaux de charges avec le champ électrique appliqué est observée à ces deux températures, même si elle est moins marquée à 70°C. A 90°C, un basculement des profils de charges est observé au-delà de 20 $kV.mm^{-1}$, avec des distributions de charges caractéristiques de la présence d'hétérocharges.

Les résultats concernant les distributions de champ électrique ont également mis en évidence que :

- Le champ électrique interne résiduel, dû aux charges d'espace dépend du champ électrique appliqué et de la température. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles du champ appliqué ce qui n'est pas négligeable.
- Une valeur maximale du champ électrique interne résiduel est atteinte pour un conditionnement réalisé sous 60 kV.mm^{-1} à 80 et 90°C. Ainsi, à 80°C le champ maximal est observé dans le volume du matériau, alors qu'à 90°C il est observé au voisinage des électrodes ; le renforcement local du champ interne pouvant atteindre 40 kV.mm^{-1} de plus que le champ appliqué, soit un champ électrique total de 100 kV.mm^{-1}.

Ces différentes observations semblent montrer que l'établissement de la charge dans le matériau est lié à des phénomènes électriques complexes qui mettent en concurrence les mécanismes d'injection de charges et les mécanismes de conduction, de piégeage et de dépiégeage des charges qui peuvent être facilités à plus haute température.

4.7. Caractérisations physico-chimiques

4.7.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

4.7.1.1. Objectif et protocole expérimental

L'analyse du matériau à l'état initial par Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC), réalisée au sein de la société Borealis à Stenungsund (Suède), a eu pour objectif de caractériser son taux de cristallinité ainsi que sa température de fusion. Cette technique a été utilisée lors de la caractérisation du matériau à l'état initial afin de mieux connaitre le matériau, et ainsi fournir les valeurs de référence avant que ne débute l'essai de vieillissement sous contraintes longues durées.

Pour rappel, dans ce travail, l'étude des transitions d'état du PRC a été réalisée de 0 à 200°C, selon une rampe d'augmentation et de diminution de la température de 10 K.min^{-1}. Le taux de cristallinité et le point de fusion ont été mesurés lors du 2ème cycle de fusion/refroidissement, le premier cycle servant à s'affranchir de l'histoire thermique de l'échantillon. Les masses de PRC ainsi étudiées sont comprises entre 5 et 10 mg.

4.7.1.2. Résultats et discussion

Une étude des propriétés th ermochimiques de l'isolant par DSC a montré qu'à l'état initial, le taux de cristallinité du polymère est d'environ 39 %, avec une température de fusion à environ 103°C [BOR 16] après dégazage (Figure 90). La proportion d'amorceur utilisée n'est pas connue. En effet, le PRC se compose d'une phase amorphe, dont l'enchevêtrement moléculaire peut générer une élasticité plus importante qu'une phase cristalline, pour laquelle l'organisation moléculaire peut assurer une meilleure tenue mécanique et un plus haut point de fusion puisque, l'énergie à fournir au système pour rompre cet ordre cristallin est plus élevée.

Pour une quantité massique de péroxyde dicumylique utilisée afin d'amorcer la réaction de réticulation de 3,5 %, la température de fusion et le taux de cristallinité déterminés ont des valeurs cohérentes, selon l'étude de Nilsson [NIL 10], montrant une température de fusion de 103°C et une cristallinité de 38 %. Ce résultat s'accorde donc avec les analyses réalisées dans cette étude et peut donc être utilisé pour d'éventuelles comparaisons de propriétés.

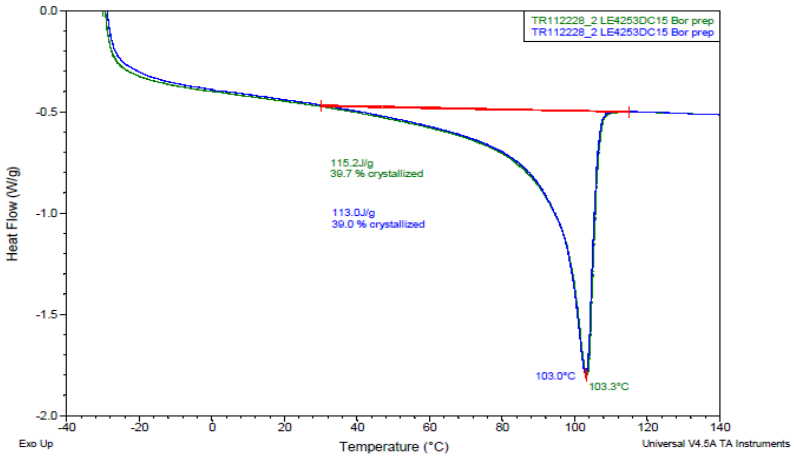


Figure 90 : Thermogramme du PRC à l'état initial [BOR 16]

4.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

4.7.2.1. Objectif et protocole expérimental

Dans ce travail, ce moyen d'analyse a eu pour principal objectif la détermination de l'index de carbonyles du matériau dans son état initial, ainsi que le suivi de la formation de ces groupements carbonyles lors de la phase de vieillissement sous contraintes longues durées. L'usage de cette technique lors de la caractérisation du matériau à l'état initial est ainsi de fournir une valeur de référence de l'index de carbonyles avant que ne débute l'essai de vieillissement. L'ensemble des analyses a été réalisé au sein de la société Borealis à Stenungsund (Suède).

Des découpes de l'échantillon ont été réalisées afin d'exposer la partie transversale, située entre les deux électrodes semi-conductrices (Figure 91), au faisceau de lumière infrarouge.

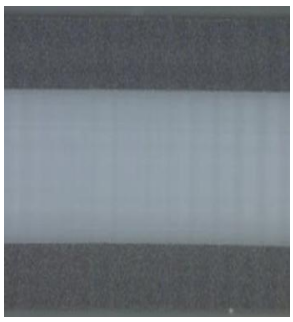


Figure 91 : Vue en coupe d'un échantillon de PRC (type Rogowski) entre deux couches semi-conductrices

4.7.2.2. Résultats et discussion

Le taux de carbonyle ainsi mesuré pour le PRC étudié est de 0,5, dont la valeur est basée sur le rapport entre les aires de la bande de vibration du carbonyle et la bande de vibration de CH_2. Cette valeur s'avère conforme à la valeur attendue pour un polyéthylène réticulé en utilisant le péroxyde dicumylique, puisque Boukezzi a publié un index de carbonyles similaire de 0,47 [BOU 10]. La valeur de cet index, bien que faible, montre la présence de groupements carbonyles à l'état initial après dégazage des échantillons. La présence de ces groupements peut avoir plusieurs origines, dont le phénomène de réticulation, puisque les réactions chimiques associées à ce phénomène peuvent aboutir à la création de ces groupements.

4.8. Conclusions

Dans notre travail lié à la caractérisation électrique et physico-chimique du matériau PRC dans son état initial, en configuration d'échantillons type Rogowski, nous avons étudié :

- L'évolution de la permittivité, vue au travers de la capacité en raison de la complexité dimensionnelle des échantillons avec le profil Rogowski, et du facteur de pertes diélectriques, en fréquence (entre 10^{-1} et 10^{5} Hz) et en température (25°C, 70°C, 80°C et 90°C) ;
- Les mécanismes d'injection de charges et de conduction en volume en fonction de la température (70°C, 80°C et 90°C) et jusqu'à des valeurs de champ électrique appliqué de 60 kV.mm^{-1} en régime continu ;
- Les phénomènes d'accumulation des charges d'espace en fonction du champ électrique appliqué (jusqu'à 60 kV.mm^{-1}) et de la température (25°C, 70°C, 80°C et 90°C) ;
- La rigidité diélectrique en régime continu à la température ambiante (25°C) ;
- Certaines propriétés thermiques et chimiques, telles que la température de fusion et le taux de cristallinité ;
- L'index de carbonyles.

L'analyse des résultats a montré que :

- Pour les basses fréquences, les mécanismes de pertes semblent être principalement liés à la conduction DC, pour 70°C, 80°C et 90°C, et à la quasi-conduction DC à 25°C. Il est fort probable que cette différence soit due à une mobilité des charges plus réduite à 25°C. Une augmentation du facteur de pertes est observée lorsque la température augmente (de 10^{-4} à 25°C à 10^{-1} à 90°C) ;
- Les phénomènes de conduction sont fortement dépendants de la température et du niveau de champ (entre 2 et 60 kV.mm^{-1}). Quelles que soient les valeurs de température (70, 80 et 90°C) et jusqu'à environ des valeurs de champ d'environ 20 kV.mm^{-1}, le phénomène d'injection de charges dominant aux interfaces (contacts) semble être de type Schottky et le mécanisme de conduction prédominant semble être celui limité par les charges d'espace (régime SCLC). Au-delà de 20 kV.mm^{-1}, même si l'injection de type Schottky semble être prédominante, la conduction semble être la conséquence d'une combinaison de plusieurs mécanismes ;
- L'étude des charges d'espace après des périodes courtes (3 heures) de conditionnement montre qu'il existe toujours plusieurs types de charges dans l'isolant. De plus, la nature des charges a tendance à évoluer en fonction de la température et du champ électrique appliqué (passage d'un type de charge majoritaire à un autre). Cet effet est d'autant plus mis en évidence pour des niveaux de champs faibles lorsque la température est élevée. Ceci pourrait notamment être expliqué par l'augmentation de la conduction avec la température. Par ailleurs, les valeurs maximales de champ électrique interne ont été observées pour des conditionnements sous 80 et 90°C et 60 kV.mm^{-1}; le champ résiduel pouvant atteindre localement 40 kV.mm^{-1} et, en considérant le champ appliqué, une valeur du champ interne total de 100 kV.mm^{-1} ;
- La rigidité diélectrique en régime continu (DC), déterminée sur un panel de 12 échantillons type Rogowski, est de l'ordre de 375 kV.mm^{-1} à 25°C ;
- La température de fusion du PRC étudié est d'environ 103°C avec un taux de cristallinité de 39 % ;
- L'index de carbonyles atteint une valeur de 0,5, montrant l'existence d'une faible quantité de groupements carbonyles à l'état initial.

Chapitre 5

Etude et modélisation du vieillissement sous contraintes de longue durée

5. Etude et modélisation du vieillissement sous contraintes de longue durée

5.1. Introduction

La première partie de ce chapitre expose les résultats liés à l'étude du PRC, en configuration type Rogowski, placé sous contraintes continues de longue durée (30 et 60 kV.mm^{-1}, à 70, 80 et 90°C, pendant 857 jours). L'étude repose notamment sur la recherche ainsi que le suivi de marqueurs potentiels de vieillissement afin de développer, dans la mesure du possible, une loi de durée de vie applicable aux isolants pour câbles utilisés en courant continu. Dans le domaine d'application des isolants utilisés en HVDC, il est admis que la charge d'espace, le champ électrique interne, la résistivité électrique, la rigidité diélectrique, le facteur de pertes diélectriques et la permittivité sont des paramètres ou des propriétés susceptibles d'évoluer au cours de la durée de vie de l'isolant PRC [VAN 12], [MUR 11]. A ce titre, ces propriétés ont été périodiquement mesurées durant les essais de vieillissement, afin de dégager des marqueurs potentiels de vieillissement.

Dans la deuxième partie du chapitre, la problématique concernant la mise en place d'un modèle de durée de vie sera tout d'abord discutée, puis une modélisation de la cinématique de vieillissement du matériau isolant sera développée, en s'appuyant à la fois sur les résultats issus des tests de longue durée, mais également sur des analyses complémentaires physico-chimiques réalisées sur les échantillons vieillis (température de fusion, taux de cristallinité, index de carbonyles …). Cette modélisation, en relation étroite avec l'évolution de la charge d'espace, mettra en avant l'influence majeure de la température de vieillissement ainsi que le possible rôle prépondérant de l'antioxydant présent dans le matériau isolant.

5.2. Conditions des tests de vieillissement

Les tests sous contraintes de longue durée, menés sur échantillons de type Rogowski, ont pour objectif principal de mettre en évidence un vieillissement électrothermique de l'isolant de façon accélérée, par le suivi de marqueurs potentiels de vieillissement pour différents niveaux de contraintes

Pour les besoins de l'étude, et afin d'envisager la mise en place d'un modèle de durée de vie à deux paramètres : température et champ électrique, il est nécessaire de mettre en place des tests de vieillissement sous plusieurs champs électriques et plusieurs températures. Dans notre travail, nous avons choisi de placer les échantillons sous 2 valeurs de champs et 3 valeurs de température. En théorie, au minimum trois essais sont suffisants pour établir la loi de vie. Une étude réalisée avec deux champs et deux températures, soit 4 essais est dont largement suffisante. Cependant, afin de verifier et de valider le modèle qui pourrait être établi, une troisième température a été ajoutée à l'étude.

L'ordre de grandeur du champ électrique appliqué à l'isolation de câble HVDC en conditions de service (variant selon le gradient thermique au sein de l'isolant, l'épaisseur d'isolant et la tension appliquée, comme montré dans le chapitre 1 dans la partie 1.4.5.6.1 à la page 48) est de l'ordre de 20 à 30 kV.mm^{-1} après 24 heures sous contrainte, comme le montre l'étude de Huang [HUA 15]. De façon à accélérer le vieillissement, les conditions de champ électrique ont été fixées à 30 et 60 kV.mm^{-1}. Une tension continue de 30 kV a donc été appliquée à des échantillons de 0,5 et 1 mm d'épaisseur (soit des valeurs de champ respectives de 60 et 30 kV.mm^{-1}). La plus basse température retenue pour cette étude a été de 70°C et correspond à une température pouvant être rencontrée en conditions de

service. La plus forte contrainte thermique appliquée a été de 90°C. Ce choix a été motivé par la volonté d'accélérer thermiquement le vieillissement sans toutefois introduire un nouveau mode de dégradation lié à une transition de phase du PRC, dont la température de fusion avoisine plutôt 103°C. Une température de suivi intermédiaire à 80°C a également été choisie afin de conforter les résultats pour les besoins de la modélisation. Les six conditions de vieillissement sont résumées dans la Figure 92.

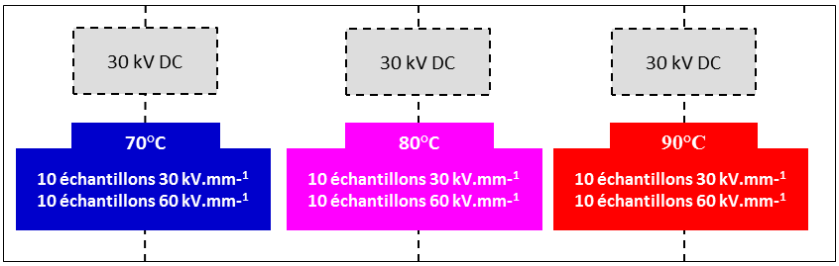


Figure 92 : Essais de vieillissement réalisés au laboratoire IES de Montpellier

Pour chaque type de contraintes appliquées, dix échantillons ont été placés dans une étuve régulée en température. Parmi les dix échantillons, cinq ont été destinés au suivi de la charge d'espace, un au suivi de la capacité électrique et du facteur de pertes, et un autre pour le suivi de la résistivité électrique volumique ; les trois échantillons restants étant destinés à être utilisés en remplacement en cas de défaillance d'un échantillon en cours de vieillissement, ou encore à être utilisés pour des études complémentaires. Afin d'impacter le moins possible l'état électrique des échantillons, pour chaque point de caractérisation et pour chaque échantillon à analyser, la procédure a été la suivante :

- diminution de la température de la cellule de vieillissement jusqu'à la température ambiante, tout en gardant la contrainte électrique durant toute la nuit ;
- arrêt de la contrainte électrique au matin ;
- retrait des échantillons de la cellule de vieillissement ;
- mesure des charges d'espace et du champ électrique interne, ou mesure de la résistivité volumique, ou mesure de la capacité électrique et du facteur de pertes (en fonction de l'échantillon suivi).

Ces mesures se sont déroulées sur une durée de 8 heures afin d'interrompre le moins possible la période sous contraintes. Parallèlement à ces essais réalisés à l'IES de Montpellier, d'autres échantillons de type Rogowski ont subi les mêmes contraines de vieillissement afin d'étudier l'impact de ces contraintes appliquées sur l'évolution de la rigidité diélectrique. Cette propriété étant déterminée de façon statistique et destructive, un grand nombre d'échantillons a été mis en vieillissement dans les locaux d'EDF R&D sur le site des Renardières (Figure 93).

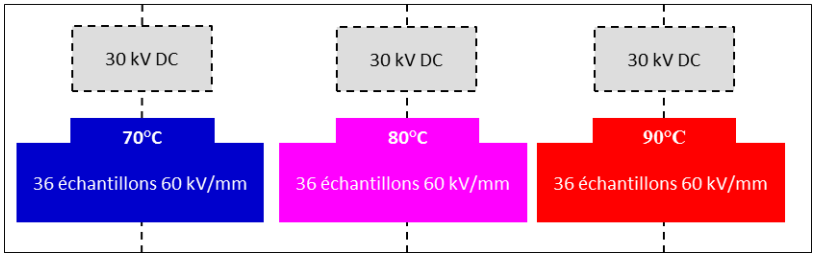


Figure 93 : Essais de vieillissement réalisés sur le site des Renardières, EDF R&D

Ces essais ont été réalisés sur des échantillons d'épaisseur 0,5 mm (épaisseur la plus faible), de façon à pouvoir expérimentalement atteindre la rigidité diélectrique avec le moyen d'essai à disposition (maximum 200 kV DC). Les conditions de vieillissement ont ainsi été fixées à 60 kV/mm sous 70, 80 et 90°C.).

Le possible impact du vieillissement (jusqu'à 18 mois pour les échantillons vieillis à 70 et 80°C, et 24 mois pour les échantillons vieillis à 90°C) sur l'évolution de la rigidité diélectrique est ainsi investigué. La rigidité diélectrique étant déterminée de façon statistique, 36 échantillons par température ont été placés en vieillissement sur le site des Renardières d'EDF R&D.

Des échantillons ont ensuite été prélevés périodiquement après 6, 12 et 18 mois pour les températures de 70 et 80°C, et après 6, 12 et 24 mois pour 90°C ; il était initialement prévu de réaliser des tests après 18 mois à 90°C, mais l'essai de vieillissement a été poursuivi jusqu'à 24 mois afin de rechercher une possible corrélation avec l'augmentation de capacité électrique après 700 jours mise en évidence dans la partie consacrée à l'étude de la capacité, un peu plus loin dans ce chapitre, à la page 139 (partie 5.3.2).

5.3. Evolution à long terme des propriétés diélectriques

5.3.1. Résistivité électrique volumique

Les mesures de résistivité volumique ont été effectuées avec le même dispositif expérimental que celui utilisé pour la réalisation des caractéristiques I(V). Il est à noter que dans le cas des vieillissements, la tension a été appliquée sur l'électrode supérieure des échantillons et lors des mesures de résistivité, la tension a été appliquée à l'électrode inférieure. Il en a donc résulté une inversion de polarité lors de la mesure, comme le montre la Figure 94.

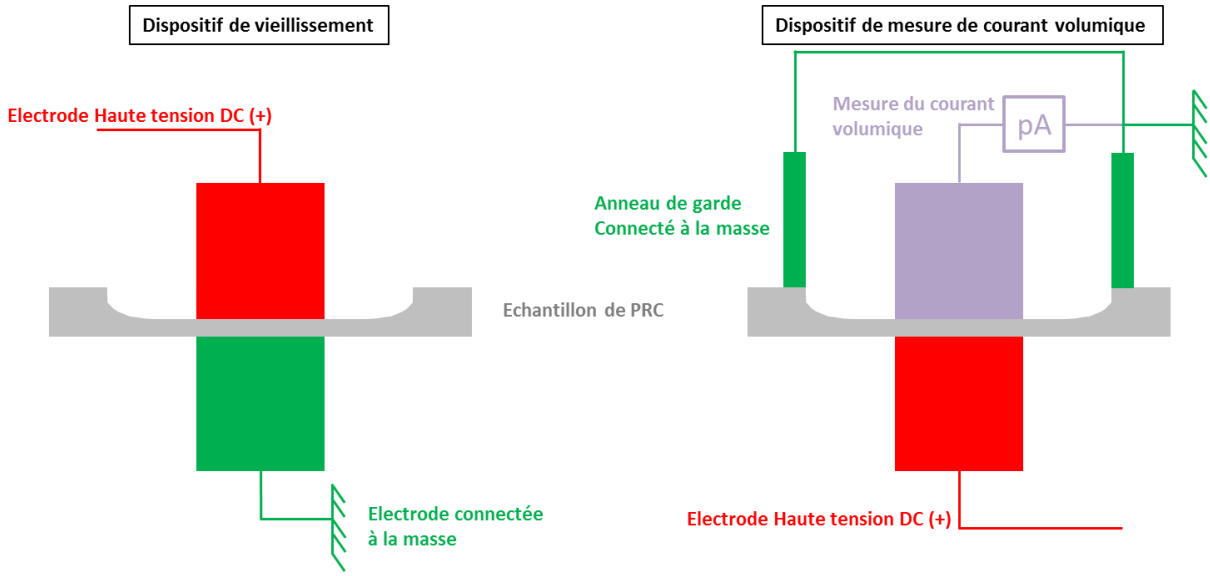


Figure 94 : Schéma des contraintes électriques lors du vieillissement et des mesures de résistivité – Mise en évidence d'une inversion de polarité

Dans le cadre de ces essais de vieillissement, les mesures de résistivité ont été réalisées à la température de 70°C sous faible champ (2 $kV.mm^{-1}$), mais également sous champ plus élevé (30 $kV.mm^{-1}$, correspondant à la valeur de champ la plus faible appliquée sous contraintes de longue durée). Ces deux valeurs de champ ont été choisies pour les raisons suivantes :

- Sous 2 kV.mm^{-1} : évaluer l'évolution de la résistivité « intrinsèque » du matériau sous faible champ, en se rapprochant du régime « ohmique » (même si celui-ci n'a pu être mis en évidence lors de l'étude des phénomènes de conduction sur le matériau à l'état initial - voir Chapitre 4);
- Sous 30 kV.mm^{-1} : évaluer l'évolution de la résistivité apparente sous champ plus élevé (valeur de champ tout de même la plus faible des 2 valeurs appliquées pendant le test de vieillissement – afin de ne pas engendrer des phénomènes de charges supplémentaires par rapport à ceux générés lors des tests de vieillissement), afin de mettre éventuellement en évidence une évolution de la résistivité apparente sous plus fort champ, différente de celle qui pourrait être observée sous 2 kV.mm^{-1}. En effet, Eoll [EOL 75] a montré que la résistivité pouvait être influencée par le champ électrique et la température sous contrainte HVDC, comme le montre l'équation **E 1.16** du Chapitre 1.

La température de 70°C a été choisie de façon à se placer dans les conditions les plus favorables, en termes de sensibilité pour ce type de mesure de courants faibles. Le choix de cette température a également été réalisé de façon à ne pas imposer aux échantillons une contrainte thermique plus forte que celle subie lors de l'essai de vieillissement.

Ainsi, pour chaque échantillon suivi et analysé, le protocole de mesure a été le suivant :

- mesure du courant de conduction sous 2 kV.mm^{-1} à 70°C pendant 100 minutes, de façon à obtenir un état électrique quasi stationnaire ;
- puis, mesure du courant de conduction sous 30 kV.mm^{-1} à 70°C pendant 100 minutes.

Il est à noter que, même si les courants ont toujours été enregistrés pendant 100 minutes, nous avons fait le choix de ne présenter que les valeurs de résistivité déterminées en ne considérant que la valeur de courant après 10 minutes d'application de la tension. En effet, certains relevés de courant ont présenté des formes inhabituelles avec des pics de courants laissant penser à des phénomènes de perturbations liés à des mouvement de charges (charges d'espace), pouvant perturber le courant sur des durées de plusieurs dizaines de minutes (Figure 95). Ces phénomènes nous ont ainsi incité à ne considérer que la mesure de la résistivité après 10 minutes d'application de la tension. Toutefois, malgré cette prise en compte à 10 minutes, certains points de mesure n'ont pu être relevés du fait de courants trop perturbés, et n'apparaissent donc pas dans les figures présentées dans les parties suivantes.

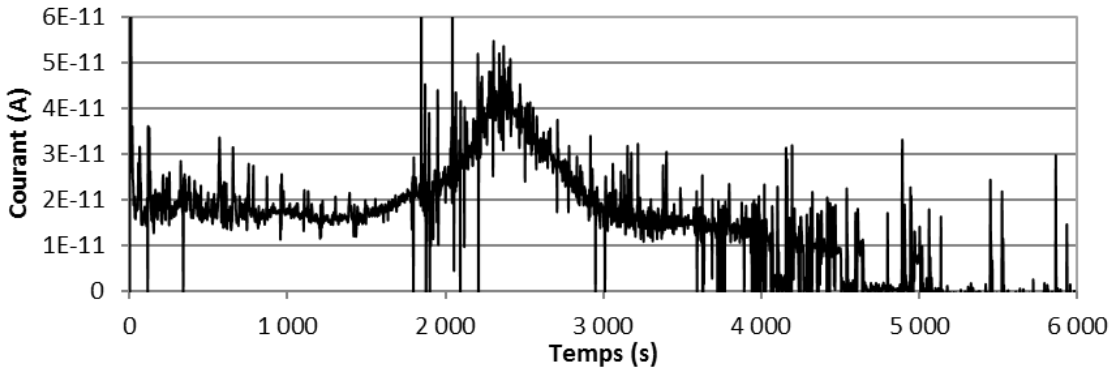


Figure 95 : Exemple de courant mésuré sous faible champ (2 kV.mm^{-1}) présentant des perturbations après environ 1500 secondes – 70°C 60 kV.mm^{-1} 572 jours de vieillissement

5.3.1.1. Vieillissements sous 30 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C

Les valeurs de résistivités électriques suivies lors du test de vieillissement sous 30 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C, sont données dans la Figure 96.

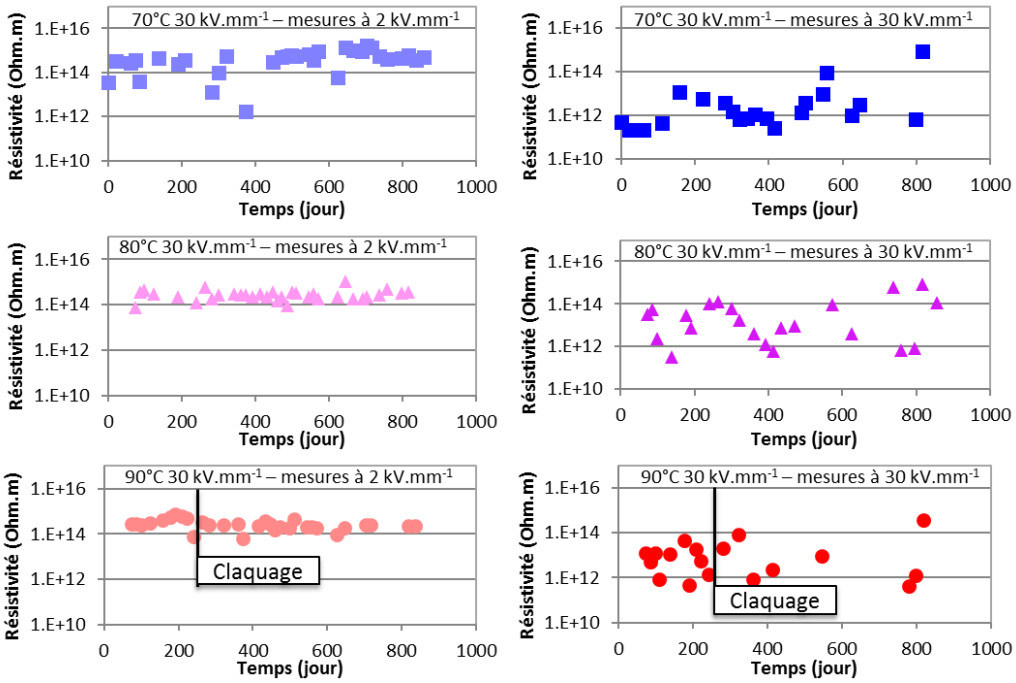


Figure 96 : Evolution de la résistivité électrique volumique (valeur prise après 10 minutes à 70°C sous 2 kV.mm^{-1} puis sous 30 kV.mm^{-1}) pour les échantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} à 70, 80, 90°C

Il est à noter que l'échantillon contraint électriquement à 90°C a présenté un claquage sous contraintes après la mesure faite pour 241 jours de vieillissement. Afin de suivre une éventuelle tendance sur l'évolution de la résistivité, la décision a été prise de poursuivre ce suivi avec un nouvel échantillon ayant subi les mêmes conditions de vieillissement. Malgré une certaine dispersion observée sur quelques mesures (pouvant être attribuée au type d'échantillon utilisé, qui n'est pas forcément parfaitement adapté à ce type de mesure), nous pouvons constater que les valeurs de résistivité mesurées sous 2 kV.mm^{-1} sont relativement stables (comprises entre 1.10^{14} et 1.10^{15} Ω.m), quelle que soit la température de vieillissement. Les mesures réalisées sous 30 kV.mm^{-1}, quelle que soit la température, suivent la même tendance, avec toutefois une dispersion un peu plus importante. Les valeurs de résistivité obtenues sous 30 kV.mm^{-1} apparaissent plus faibles que celles mesurées sous 2 kV.mm^{-1} ; elles sont en moyenne de l'ordre de 1.10^{12} à 1.10^{13} Ω.m). Ces valeurs semblent plutôt cohérentes, en considérant que la valeur du courant augmente plus vite que celle du champ appliqué (voir Chapitre 4 concernant l'étude des caractéristiques courant-tension). Ces valeurs de résistivité sont à la fois quasi-constantes en fonction de la durée de mise sous contraintes, mais ne semblent pas non plus dépendre de la température de vieillissement (70, 80 ou bien 90°C).

Il est également important de noter que le claquage survenu sur l'échantillon suivi à 90°C n'a pas présenté de diminution soudaine de la résistivité. Or il est fort probable que la valeur de résistivité (valeur moyennée en considérant la surface des électrodes semi-conductrices) diminue très rapidement, et de façon très localisée, juste avant l'apparition du claquage. Dans notre cas, l'observation de l'évolution de la résistivité est donc susceptible de traduire une évolution moyenne du matériau isolant sous la totalité de la surface des électrodes.

5.3.1.2. Vieillissements sous 60 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C

Pour les vieillissement réalisés sous 60 kV.mm^{-1}, le suivi de la résistivité à faible champ électrique (Figure 97) montre là aussi une tendance générale à la stabilité autour de 1.10^{14} et 1.10^{15} Ω.m. Cette tendance à la stabilité semble être également constatée pour le suivi à fort champ électrique (30 kV.mm^{-1}), dont les valeurs, fortement dispersées, s'étalent autour de 10^{14} Ω.m, entre 1.10^{13} à 1.10.^{15} Ω.m.

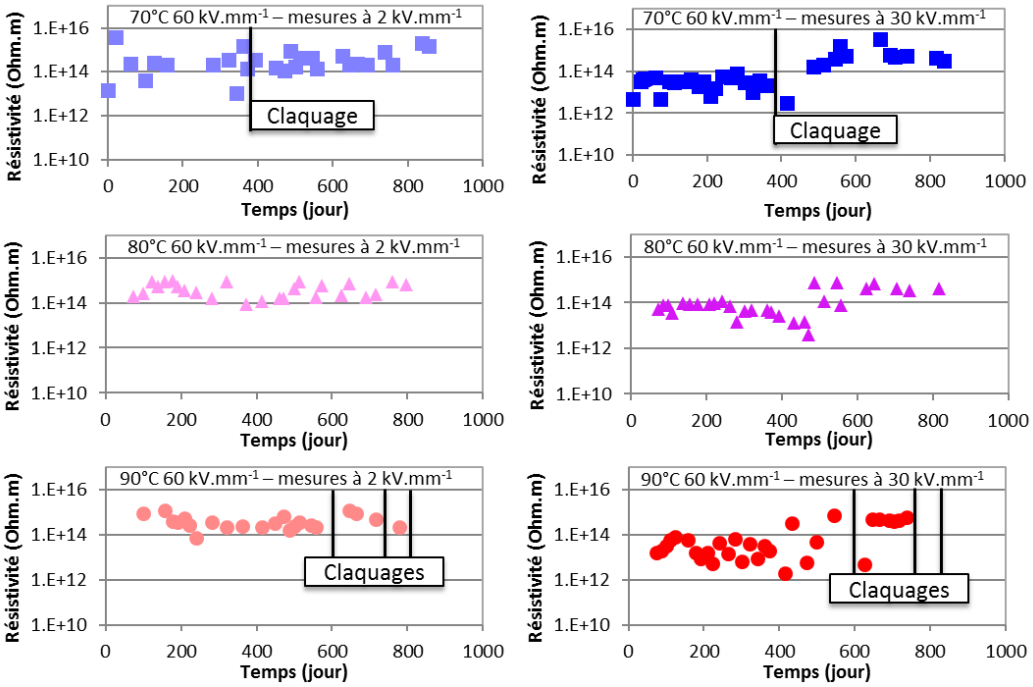


Figure 97 : Evolution de la résistivité électrique volumique (valeur prise après 10 minutes à 70°C sous 2 kV.mm^{-1} puis sous 30 kV.mm^{-1}) pour les échantillons vieilli sous 60 kV.mm^{-1} à 70, 80, 90°C

Comme pour les échantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1}, les valeurs de résistivité mesurées pour 60 kV.mm^{-1} ne semblent pas dépendre de la température de vieillissement (70, 80 ou bien 90°C). De plus, en considérant les résultats du paragraphe 5.3.1.1 (obtenus lors des tests de vieillissement sous 30 kV.mm^{-1}), l'évolution de la résistivité ne semble pas non plus être dépendante du champ appliqué pendant le test.

5.3.1.3. Discussion

Les mesures de résistivités réalisées sur les échantillons type Rogowski, vieillis sous 30 et 60 kV.mm^{-1}, n'ont pas révelé de variations significatives en fonction de la durée de vieillissement, pouvant aller pour certains échantillons jusqu'à 857 jours. Malgré l'observation de claquages survenus sur des échantillons placés en test de vieillissement, le suivi de la résistivité n'a pas montré une diminution soudaine lors du point de mesure effectué juste avant le claquage, comme nous aurions pu l'imaginer (pour rappel, notre mesure correspond à une mesure de résistivité moyenne sur une surface correspondant à celle des électrodes semi-conductrice). Cette diminution pourrait avoir été plus rapide que la fréquence de suivi.

A ce stade de l'étude, il est donc difficile de considérer ce paramètre « résistivité » (ou « résistivité apparente ») comme un marqueur potentiel de vieillissement du matériau PRC analysé.

5.3.2. Capacité électrique et facteur de pertes diélectriques

Le suivi de la capacité électrique et du facteur de pertes diélectriques reposent sur les mesures de spectroscopie diélectrique réalisées avec l'équipement présenté dans la partie 3.4 présentée à la page 94. Nous rappelons que, du fait de la complexité géométrique de la structure analysée (échantillon type Rogowski) et de la difficulté de mesurer avec précision la permittivité, nous avons choisi de mesurer et de suivre l'évolution de la capacité électrique.

Durant chaque campagne de mesure effectuée lors de cette phase de vieillissement, chaque échantillon dédié au suivi de la capacité et du facteur de pertes a été analysé en spectroscopie diélectrique à température ambiante sous 2 V RMS (Root Mean Square ou valeur efficace), dans une gamme de fréquences allant de 10^{-1} à 10^{5} Hz.

Le nombre considérable de spectres (capacité et tanδ) relevés lors cette phase de vieillissement, et la superposition de l'ensemble des spectes a rendu délicate l'analyse des résultats et des évolutions (Figure 98). Pour cette raison, et afin de mettre en évidence de possibles évolutions, nous avons fait le choix de focaliser notre analyse en représentant l'évolution des deux paramètres à différentes fréquences. Ainsi, dans la suite de cette section, nous exposerons et discuterons les suivis de la capacité et du facteur de pertes à 3 fréquences distinctes : basse fréquence (10^{-1} Hz), moyenne fréquence (10^{2} Hz) et haute fréquence (10^{4} Hz).

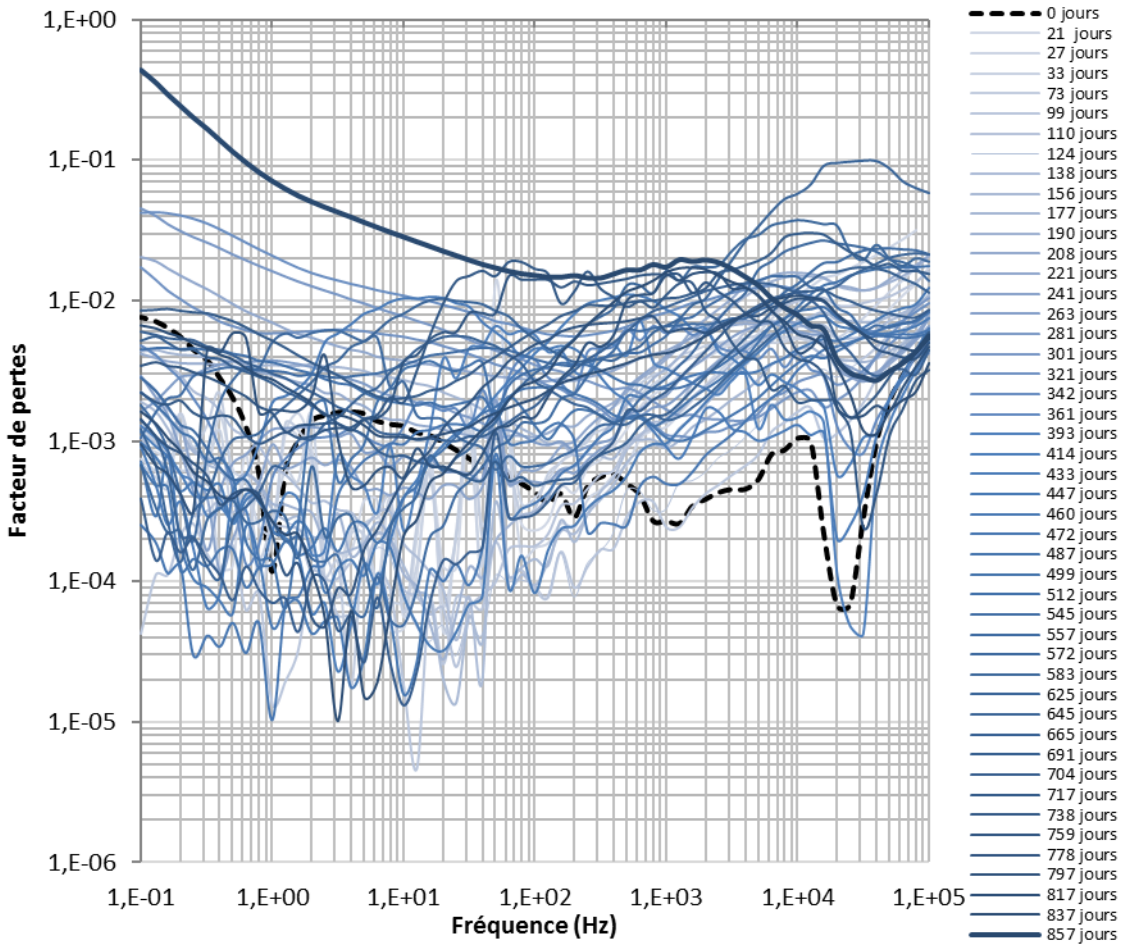


Figure 98 : Evolution des spectres de facteur de pertes mesurés entre 10^{-1} et 10^{5} Hz à température ambiante, pour un échantillon vieilli sous 30 kV.mm^{-1} à 70°C

5.3.2.1. Vieillissements sous 30 kV/mm à 70, 80 et 90°C

La Figure 99 présente l'évolution du facteur de pertes mesuré à température ambiante et aux 3 fréquences sélectionnées, pour les échantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C. Les suivis de tanδ à 0,1 et 10^4 Hz ne montrent pas d'évolution significative sur l'ensemble de la durée d'essai de vieillissement réalisée à 70°C. Il semblerait par contre qu'une légère augmentation commence à apparaitre à la fréquence de 10^2 Hz. Compte tenu de la dispersion des valeurs mesurées sur la durée du test de vieillissement, il est toutefois très délicat de déterminer le temps à partir duquel ce phénomène d'augmentation débute.

Pour les tests de vieillissement opérés à 80°C, une augmentation d'une à deux décades semble être observée à 10^2 Hz. Cette tendance est également retrouvée à 90°C pour la même fréquence de 10^2 Hz (augmentation de 2 décades environ), avec en plus une augmentation d'environ une décade observée à 10^4 Hz. Le début d'augmentation pour cette température de 90°C est toutefois un peu plus marquée que celles observées pour 70 et 80°C ; il semble en effet qu'un phénomène commence à apparaître à partir d'environ 600-700 jours de mise sous contraintes. La survenue de ce phénomène sera étudiée plus en détails dans les discussions attachées aux analyses de facteur de pertes et de capacité.

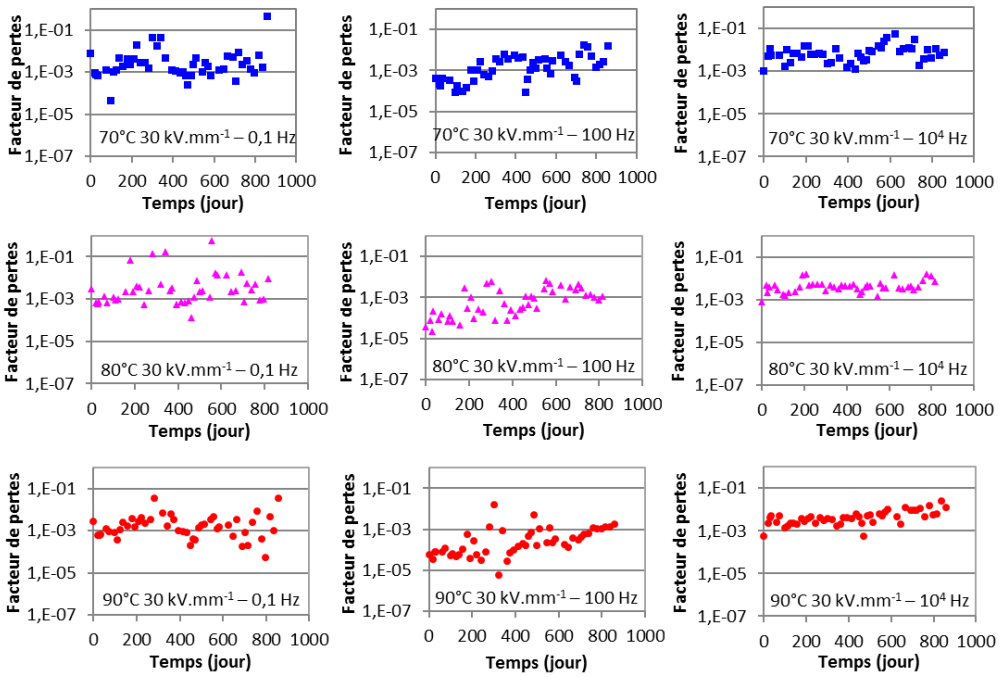


Figure 99 : Evolution du facteur de pertes mesuré à température ambiante pour les échantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C

La Figure 100 présente l'évolution de la capacité électrique mesurée à 25°C et aux 3 fréquences sélectionnées, pour les échantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C.

Il ressort du suivi de la capacité que la valeur de celle-ci reste constante, quelle que soit la fréquence d'analyse, pour les vieillissements réalisés sous 70 et 80°C.

Par contre, pour la température de vieillissment de 90°C, une augmentation sensible apparaît à partir d'environ 700 jours de mise sous contraintes. Cette augmentation est visible quelle que soit la fréquence considérée. Ces observations seront discutées dans la partie suivante.

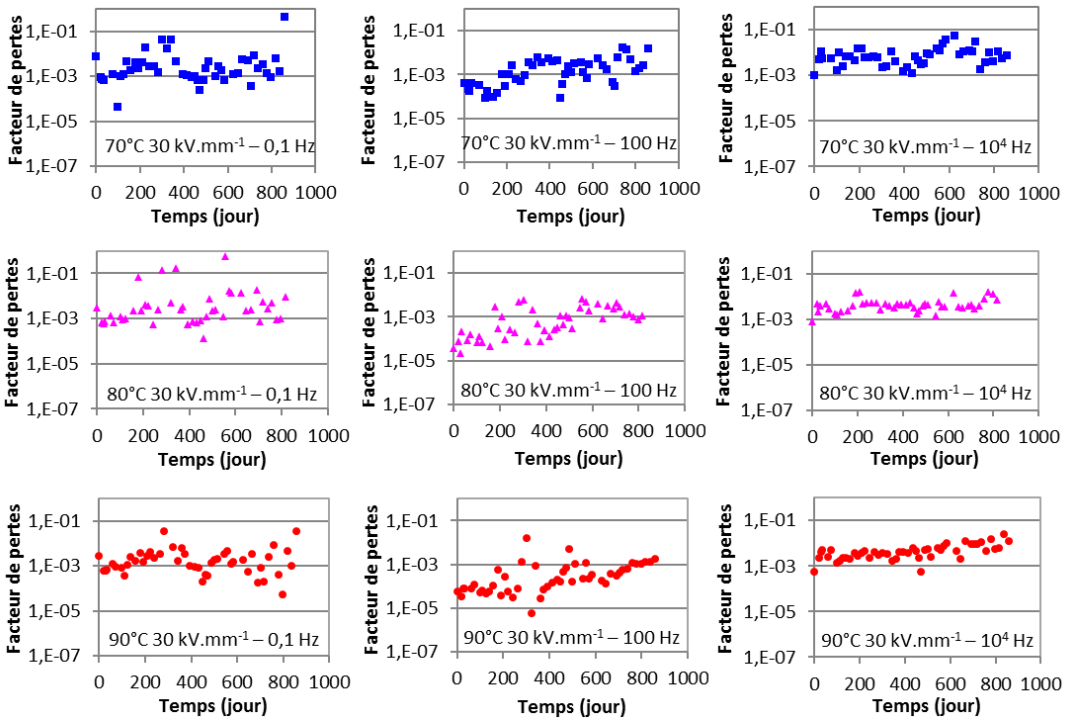


Figure 100 : Evolution de la capacité électrique mesurée à température ambiante pour les échantillons vieillis sous 30 kV.mm-1 à 70, 80 et 90°C

5.3.2.2. Vieillissements sous 60 kV/mm à 70, 80 et 90°C

Les suivis du facteur de pertes (Figure 101) présentent une augmentation d'environ une décade à 10^2 Hz pour les échantillons vieillis à 70 et 80°C.

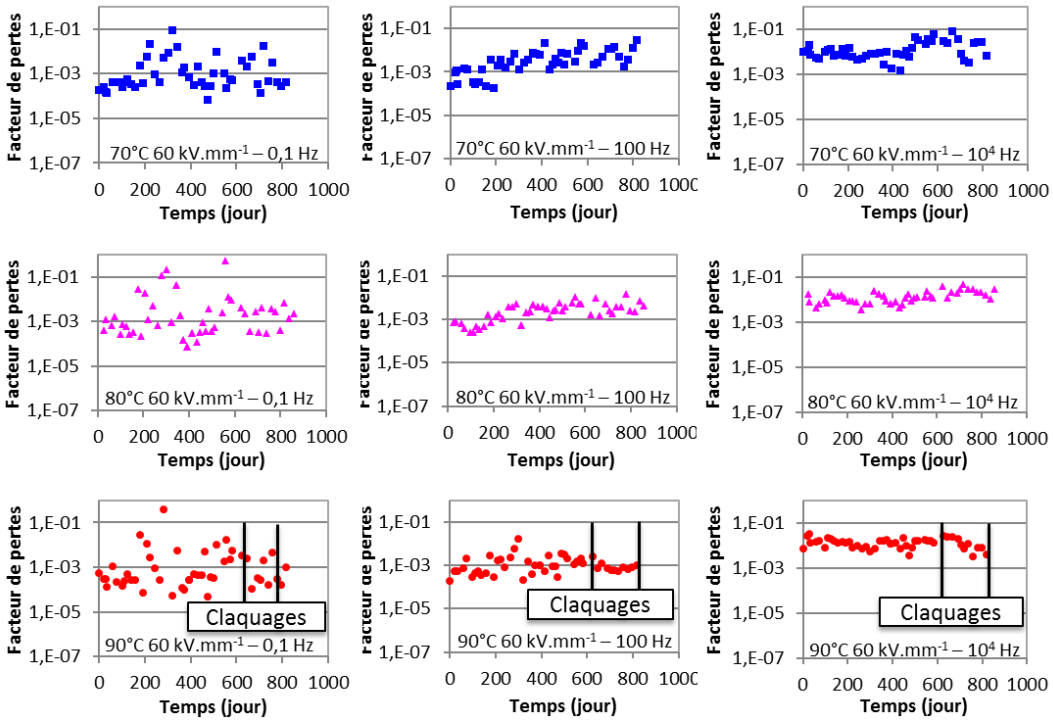


Figure 101 : Evolution du facteur de pertes mesuré à température ambiante pour les échantillons vieillis sous 60 kV.mm-1 à 70, 80 et 90°C

Cette tendance n'est pas clairement établie pour l'échantillon vieilli à 90°C. Cependant, deux claquages ont été observés en test de vieillissement sur les échantillons dédiés à cette mesure. Une fois claqué, l'échantillon suivi a été remplacé par un échantillon de réserve ayant subi les mêmes contraintes électrothermiques (60 kV.mm^{-1} à 90°C). N'ayant pas de données enregistrées sur l'échantillon de réserve, ces phénomènes de claquage et de remplacement d'échantillons ont rendu le suivi du facteur de pertes plus complexe à analyser. Compte tenu des ces éléments, il est donc délicat de donner une quelconque évolution du tanδ pour le vieillissement réalisé sous 60 kV.mm^{-1} à 90°C.

La Figure 102 présente l'évolution de la capacité électrique mesurée à 25°C et aux 3 fréquences sélectionnées, pour les échantillons vieillis sous 60 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C. Nous pouvons remarquer que les valeurs de capacité ont tendance à diminuer à 70 et 80°C à haute fréquence (10^4 Hz). Une explication possible est que des composés qui participaient à stocker de l'énergie à haute fréquence ont cessé de s'activer. Au contraire, la capacité de l'échantillon provenant de l'essai à 90°C a amorcé une augmentation après environ 400 jours, suivie d'un claquage. Après avoir remplacé l'échantillon claqué par un échantillon de réserve, vieilli dans les mêmes conditions que le premier, nous avons également pu constater une augmentation de la capacité électrique suivi d'un nouveau claquage. Cette augmentation de capacité électrique, débouchant sur une rupture diélectrique de l'échantillon, sera notamment discutée et interprétée dans la partie suivante.

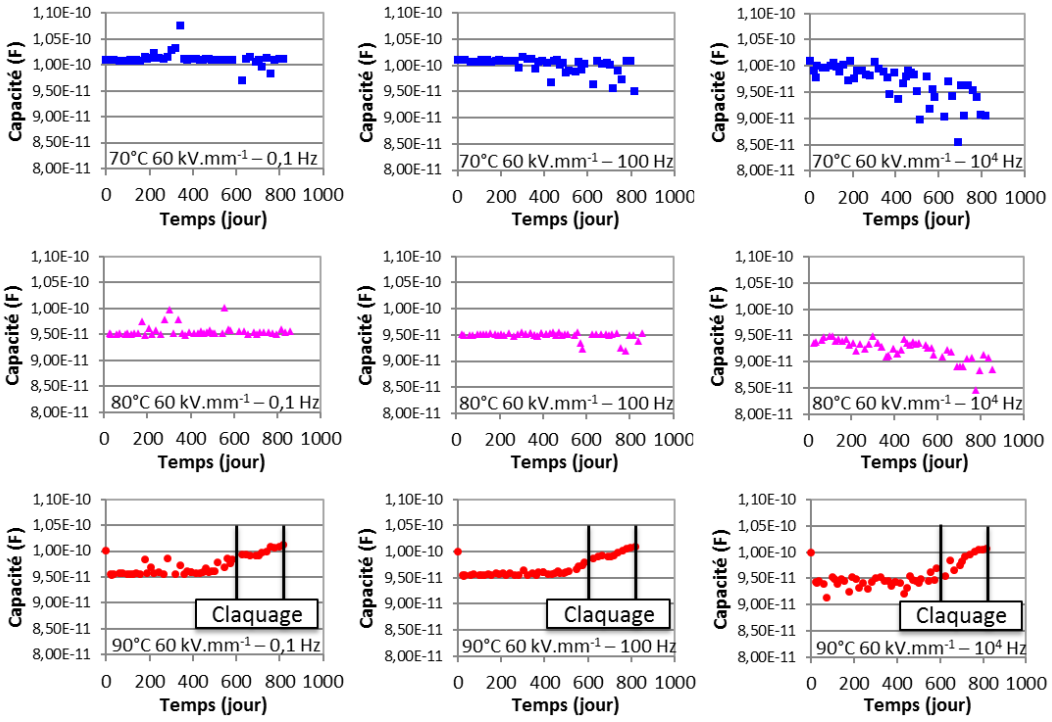


Figure 102 : Evolution de la capacité électrique mesurée à température ambiante pour les échantillons vieillis sous 60 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C

5.3.2.3. Discussions

Il ressort de ces suivis une tendance généralisée à l'augmentation du facteur de pertes à moyenne fréquence (10^2 Hz), d'une ou deux décades, quelles que soient les conditions de vieillissement. Cette augmentation pourrait avoir pour origine l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur. [FOT 11]. Cette dégradation pourrait être causée par la contrainte mécanique et la séparation répétée des électrodes et des échantillon à chaque campagne de mesure,

De plus, à partir de durées de mise sous contraintes différentes (400 jours pour les essais sous 60 kV.mm^{-1} et 700 jours pour les essais sous 30 kV.mm^{-1}), les essais de vieillissement réalisés à 90°C montrent une augmentation de la capacité électrique (Figure 103). Cette évolution de la capacité pourrait avoir pour origine la production de groupements carbonyles [HVI 12], en raison de l'oxydation de l'isolant sous l'effet de la présence d'oxygène dans le milieu, certainement favorisée par la température d'essai la plus élevée (90°C). Il est donc indéniable que la température de l'essai de vieillissement joue un effet catalytique sur cette réaction puisque cet effet n'apparaît pas à 70 et 80°C, pour les mêmes durées de vieillissement.

Pour aller plus loin dans l'analyse, nous rappelons que les échantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} ont une épaisseur de PRC de 1 mm et ceux vieillis sous 60 kV.mm^{-1} présentent une épaisseur d'isolant de 0,5 mm. L'utilisation de la méthode des tangentes (Figure 103) permet de déterminer que l'augmentation de la capacité électrique à 90°C survient après environ 700 jours sous 30 kV.mm^{-1} et 400 jours sous 60 kV.mm^{-1}.

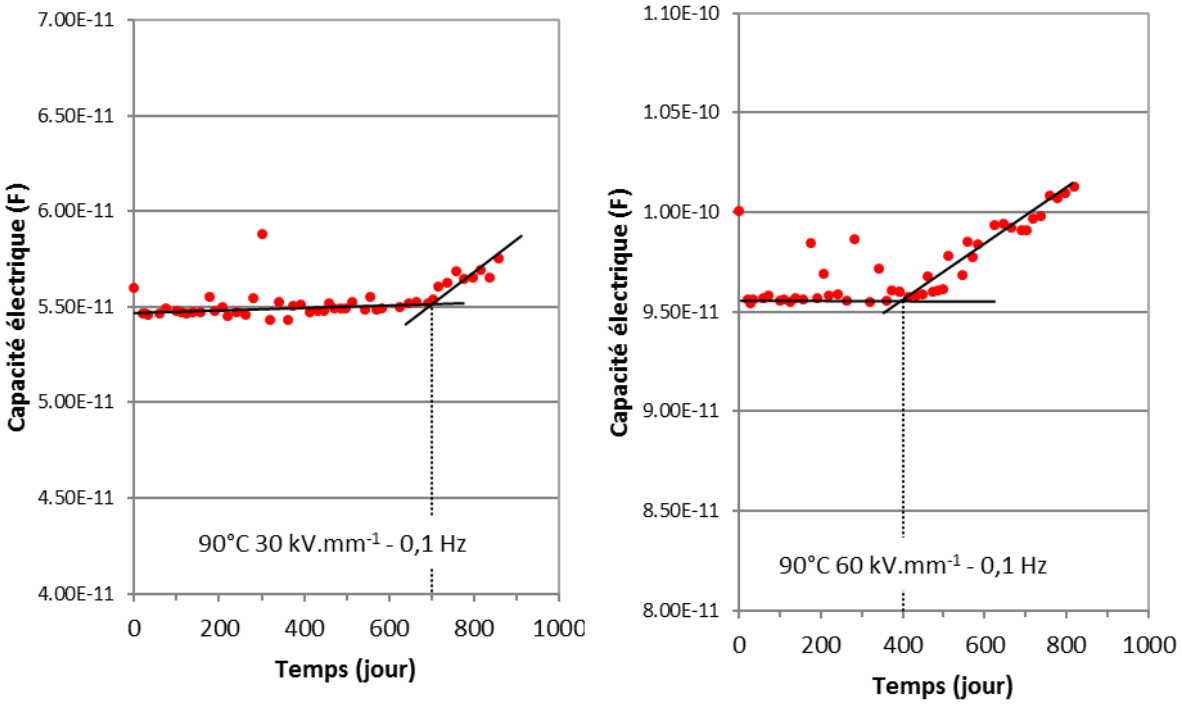


Figure 103 : Détermination du début d'augmentation de la capacité électrique par la méthode des tangentes, pour 30 et 60 kV.mm-1 à 90°C

Le rapport entre ces deux durées montre un ratio de 1,75. Par ailleurs, les deux échantillons utilisés pour ces mesures ont en réalité des épaisseurs de 0,99 et 0,55 mm. Le ratio des épaisseurs vaut donc 1,8 (voire légèrement inférieur du fait du tassement possible des échantillons en raison de la contrainte mécanique causée par l'électrode en laiton). Une certaine concordance apparait donc entre la durée à partir de laquelle la capacité augmente et l'épaisseur d'échantillon. Cela pourrait donc indiquer que, en considérant que l'oxydation a pour origine la consommation de l'antioxydant, (additif présent avec la même concentration dans chaque échantillon), celui-ci serait probablement plus rapidement consommé dans l'échantillon de 0,5 mm d'épaisseur, puisque ce dernier est supposé contenir moins d'antioxydant en quantité. Ce phénomène de consommation est bien connu et est par ailleurs pris en compte pour réaliser des études de vieillissement accéléré [BIL 15], [ERI 15].

De plus, le fait que le ratio de temps concorde avec le ratio d'épaisseur peut laisser penser que la consommation de l'antioxydant, plus rapide pour une épaisseur que pour une autre, est uniquement due à la différence de quantité d'antioxydant (additif présent avec la même concentration dans chaque échantillon) ; celui-ci serait probablement plus rapidement consommé dans l'échantillon de 0,5 mm d'épaisseur, puisque ce dernier est supposé contenir moins d'antioxydant en quantité. Puisque cette observation exclue la différence de champ électrique appliqué, cela pourrait indiquer que cette consommation est un phénomène chimique uniquement d'origine thermique.

Considérant l'ensemble des résultats obtenus dans cette partie, il est délicat de considérer le facteur de pertes comme un marqueur potentiel de vieillissement, puisque l'évolution observée ne semble être due qu'à l'interface isolant-semi-conducteur (plus dégradée à 90°C) et non de façon notoire aux conditions de vieillissement.

En revanche, il semble que l'évolution de la capacité électrique soit un paramètre à considérer, qui puisse être caractéristique de l'évolution du matériau. En effet, la capacité des échantillons tendant à augmenter après une certaine durée de mise sous contraintes, cette durée pourrait correspondre au délai nécessaire pour consommer l'additif antioxydant en quantité suffisante pour ne plus lui permettre de « protéger » l'isolant PRC. Cet aspect a fait l'objet d'investigations physicochimiques complémentaires qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

5.3.3. Rigidité diélectrique sous champ électrique continu

5.3.3.1. Vieillissements sous 60 kV/mm à 70, 80 et 90°C

Nous rappelons tout d'abord que les échantillons type Rogowski vieillis chez EDF R&D présentaient une épaisseur de 0,5 mm. Ces échantillons ont été soumis aux mêmes conditions de vieillissement que ceux vieillis à Montpellier. L'épaisseur de 0,5 mm a été choisie afin de pouvoir atteindre le claquage, avec les moyens techniques utilisés (alimentation HVDC de 200 kV maximum), lors de ces tests de rigidité diélectrique. De plus, afin d'observer une éventuelle évolution de ce paramètre en fonction de la durée de mise sous contraintes, ils ont été soumis au champ électrique le plus élevé, soit 60 $kV.mm^{-1}$.

Le protocole ainsi que le système de mesure utilisés pour réaliser ces essais ont été présentés dans la partie 3.5 (page 95 du mémoire). Comme pour les échantillons claqués lors des essais sur le matériau à l'état initial (voir Chapitre 4), les claquages survenus en dehors de la zone utile de l'échantillon, soit au-delà d'un rayon de 25 mm depuis le centre de l'échantillon, n'ont pas été considérés. De même, tout comme ce que nous avions décidé pour la détermination de la rigidité diélectrique pour le PRC à l'état initial, les échantillons non claqués sont ici également comptabilisés dans la loi de Weibull, mais la valeur du champ de claquage n'est pas renseignée. A partir de là, les résultats d'essais de claquage ont été traités, par la statistique de Weibull, afin d'obtenir le champ électrique de claquage E_c du matériau isolant.

Quelques exemples de représentation des résultats des tests de rigidité diélectrique selon la statistique de Weibull sont donnés ci après (Figure 104, Figure 105, Figure 106). Les valeurs de rigidité diélectrique (paramètre α) et du facteur de forme (paramètre β) sont donnés dans le Tableau 10, et l'évolution de la rigidité diélectrique est représentée Figure 107 pour les 3 températures de vieillissement. Nous avons également représenté les valeurs de rigidité et de facteur de forme obtenues pour la matériau à l'état initial (voir chapitre 4).

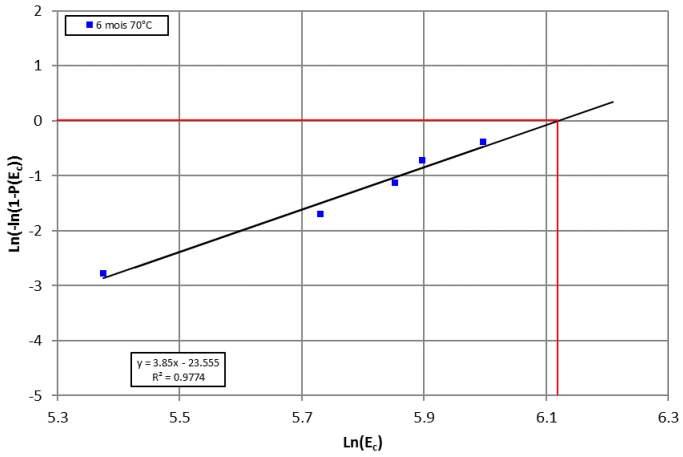


Figure 104 : Représentation des résultats des tests de rigidité diélectrique selon la statistique de Weibull – Echantillons vieillis à 70°C sous 60 kV.mm^{-1} après 6 mois

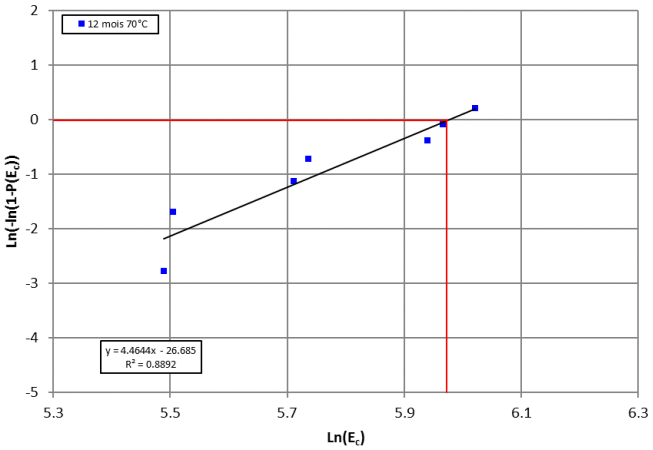


Figure 105 : Représentation des résultats des tests de rigidité diélectrique selon la statistique de Weibull – Echantillons vieillis à 70°C sous 60 kV.mm^{-1} après 12 mois

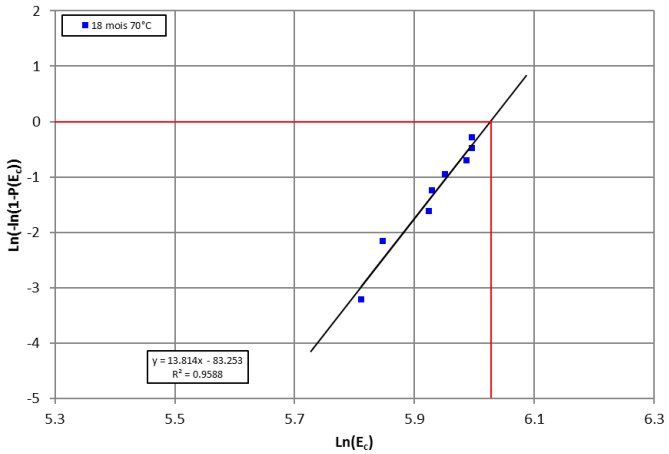


Figure 106 : Représentation des résultats des tests de rigidité diélectrique selon la statistique de Weibull – Echantillons vieillis à 70°C sous 60 kV.mm^{-1} après 18 mois

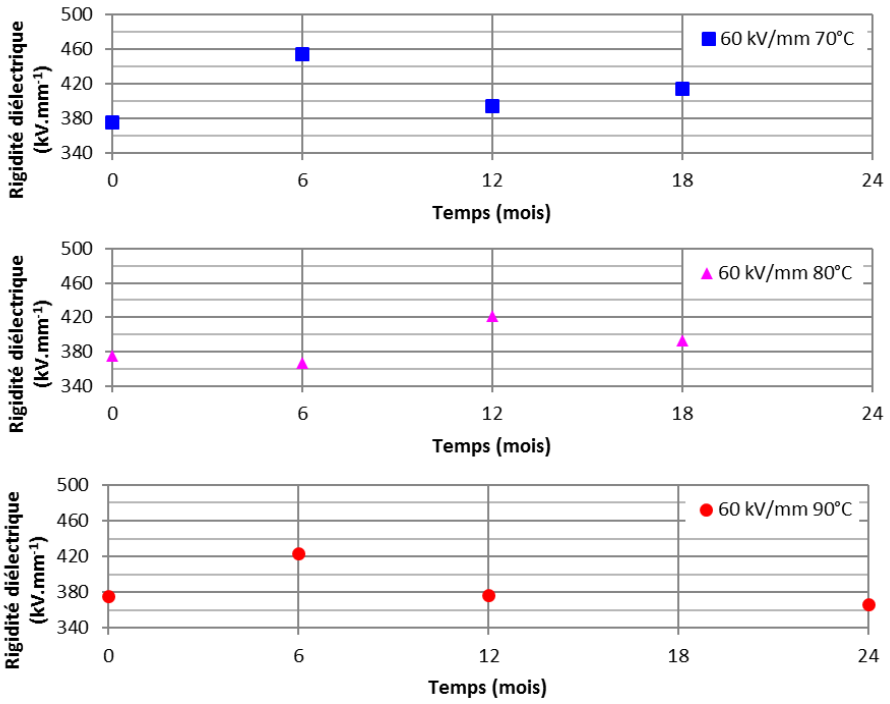


Figure 107 : Evolution de la rigidité diélectrique en fonction de la durée de mise sous contraintes (60 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C)

	70°C		80°C		90°C	
	β Facteur de forme	α= E_C (kV.mm^{-1})	β Facteur de forme	α= E_C (kV.mm^{-1})	β Facteur de forme	α= E_C (kV.mm^{-1})
t_0	15.0	375	15.0	375	15.0	375
t_0 + 6 mois	3.9	454	5.7	367	2.2	424
t_0 + 12 mois	4.5	394	26.7	421	7.8	377
t_0 + 18 mois	13.8	414	15.9	393		
t_0 + 24 mois					3.8	367

Tableau 10 : Résultats des tests de rigidité diélectrique pour les échantillons vieillis sous 60 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C

5.3.3.2. Discussion

Quelle que soit la température de vieillissement des échantillons, les résultats obtenus ne montrent pas de variation significative de la rigidité diélectrique sur les 18 mois (ou 24 mois pour 90°C) de mise sous contraintes. En effet, aucune évolution monotone n'est observée à ces 3 températures. Il apparaît même une certaine dispersion à 70 et 80°C dans l'évolution des valeurs de la rigidité diélectrique déterminée à ces deux températures qui pourrait être expliquée par la dispersion importante des résultats pour quelques points de mesure (nous rappelons que la dispersion est inversement proportionnelle au facteur de forme β). Pour améliorer ces résultats en terme de dispersion, il aurait fallu tester un nombre d'échantillons beaucoup plus important pour chaque condition de vieillissement (jusqu'à plusieurs dizaines [YAH 15]). Malheureusement, pour des raisons techniques relatives à l'encombrement dans les cellules de vieillissement limitant le nombre d'échantillons , cela n'a pas été réalisable.

En considérant donc l'ensemble de ces résultats, il est donc difficille de mettre en évidence une variation significative de la rigidité diélectrique avec les conditions de vieillissement.

5.3.4. Mesures de charges d'espace

Pour chacune des six conditions de vieillissement et pour chaque point de suivi, les mesures de charges d'espace ont été réalisées sur cinq échantillons par la méthode de l'onde thermique (partie 3.2, page 85). A l'image des analyses de charges d'espace réalisées sur le matériau à l'état initial (voir paragraphe 4.5 en page 119). Dans une première approche, nous avons considéré l'évolution des maxima et minima des signaux bruts (courant MOT) jusqu'à 857 jours de mise sous contraintes. Etant donné le temps necessaire pour réaliser les traitements mathématiques, il a été décidé de ne traiter les résultats que d'un échantillon par condition de vieillissement. L'échantillon traité a été choisi selon le processus suivant : à partir des évolutions des maximums et minimums, une moyenne a été réalisée sur l'ensemble des 5 échantillons, puis par comparaison, l'échantillon présentant l'évolution la plus proche de la moyenne a été sélectionné. Les courants MOT relevés sur cet échantillon représentatif ont ensuite été traités afin de déterminer les distributions spatiales du champ électrique résiduel, du champ électrique total (en considérant le champ résiduel et le champ électrique appliqué lors du test de vieillissement) ainsi que la densité de charge d'espace.

Durant l'essai de vieillissement, la tension positive a été appliquée du coté de l'électrode présentant le profil Rogowski (nous l'appelerons anode pour la suite de l'étude). Par contre, les mesures MOT ont été réalisées en appliquant le stimulus thermique du coté de la cathode. Par conséquent, si on considère le champ électrique appliqué dans les distributions spatiales de champ interne, ce dernier sera négatif. Ainsi, le champ électrique maximal supporté localement par le matériau isolant correspondra à la valeur minimale observée sur la courbe et respectivement, le champ électrique minimal coincidera avec la valeur du champ électrique la plus élevée sur la courbe. Par ailleurs, le champ électrique total E_T est déterminé en additionant le champ électrique appliqué E_a (ayant donc une valeur négative) au champ électrique résiduel E_R dû à la charge d'espace comme suit **(E 5.1)** :

$$\boldsymbol{E_T = E_R + E_a} \qquad \textbf{E 5.1}$$

Ces analyses seront complétées par l'introduction d'un facteur de renforcement de champ électrique (FEF – Field Enhancement Factor). Ce facteur correspond à la valeur locale maximale de champ électrique total E_T, ramenée au champ électrique appliqué E_a (**E 5.2**). Un renforcement local de champ électrique interne est donc avéré lorsque ce facteur FEF est supérieur à 1. La position du renforcement maximal pouvant évoluer au cours du vieillissement, le suivi de l'évolution du FEF sera couplé au suivi de la position du champ électrique maximal dans l'épaisseur d'isolant, duquel découle la valeur du facteur de renforcement.

$$\boldsymbol{FEF = \frac{E_T}{E_a}} \qquad \textbf{E 5.2}$$

Les résultats obtenus ont été analysés dans un premier temps selon le champ électrique appliqué puis, dans un second temps, selon la température de vieillissement. Il est à noter qu'en raison de la maintenance du système de mesure, il n'y a pas eu de point de suivi entre 583 et 691 jours de mise sous contraintes.

5.3.4.1. Vieillissements sous 30 kV.mm^{-1}

5.3.4.1.1. Echantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} à 70°C

Le bilan des courants MOT relevés sur les cinq échantillons vieillis à 70°C sous 30 kV.mm^{-1} est représenté dans la Figure 108. Pour l'ensemble des échantillons mesurés au fil du test de vieillissement, une évolution significative des courants d'onde thermique est clairement observable. Cette observation est valable pour l'ensemble des tests.

Il est à noter également que l'évolution des signaux est particulièrement homogène pour les 5 échantillons suivis. Cette homogénéité de comportement sera également observée pour les cinq autres conditions de vieillissement.

Le choix de l'échantillon analysé en termes de profils de champ et de charges d'espace s'est porté sur celui qui était le plus caractéristique des moyennes de maxima et minima. Nous avons ainsi opté pour l'échantillon CE2.

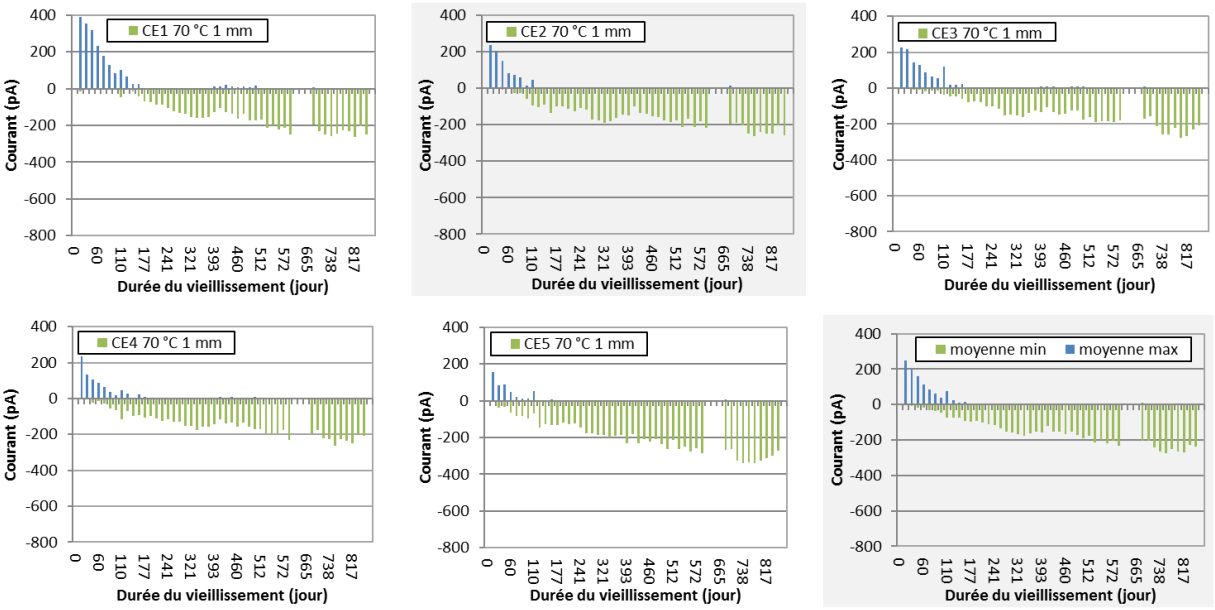


Figure 108 : Evolutions des minima et maxima des courants MOT et moyennes sur les 5 échantillons (30 kV.mm^{-1} à 70°C)

La Figure 109 représente l'évolution du champ électrique interne résiduel pour l'échantillon CE2 sur les 857 jours de mise sous contraintes.

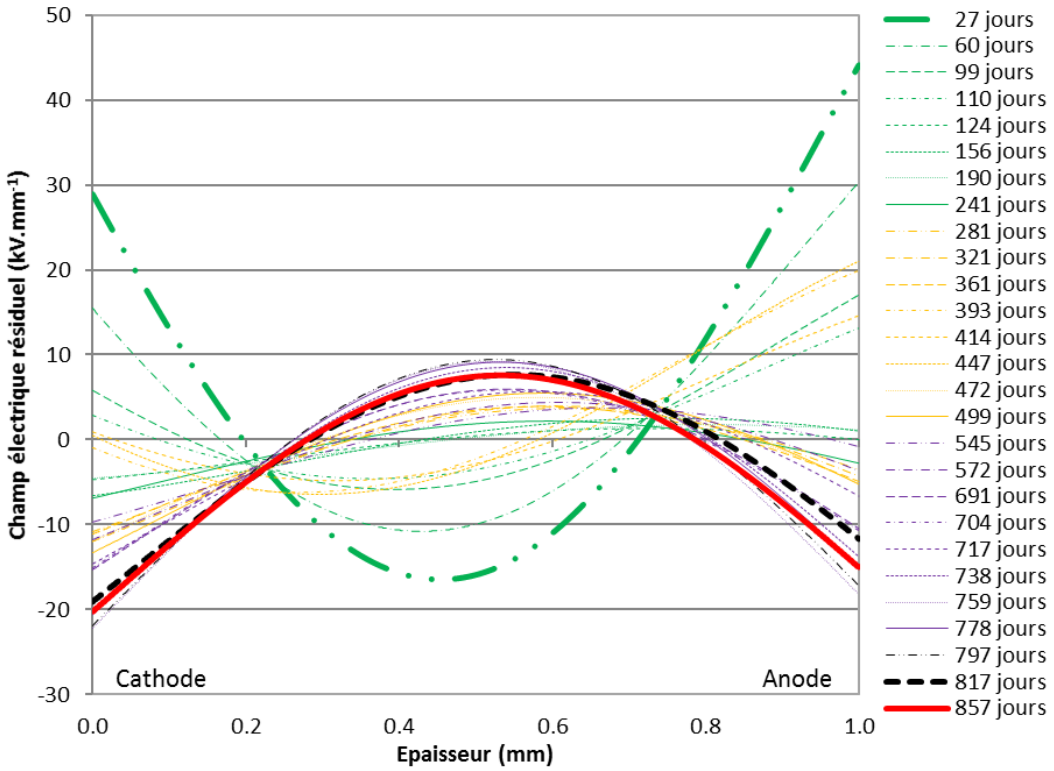


Figure 109 : Evolution du champ électrique résiduel dû à la charge d'espace (30 kV.mm^{-1} à 70°C)

L'analyse montre clairement des distorsions de champ électrique interne dues à la présence des charges d'espace. Le champ électrique résiduel est tout d'abord renforcé au centre de l'échantillon (-16 kV.mm^{-1}), puis tend à diminuer pour s'inverser à partir de 124 jours. A partir de cette durée, le champ électrique résiduel se trouve légèrement renforcé aux électrodes (jusqu'à -11 kV.mm^{-1} à la cathode et -5 kV.mm^{-1} à l'anode). Par la suite, le profil de champ s'inverse à nouveau, entre 393 à 447 jours de vieillissement, pour tendre à nouveau et de façon établie, après 472 jours et jusqu'à la fin du suivi, vers un renforcement de champ vers les électrodes de l'échantillon. Ainsi, à partir de 472 jours, un renforcement de champ est observé au voisinage des électrodes ; ce renforcement peut atteidre au maximum, après 759 jours, -22 kV.mm^{-1} à la cathode et -18 kV.mm^{-1} à l'anode. Par contre, dans un même temps, une diminution de 9 kV.mm^{-1} est observée au centre de l'épaisseur. Ces distorsions semblent osciller au cours du temps, et tendre vers une légère augmentation, à l'image de la composante négative des signaux de mesure (Figure 108).

En opérant une translation des profils de champs électriques résiduels de -30kV.mm^{-1} (correspondant au champ électrique appliqué en test de vieillissement), les valeurs de champ électrique correspondent au champ électrique total, suceptible d'être supporté par l'isolant sous contraintes continues (Figure 110). Il est pertinent de s'intéresser à ces profils pour décrire les éventuels renforcements de champ pouvant exister dans l'isolant PRC, à cause de l'existence et du développement des charges d'espace.

Nous pouvons ainsi remarquer sur la Figure 110 que le champ électrique total est principalement renforcé au centre de l'échantillon où le champ interne dépasse sensiblement les -30 kV.mm^{-1} (-46 kV.mm^{-1} au bout de 27 jours). Après la dernière inversion du profil de champ (au bout de 472 jours), ce dernier atteint localement -52 kV.mm^{-1} à la cathode et -48 kV.mm^{-1} à l'anode (pour -21 kV.mm^{-1} au centre de l'échantillon).

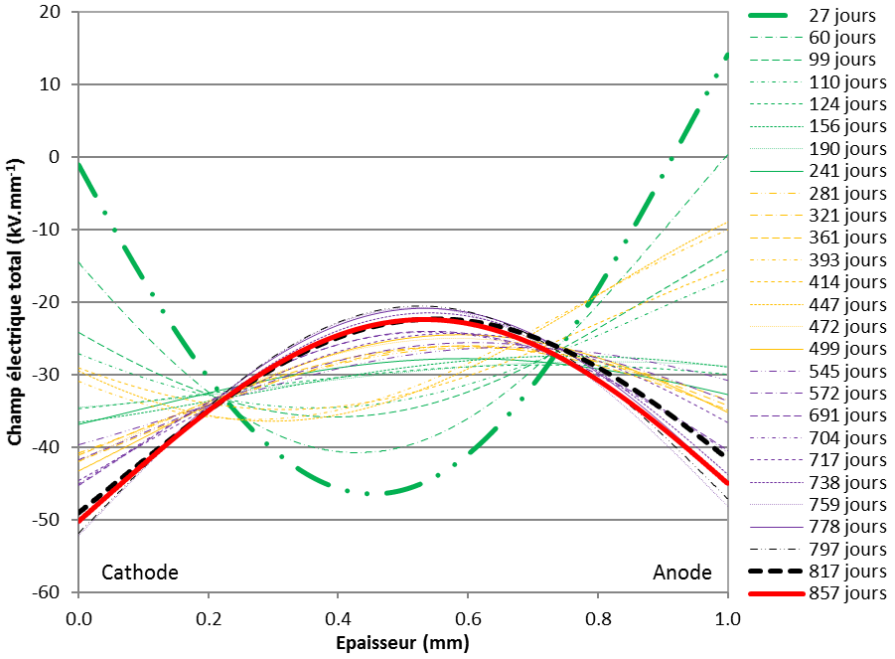


Figure 110 : Evolution du champ électrique total (30 kV.mm^{-1} à 70°C)

Au début du test de vieillissement, les distorsions de champ électrique observées se traduisent donc par une diminution de champ à proximité des électrodes et une augmentation au niveau du centre de l'échantillon (renforcement de champ). Ensuite, le renforcement du champ apparaît au voisinage des électrodes et une diminution est observée au centre, signe d'un basculement du type de charge majoritaire. Cette hypothèse est vérifiée en

s'intéressant à la densité de charges d'espace (Figure 111).

Ainsi, en début de test de vieillissement, la densité de charge d'espace révèle tout d'abord une homocharge dominante (-3,3 C.m^{-3} à la cathode et 3,3 C.m^{-3} à l'anode), signe que le phénomène d'injection de charges semble dominer sur le phénomène de conduction puisque, les charges accumulées au voisinage des électrodes sont de même polarité que celle des électrodes. Ensuite, les densités de charges diminuent rapidement jusqu'à observer une inversion une première fois après 124 jours, comme pour le champ électrique. La charge majoritaire passe alors à l'hétérocharge puisque les charges accumulées aux électrodes sont de polarité opposée à celles des électrodes. Après cette inversion de signe, la densité de charges est alors faible dans l'échantillon (0,18 C.m^{-3} à la cathode), mais augmente de façon régulière pour atteindre 0,73 C.m^{-3} à la cathode après 361 jours, puis après avoir quelque peu oscillé, atteint 1,5 C.m^{-3} après 857 jours de mise sous contraintes.

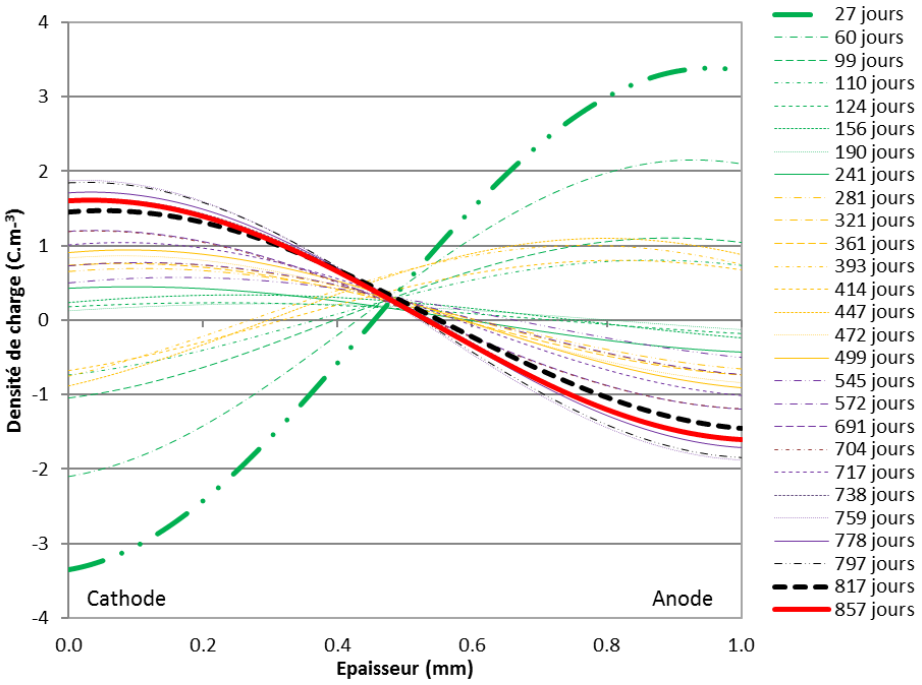


Figure 111 : Evolution de la densité de charges d'espace (30 kV.mm^{-1} à 70°C)

L'évolution du facteur de renforcement de champ électrique (FEF - Field Enhancement Factor), ainsi que la position du champ électrique maximal au cours du temps (Figure 112), montrent parfaitement l'historique que suit l'échantillon soumis à ce type de contraintes. On peut ainsi noter des oscillations correspondant aux inversions de profil détaillées dans les analyses précédentes.

Le renforcement maximal décroit jusqu'à la première inversion de profil, passant de 1,6 à 1,2 après 124 jours, puis oscille sous un facteur de 1,6 dont les augmentations et diminutions suivent les changements de type de charge majoritaire. La dernière inversion donnant lieu à une hétérocharge majoritaire après 472 jours montre une lente augmentation jusqu'à un maximum de 1,74 obtenu après 759 jours (soit une valeur d'environ 52 kV.mm^{-1} du coté de la cathode), puis une sorte de stabilisation est observée.

Le suivi de la position du renforcement maximal de champ dans l'épaisseur montre le décalage progressif de ce maximum du centre vers la cathode après 124 jours puis le retour à une homocharge dominante entre 393 et 447 jours, et enfin le retour à l'hétérocharge jusqu'à la fin du suivi.

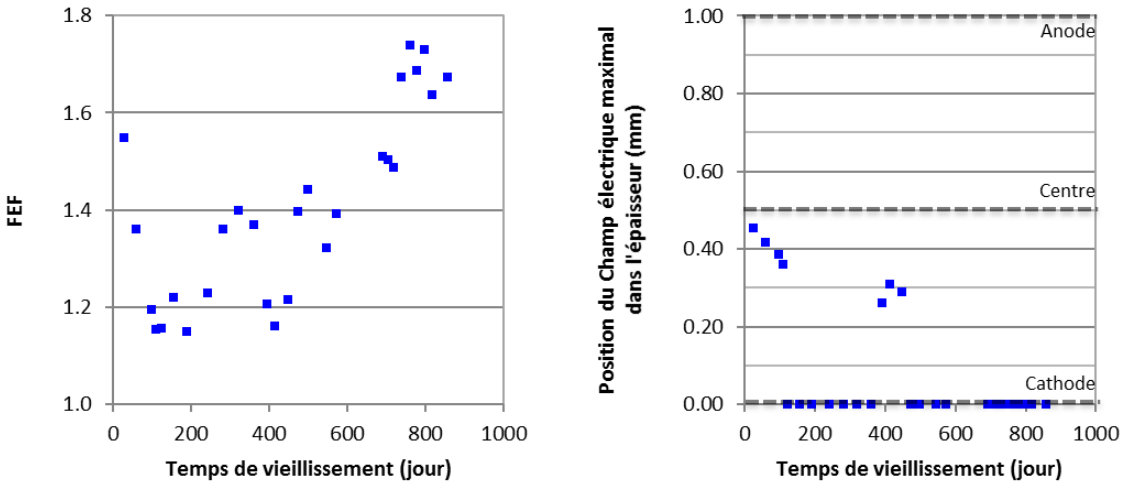


Figure 112 : Evolution du FEF et de la position du champ électrique maximal (30 kV.mm^{-1} à 70°C)

5.3.4.1.2. Echantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} à 80°C

Comme pour le test de vieillissement effectué sous 70°C, la similitude d'évolution entre les mesures de charge d'espace réalisées sur les cinq échantillons soumis à 80°C est clairement visible et une évolution significative des courants d'onde thermique est clairement observable pour l'ensemble des échantillons mesurés au fil du test de vieillissement (Figure 113).

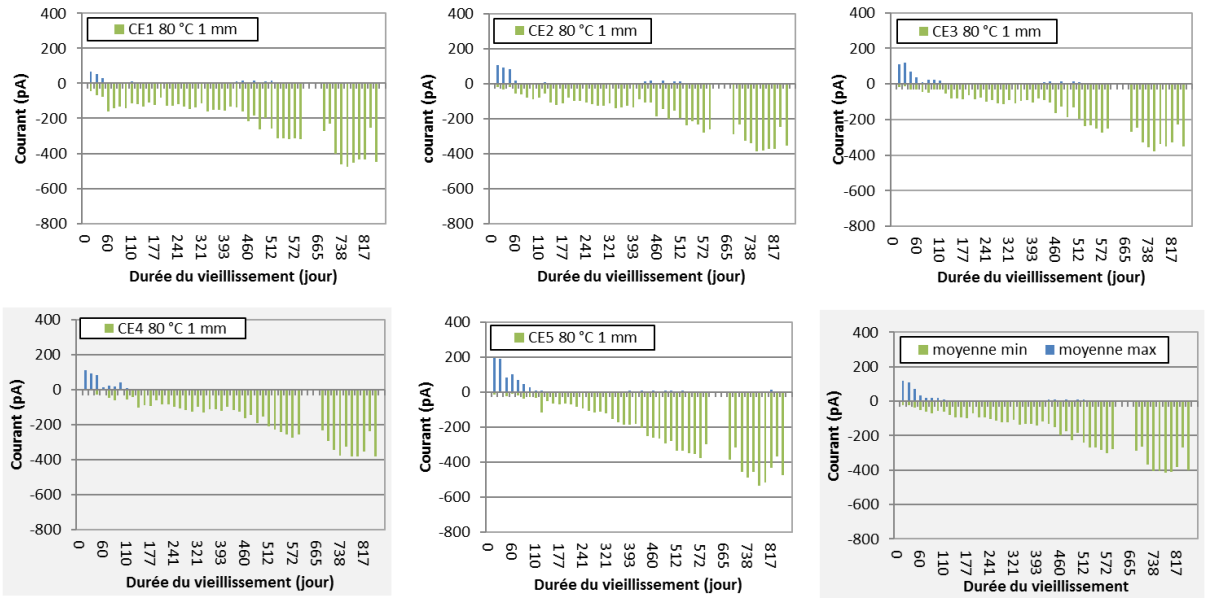


Figure 113 : Evolutions des minima et maxima de courants MOT et moyenne sur les 5 échantillons (30 kV.mm^{-1} à 80°C)

L'échantillon que nous avons jugé comme le plus représentatif de la moyenne est l'échantillon CE4. Les courants mesurés sur cet échantillon ont été traités mathématiquement de façon à obtenir les distributions de champ électrique résiduel, de champ total et de charges d'espace. L'évolution des distributions de champ électrique résiduel est présentée dans la Figure 114.

Les analyses du champ électrique résiduel montrent qu'en début de vieillissement le champ électrique est renforcé au centre de l'échantillon (-10 kV.mm^{-1}), par rapport aux électrodes (14 kV.mm^{-1} à la cathode et 28 kV.mm^{-1} à l'anode). Ces valeurs de renforcement au centre diminuent progressivement jusqu'à 190 jours pour atteindre -3 kV.mm^{-1}.

Après 208 jours, le renforcement du champ est désormais apparent au niveau des électrodes (-5 kV.mm^{-1} à la cathode, où le renforcement est maximal). Ces profils restent relativement stables jusqu'à 499 jours, puis augmentent tout en oscillant jusqu'à un maximum atteint après 778 jours (champ électrique renforcé au voisinage des électrodes, avec notamment -38 kV.mm^{-1} à la cathode). En fin de suivi (857 jours), la valeur du champ observée à la cathode est de -32 kV.mm^{-1}.

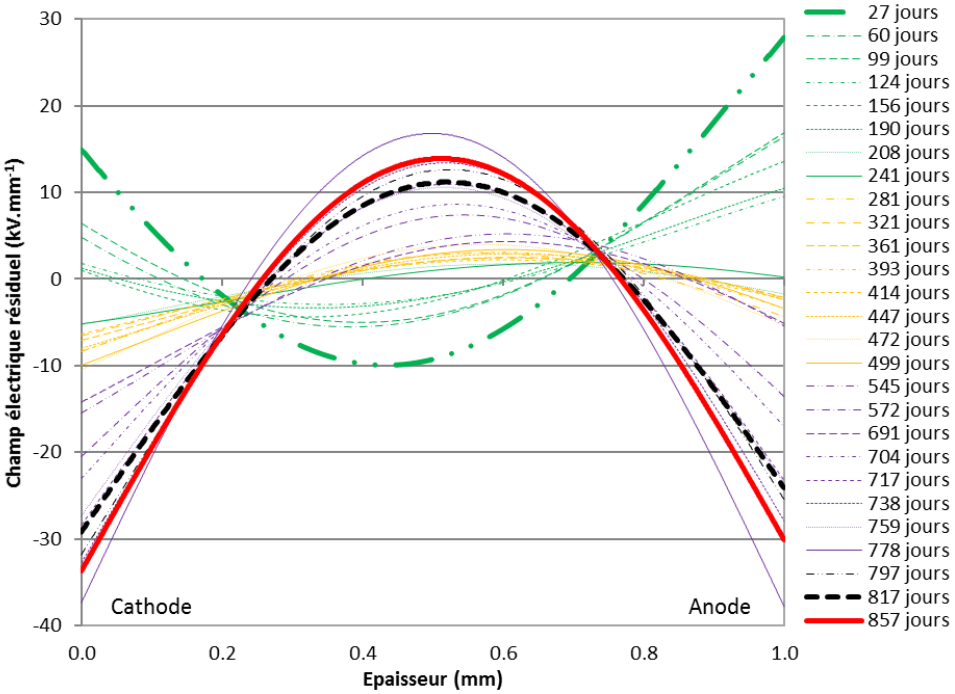


Figure 114 : Evolution du champ électrique résiduel dû à la charge d'espace (30 kV.mm^{-1} à 80°C)

Le champ électrique total (Figure 115), tenant compte du champ appliqué (-30 kV.mm^{-1}), reprend les mêmes tendances que l'analyse du champ électrique résiduel.

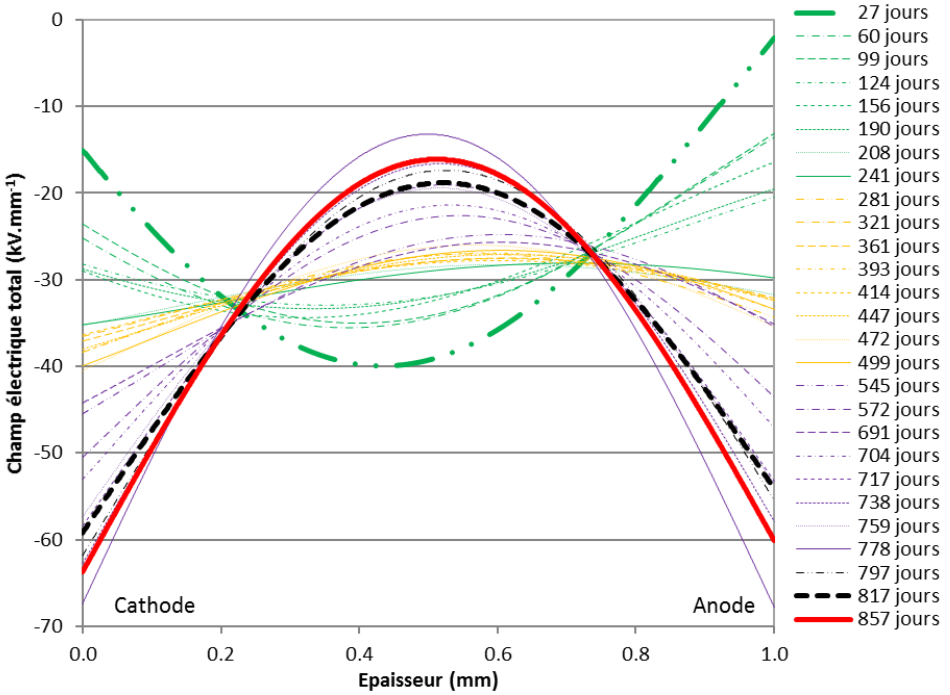


Figure 115 : Evolution du champ électrique total (30 kV.mm^{-1} à 80°C)

Ces distributions de champ total permettent d'observer les valeurs atteintes lorsque le champ électrique appliqué de -30 kV.mm^{-1} est pris en considération. La distribution correspondant au début du suivi montre un champ électrique total de -40 kV.mm^{-1} au centre de l'échantillon et des valeurs de champ plus faibles que le champ appliqué au niveau des électrodes (-16 kV.mm^{-1} à la cathode et -2 kV.mm^{-1} à l'anode). Une fois l'inversion de profil effectuée, le champ électrique total se stabilise d'abord puis croit pour atteindre une valeur maximale de -68 kV.mm^{-1} aux électrodes (pour 778 jours), soit -38 kV.mm^{-1} de plus que le champ appliqué.

L'évolution des distributions de densités de charge d'espace est présentée dans la Figure 116.

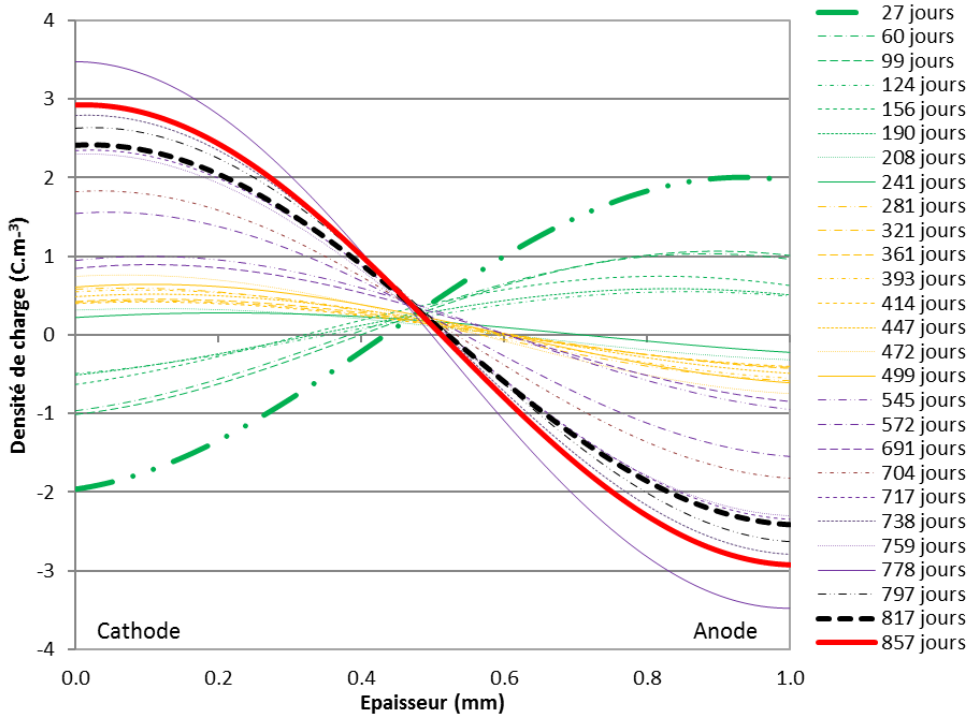


Figure 116 : Evolution de la densité de charges d'espace (30 kV.mm^{-1} à 80°C)

Le suivi de la densité de charge d'espace (Figure 116) montre que le test de vieillissement débute par la présence de charges négatives au voisinage de la cathode et de charges positives près de l'anode (respectivement -2 C.m^{-3} et 2 C.m^{-3}). En début de test, une homocharge dominante est donc clairement établie. La distribution de charges diminue ensuite jusqu'à s'inverser après 208 jours, pour observer une hétérocharge dominante ; ce qui correspond avec l'inversion de profil du champ électrique déterminée auparavant. Les densités de charge restent faibles jusqu'à 499 jours (0,6 C.m^{-3} aux électrodes), puis augmentent de façon irrégulière pour atteindre jusqu'à 3,5 C.m^{-3} aux électrodes après 778 jours de mise sous contraintes. En fin de suivi (857 jours), le niveau des densités de charges atteint environ 3 C.m^{-3} au niveau des électrodes.

Le suivi du FEF (Figure 117) permet d'observer deux périodes sur la durée du test. Une première durant laquelle le champ électrique est relativement stable dans l'isolant, jusqu'à 499 jours (FEF de l'ordre de 1,3), puis une seconde s'étendant jusqu'à la fin du test de vieillissement, durant laquelle le renforcement maximal augmente progressivement, puis oscille autour d'une valeur de 2. Lors de cette période, le FEF atteint jusqu'à 2,3 , soit -68 kV.mm^{-1}. Durant la phase de stabilisation, le maximum de champ est d'abord localisé au centre de l'échantillon puis se déplace progressivement vers la cathode au moment de la bascule vers l'hétérocharge dominante (208 jours), puis reste localisée à la cathode jusqu'à la fin du suivi.

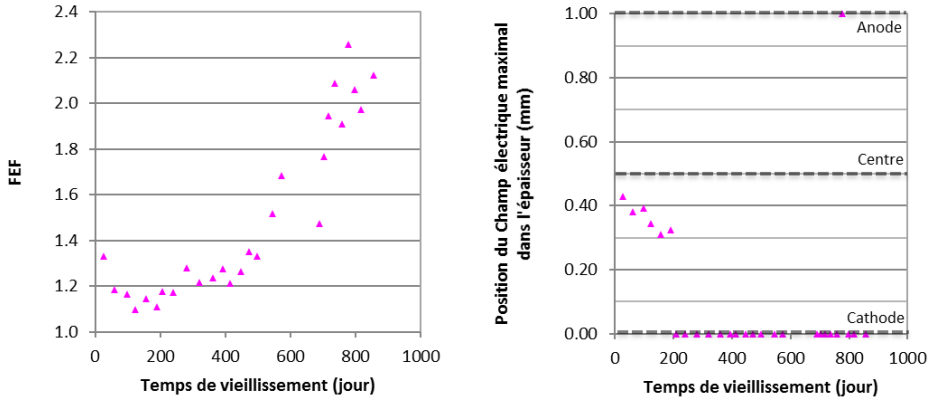


Figure 117 : Evolution du FEF et de la position du champ électrique maximal (30 kV.mm^{-1} à 80°C)

5.3.4.1.3. Echantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} à 90°C

Pour cette série d'échantillons vieillis à 90°C, l'échantillon considéré comme représentatif du comportement de l'ensemble des 5 échantillons porte la référence CE1 (échantillon au comportement le plus proche de l'évolution des moyennes – voir Figure 118).

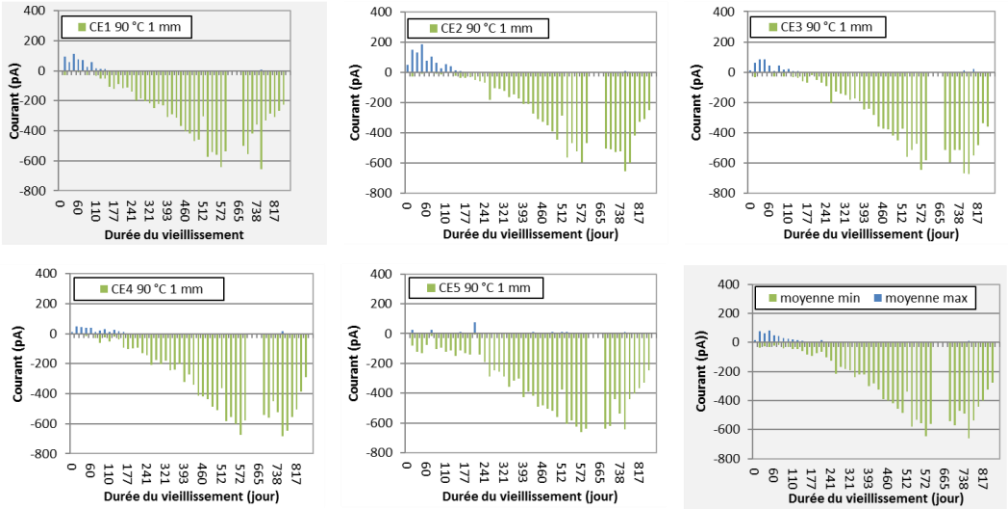


Figure 118 : Evolutions des minima et maxima de courants MOT et moyennes sur les 5 échantillons (30 kV.mm^{-1} à 90°C)

Les distributions de champ électrique dans l'échantillon CE1 sont présentées dans la Figure 119. Le premier point de mesure traité après 27 jours fait état d'un renforcement au centre de l'échantillon (-6 kV.mm^{-1}) et d'un abaissement de champ aux électrodes (8 kV.mm^{-1} à la cathode et 17 kV.mm^{-1} à l'anode). A partir de 156 jours, le renforcement de champ s'avère relativement faible et se situe vers les électrodes (-6 kV.mm^{-1} à la cathode). Notons que le passage par cet état électrique, durant lequel la distorsion du champ résiduel est particulièrement faible, pourrait laisser supposer l'existence d'un moment pour lequel la distorsion est nulle par un effet de compensation des types de charges présents dans les plans d'épaisseur parallèles aux électrodes. Cette constatation est également valable pour les 5 autres conditions de vieillissement. Pour rappel, les techniques de charges d'espace ne sont sensibles qu'au bilan net de charges dans chaque plan traversé par l'onde de température. Une courte période de stabilité du profil de champ (faible distorsion) est ensuite observée jusqu'à 281 jours de mise sous contraintes, puis le renforcement observé aux électrodes augmente pour atteindre notamment -64 kV.mm^{-1} à la cathode après 759 jours. Les distributions de champ et les niveaux observés entament alors une baisse régulière après 759 jours de vieillissement pour atteindre -12 kV.mm^{-1} à la cathode en fin de vieillissement (soit 857 jours), et 3 kV.mm^{-1} au centre de l'échantillon.

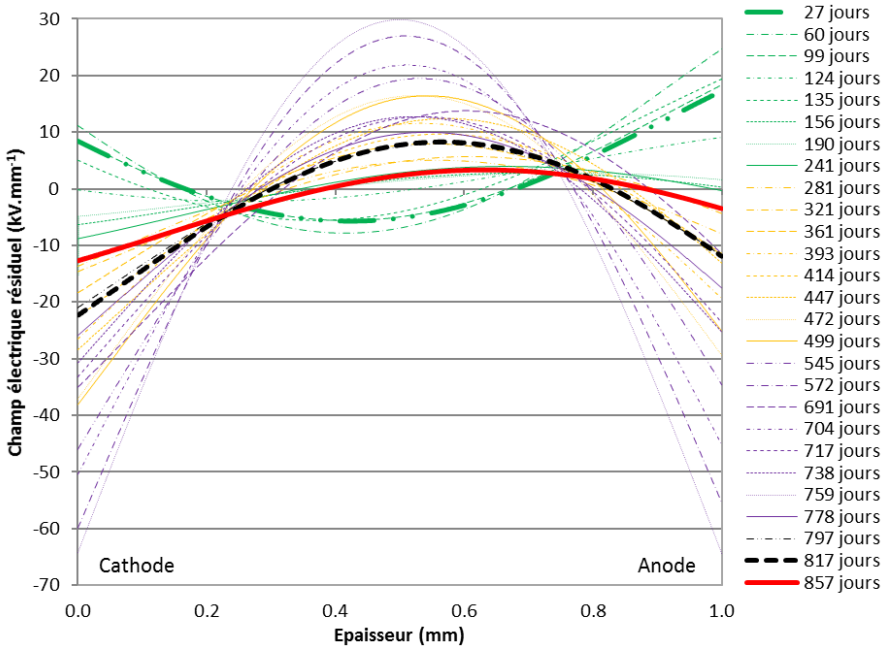


Figure 119 : Evolution du champ électrique résiduel dû à la charge d'espace (30 kV.mm^{-1} à 90°C)

En se focalisant maintenant sur le suivi du champ total (Figure 120), nous pouvons observer que lorsque le renforcement maximal est localisé au centre de l'épaisseur ; ainsi, en début de vieillissement, le champ total atteint -38 kV.mm, soit 8 kV de plus de la champ appliqué de 30 kV.mm^{-1}. Par contre, après 759 jours de vieillissement, la valeur du champ total est de -94 kV.mm^{-1} au niveau des électrodes, correspondant à un champ interne plus de 3 fois supérieur au champ appliqué. En fin de vieillissement, cette valeur du champ total près de la cathode est toutefois retombée à -42 kV.mm^{-1}. Cette importante variation du renforcement est étudiée dans la partie relative aux discussions (partie 5.3.4.5, page 171).

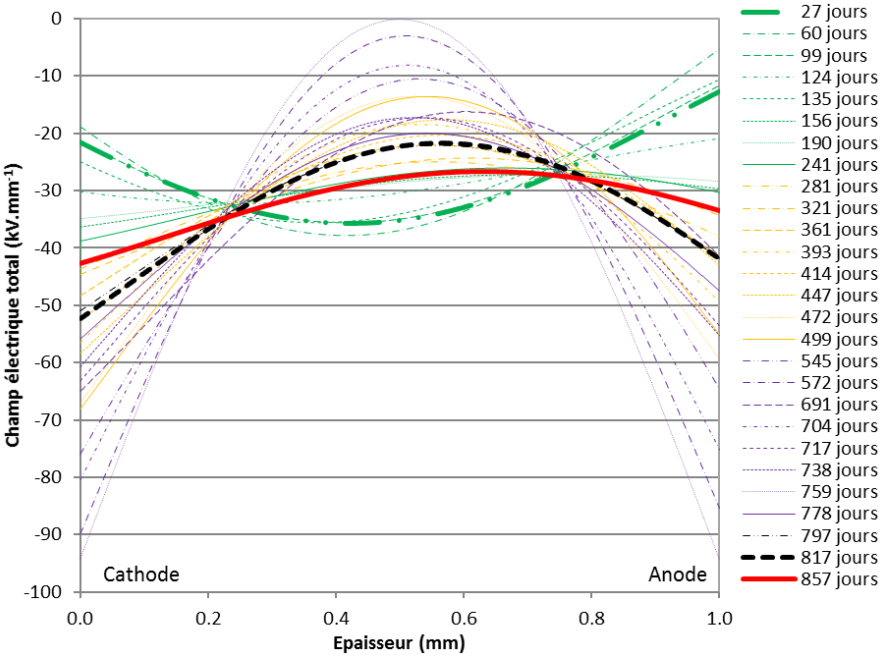


Figure 120 : Evolution du champ électrique total (30 kV.mm^{-1} à 90°C)

L'évolution des densités de charges d'espace relatives au vieillissement (30 kV.mm^{-1} à 90°C) est présentée dans la Figure 121.

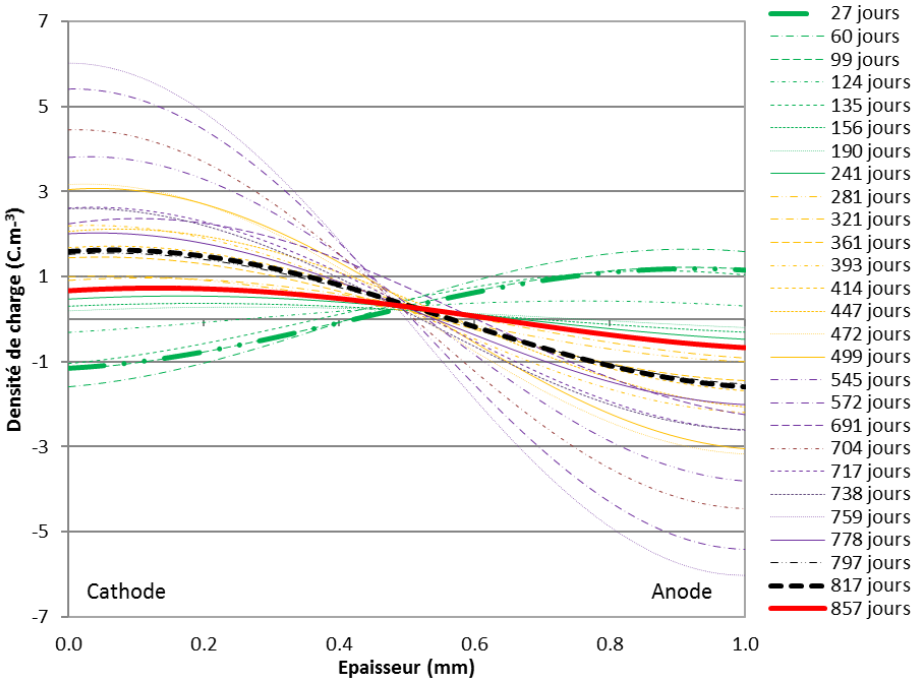


Figure 121 : Evolution de la densité de charges d'espace (30 kV.mm^{-1} à 90°C)

Le suivi des densités de charges d'espace montre là encore que, au début du test de vieillissement (jusqu'à 135 jours), la charge majoritaire est de type homocharge avec, à la cathode, une valeur de -1,2 C.m^{-3} après 27 jours ; le maximum d'homocharge étant observé après 60 jours (-1,6 C.m^{-3}). A partir de 156 jours, la charge majoritaire au voisinage de la cathode s'inverse pour devenir positive, alors qu'elle devient négative à proximité de l'anode. L'hétérocharge devient donc dominante après 156 jours et reste stable et relativement faible jusqu'à 241 jours (entre 0,2 et 0,5 C.m^{-3}). Ensuite, la densité de charge croit pour atteindre un maximum de 6 C.m^{-3} après 759 jours de mise sous contraintes, puis diminue jusqu'à 0,7 C.m^{-3} en fin de test de vieillissement (après 857 jours).

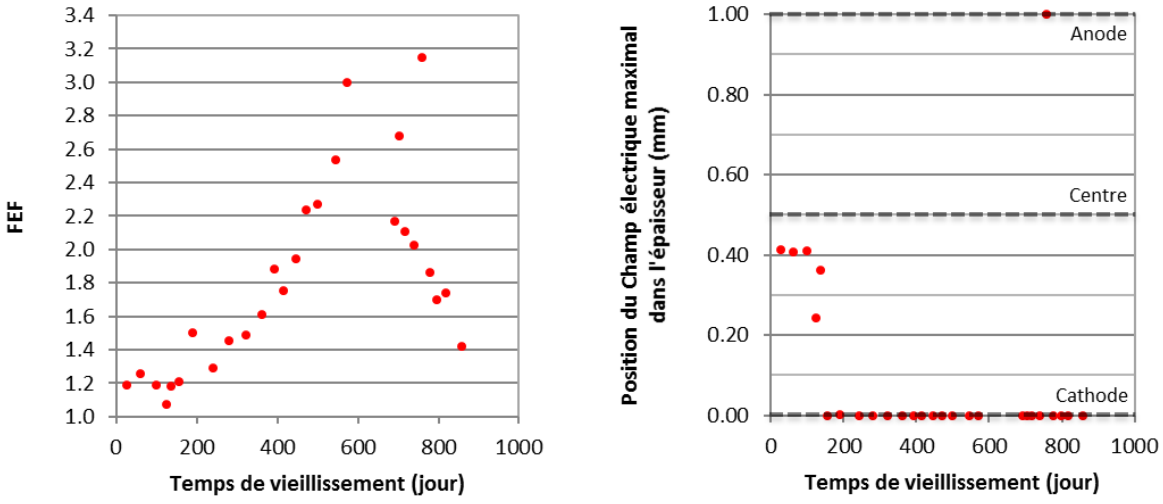


Figure 122 : Evolution du FEF et de la position du champ électrique maximal (30 kV.mm^{-1} à 90°C)

Le suivi du FEF et de la position du renforcement maximal de champ (Figure 122) montre clairement une période de stabilité comprenant la période pendant laquelle une homocharge est dominante (de 27 à 241 jours), ainsi que celle pour laquelle l'hétérocharge est stabilisée (après 241 jours).

Ainsi, le FEF demeure inférieur à 1,3 puis augmente de façon irrégulière jusqu'à un maximum atteint de 3,1 ; ce qui revient à considérer localement l'existence d'un champ total trois fois plus important que le champ électrique appliqué après 778 jours (95 kV.mm^{-1} près de la cathode). Après ce maximum, le facteur diminue jusqu'à une valeur d'environ 1,4.

En considérant la position du renforcement maximal de champ, ce dernier est dans un premier temps localisé au voisinage du centre de l'échantillon, puis il se déplace vers la cathode à partir de 156 jours pour y rester localisé jusqu'à la fin du test de vieillissement.

Si l'on compare ces tests avec les tests réalisés sous 30 kV.mm^{-1} à 70 et 80°C, il est à noter que ce déplacement vers la cathode, correspondant à la stabilisation du phénomène d'hétérocharge, apparaît d'autant plus tôt lors du test de vieillissement que la température est élevée : 156 jours pour 90°C, 208 jours pour 80°C et 472 jours pour 70°C.

5.3.4.2. Vieillissements sous 60 kV/mm

5.3.4.2.1. Echantillons vieillis sous 60 kV.mm^{-1} à 70°C

Les évolutions des signaux MOT, présentées dans la Figure 123, s'avèrent très différentes lorsque le vieillissement est opéré sous 60 kV.mm^{-1}.

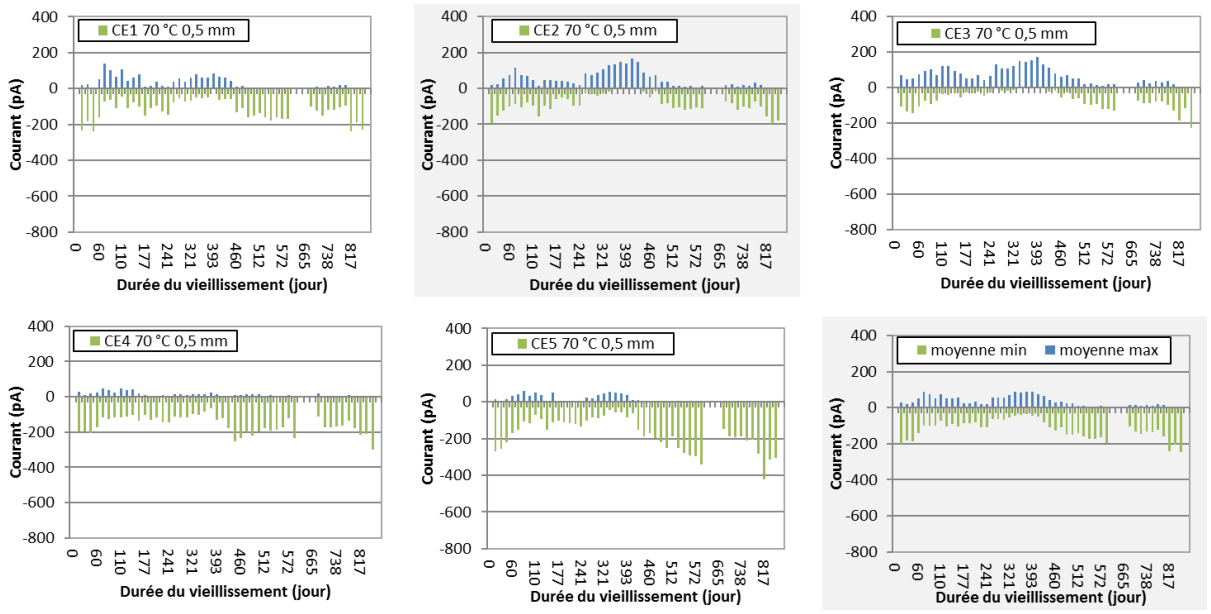


Figure 123 : Evolutions des minima et maxima des courants MOT et moyennes sur les 5 échantillons (60 kV.mm^{-1} à 70°C)

En fonction des différentes évolutions observées sur les 5 échantillons (Figure 123), et en comparaison avec les moyennes déterminées, nous avons considéré l'échantillon CE2 comme étant le plus représentatif de la série. L'évolution du champ électrique résiduel, au fil de ces conditions de vieillissement, est présenté dans la Figure 124.

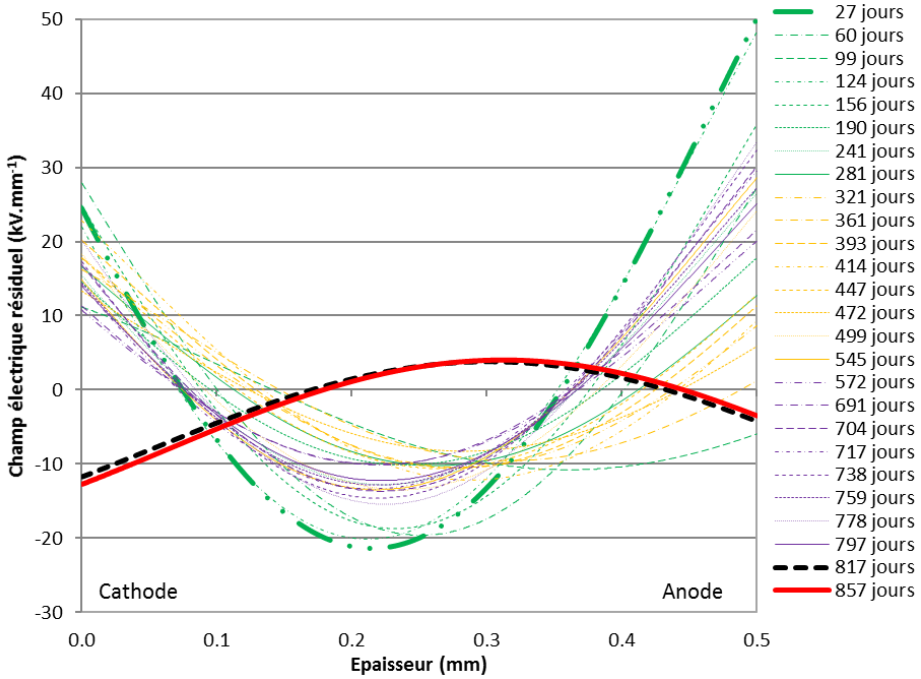


Figure 124 : Evolution du champ électrique résiduel dû à la charge d'espace (60 kV.mm^{-1} à 70°C)

Le profil du champ électrique résiduel présente, dès le début de la mise sous contraintes, un renforcement du champ au centre de l'échantillon de -21 kV.mm^{-1} et des abaissements significatifs au voisinage des électrodes (25 kV.mm^{-1} à la cathode et 50 kV.mm^{-1} à l'anode). Par rapport aux valeurs relevées pour le test sous 30 kV.mm^{-1} à 70°C, et pour un champ électrique appliqué deux fois plus grand, nous pouvons constater que ces valeurs de champ sont sensiblement comparables (environ -17 kV.mm^{-1} au centre, 29 kV.mm^{-1} à la cathode, 44 kV.mm^{-1} à l'anode, sous 30 kV.mm^{-1}). Dans la suite de l'essai, le champ électrique résiduel varie relativement peu au centre de l'échantillon (entre -10 et -20 kV.mm^{-1}) ainsi qu'à la cathode (avec cependant une valeur oscillant autour de 15 kV.mm^{-1}).

Au voisinage de l'anode, électrode en contact avec la haute tension, le champ électrique montre une variation bien plus importante (de 1 à 50 kV.mm^{-1}). Cela pourrait indiquer que la contrainte de champ la plus élevée perturbe l'établissement d'un profil stabilisé à cause d'une injection de charges bien plus importante que sous 30 kV.mm^{-1}. Il est à noter que le profil de champ s'inverse après 817 jours de mise sous contraintes, donc quasiment à la fin de la durée du test de vieillissement.

L'importante distorsion causée par la charge d'espace, une fois intégrée au champ électrique appliqué, permet d'observer le champ électrique qui pourrait être supporté en réalité par l'isolant PRC durant l'essai (Figure 125).

C'est en fait en début de vieillissement, après 27 jours, que l'on observe le renforcement de champ électrique maximal ; il atteint une valeur de -81 kV.mm^{-1} au centre de l'échantillon (soit 21 kV.mm^{-1} de plus que le champ appliqué) et des valeurs minimales à proximité de la cathode (-35 kV.mm^{-1}) et de l'anode (-10 kV.mm^{-1}). La distribution de champ électrique total fluctue ensuite, comme nous l'avons vu dans l'étude du champ électrique résiduel, jusqu'à l'inversion du profil à 817 jours, avec dans ce cas un renforcement de champ du coté des électrodes et un abaissement au centre de l'échantillon. Compte tenu du champ électrique appliqué (60 kV.mm^{-1}), la distorsion ainsi que les valeurs de champ total après 857 jours sont assez faibles (-56 kV.mm^{-1} au centre, -72 kV.mm^{-1} à la cathode et -64 kV.mm^{-1} à l'anode).

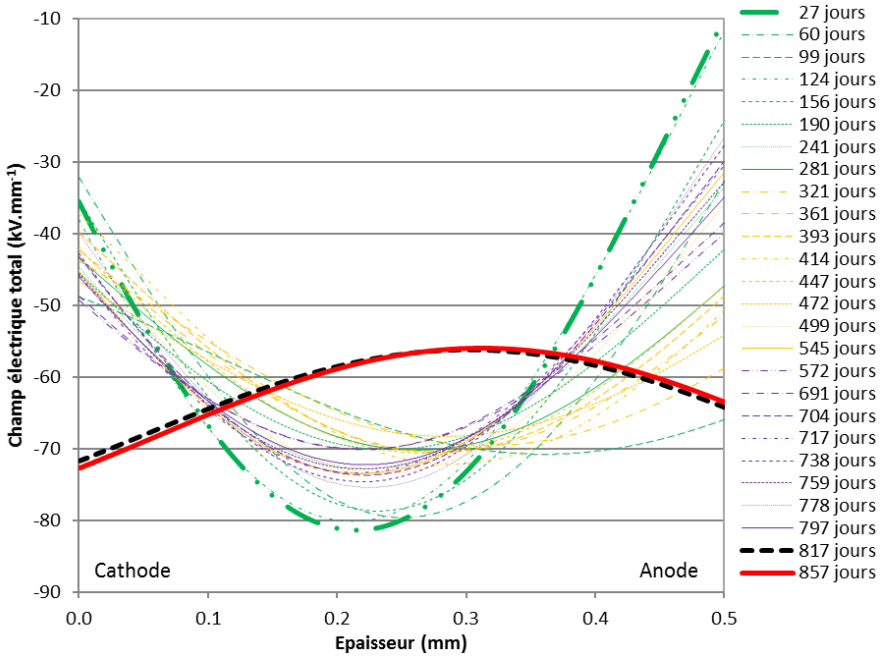


Figure 125 : Evolution du champ électrique total (60 kV.mm^{-1} à 70°C)

Les profils de charges d'espace (Figure 126) correspondent à une densité de charge de type homocharge aux électrodes.On peut noter ici une forte densité de charges (7,3 C.m^{-3}) qui s'amenuise avec le temps de mise sous contraintes, avec une variation des valeurs d'environ 4 à 5 C.m^{-3} aux électrodes jusqu'à 797 jours de vieillissement. A partir de 817 jours, la densité de charges passe ensuite du régime d'homocharge à un régime d'hérétocharge dominante (avec notamment 1 C.m^{-3} à la cathode).

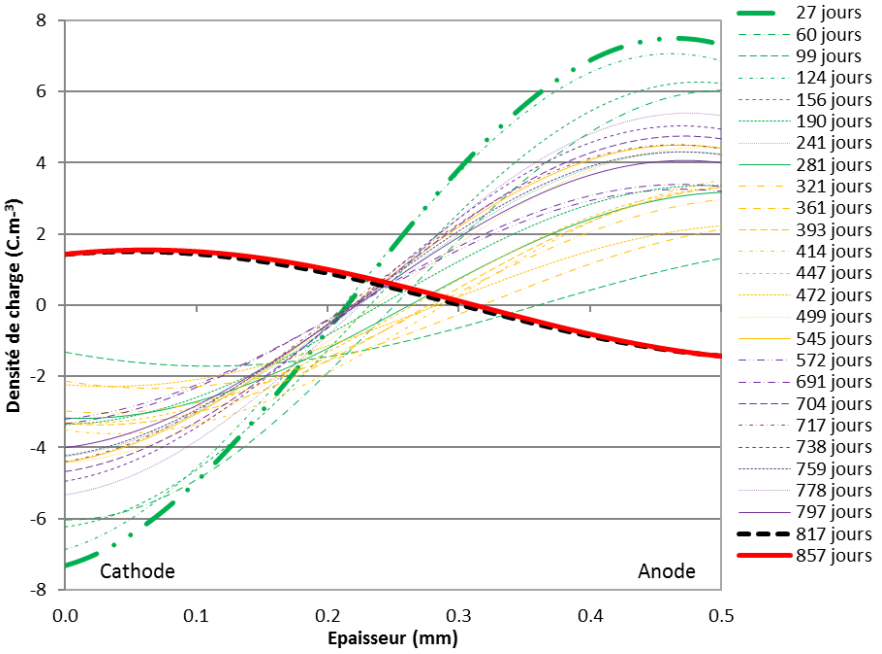


Figure 126 : Evolution de la densité de charges d'espace (60 kV.mm^{-1} à 70°C)

Le facteur de renforcement de champ (FEF) peut être considéré comme quasi-constant au cours du temps (Figure 127). En effet, après une valeur pouvant atteindre 1,3 jusqu'à 156 jours de vieillissement, le FEF oscille autour de 1,2 jusqu'à la fin du suivi.

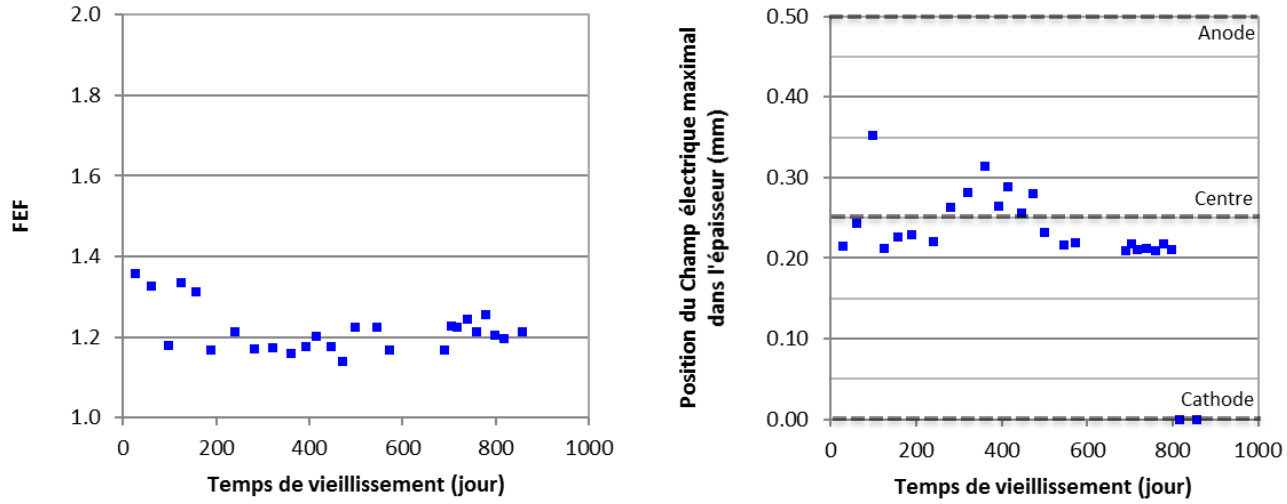


Figure 127 : Evolution du FEF et de la position du champ électrique maximal (60 kV.mm^{-1} à 70°C)

En ce qui concerne la position du champ électrique maximal dans l'épaisseur de l'isolant, celle-ci se situe sur la quasi-totalité du test de vieillissement à proximité du centre de l'échantillon, avant que le maximum rejoigne la cathode vers la fin du test, après 817 jours. Ces fluctuations en fonction du temps de mise sous contraintes (60 kV.mm^{-1} à 70°C) pourraient illustrer la difficulté qu'éprouve le matériau à se stabiliser d'un point de vue électrique, en raison du fort champ électrique appliqué et de phénomènes de conduction et de relaxation de charges plus important à ces niveaux de contraintes, par rapport à 30 kV.mm^{-1}.

5.3.4.2.2. Echantillons vieillis sous 60 kV.mm^{-1} à 80°C

La dynamique d'évolution des maxima et minima de signaux MOT (Figure 128) est sensiblement différente avec celle observée pour le test de vieillissement réalisé à 60 kV.mm^{-1}, 70°C. Néanmoins, nous retrouvons des évolutions similaires pour les 5 échantillons étudiés et il en ressort que l'évolution observée sur l'échantillon CE1 est celle qui se rapproche le plus de la moyenne.

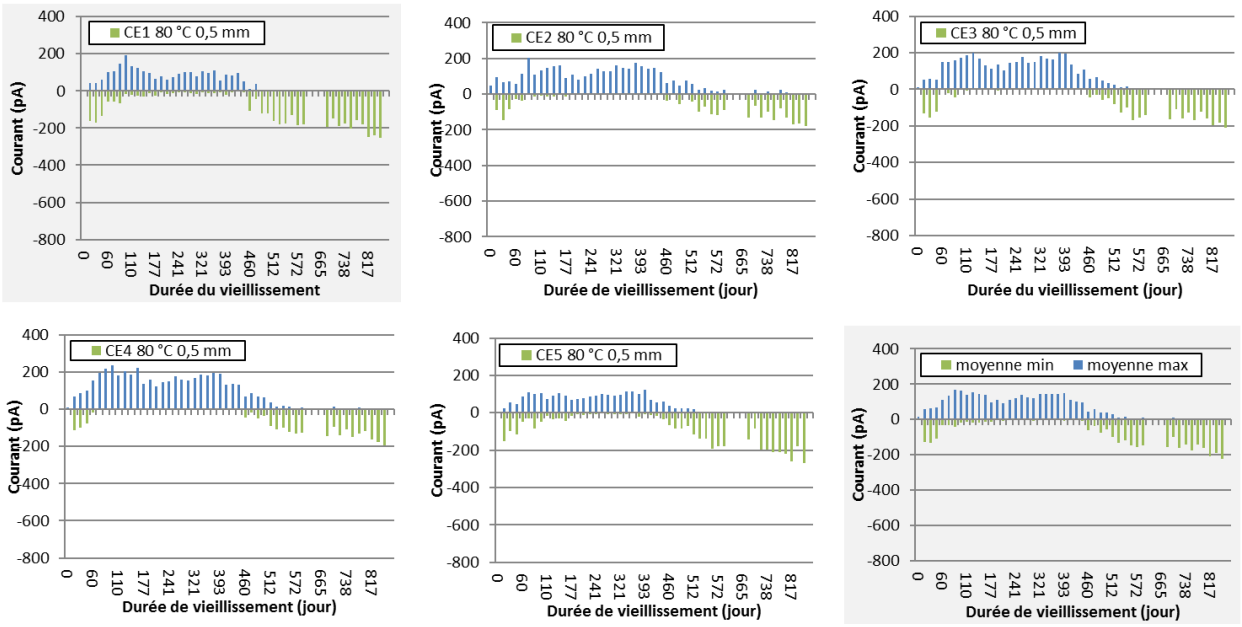


Figure 128 : Evolutions des minima et maxima des courants MOT et moyennes sur les 5 échantillons (60 kV.mm^{-1} à 80°C)

Les distributions de champ électrique résiduel obtenues à partir des signaux mesurés sur l'échantillon CE1 au cours de ce test vieillissement sont présentés dans la Figure 129.

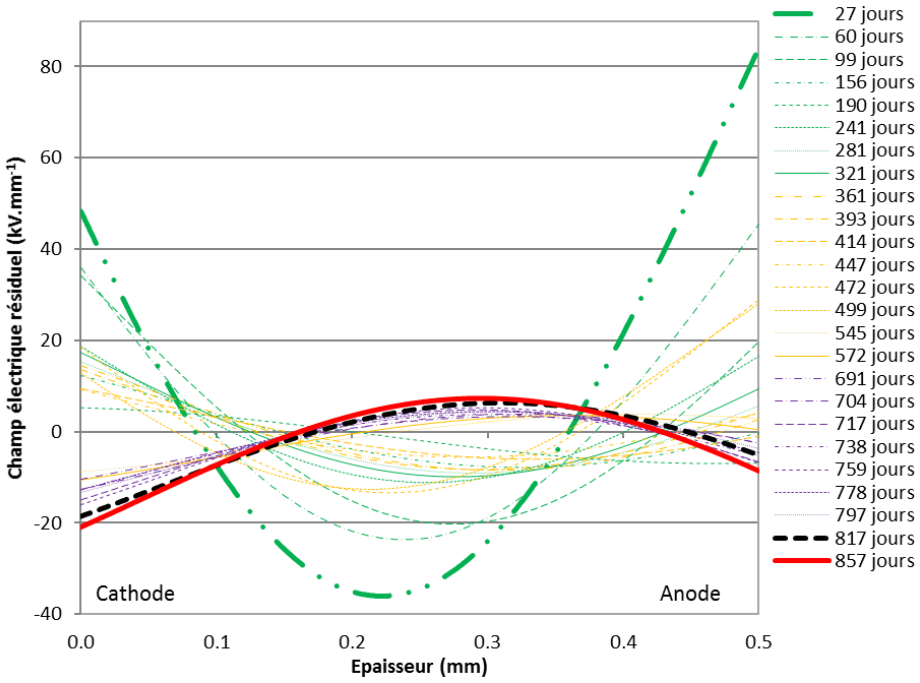


Figure 129 : Evolution du champ électrique résiduel dû à la charge d'espace (60 kV.mm^{-1} à 80°C)

A l'image du vieillissement réalisé à 70°C sous 60 kV.mm^{-1}, les premières distributions de champ résiduel (à 27 jours) montrent des distorsions de champ, avec des renforcements de champ localisés au centre de l'échantillon (-36 kV.mm^{-1}) et des abaissements au voisinage des électrodes (48 kV.mm^{-1} à la cathode et 84 kV.mm^{-1} à l'anode). L'amplitude de ces distorsions est quasiment doublée par rapport à celles relevées à 70°C, pour le même champ électrique appliqué, et correspondent au triple de celles observées à la même température sous 30 kV.mm^{-1}. Cela montre clairement que la charge d'espace est fortement influencée par la température et le champ électrique après des durées relativement courtes de vieillissement (27 jours). Sur la suite du test, le champ résiduel s'amenuise progressivement jusqu'à l'inversion du profil de champ pour une durée de 545 jours. Les valeurs passent alors de -12 à 4 kV.mm^{-1} dans l'épaisseur, de 13 à -9 kV.mm^{-1} à la cathode et de 3 à 0 kV.mm^{-1} à l'anode. Ensuite, l'évolution du champ suit une tendance relativement stable jusqu'à la fin du test de vieillissement (857 jours), caractérisée par un champ électrique résiduel au centre de l'échantillon d'environ 4 kV.mm^{-1}, de -13 kV.mm^{-1}à la cathode et de -3 kV.mm^{-1} à l'anode.

Il ressort de la Figure 130 un champ électrique considérable au début de vieillissement s'élevant à -96 kV.mm^{-1} au centre de l'échantillon (soit 36 kV.mm^{-1} de plus que le champ appliqué de 60 kV.mm^{-1}), contre -12 kV.mm^{-1} à la cathode et 24 kV.mm^{-1}à l'anode (avec des valeurs de champs fortement abaissées près des électrodes par rapport au champ appliqué). Par la suite, le champ électrique total tend à diminuer, ce qui se traduit par peu de distorsions par rapport au champ électrique appliqué (60 kV.mm^{-1}) ; le champ électrique total atteint alors en moyenne -65 kV.mm^{-1} au centre, -50 kV.mm^{-1} au voisinage de la cathode et -60 kV.mm^{-1} à l'anode. Lorsque l'inversion de profil se produit, à 545 jours de mise sous contraintes, le champ électrique total à tendance à se stabiliser autour de -56 kV.mm^{-1} au centre de l'échantillon, de -73 kV.mm^{-1} à la cathode et de -63 kV.mm^{-1} du coté de l'anode.

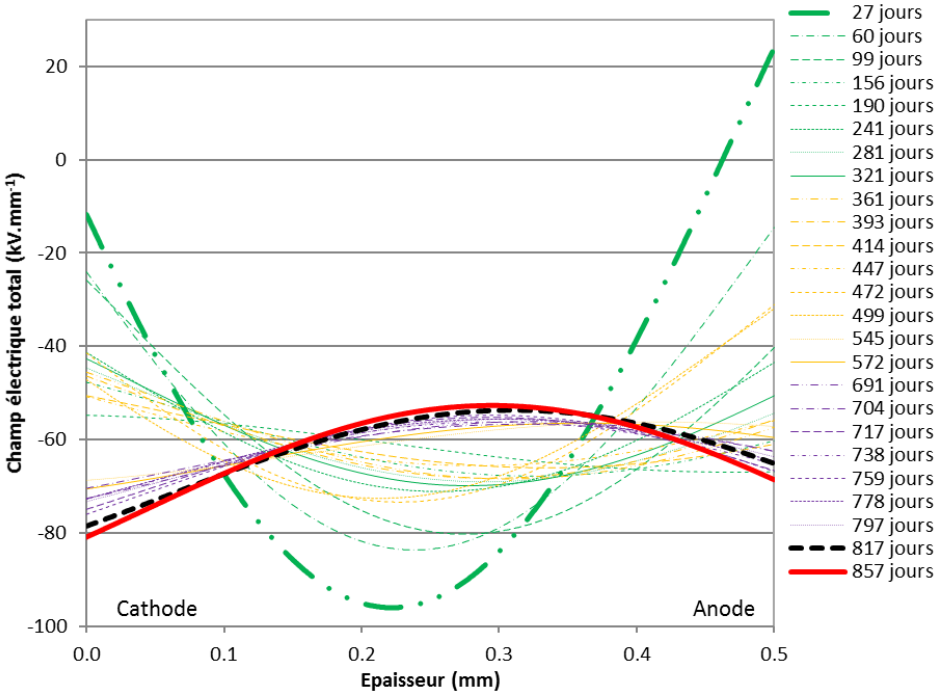


Figure 130 : Evolution du champ électrique total (60 kV.mm^{-1} à 80°C)

Le test de vieillissement réalisé à 80°C sous 60 kV.mm^{-1} débute par la mise en évidence d'une homocharge dominante (Figure 131), de densité relativement importante (13 C.m^{-3}), par rapport à celles déjà observées dans les autres tests.

Ces niveaux de charges tendent à diminuer au fil du temps jusqu'au changement de type de charge majoritaire entre 499 et 545 jours. L'hétérocharge, une fois installée, est alors stabilisée autour d'une valeur de 2 C.m^{-3}, et ce jusqu'à la fin du suivi.

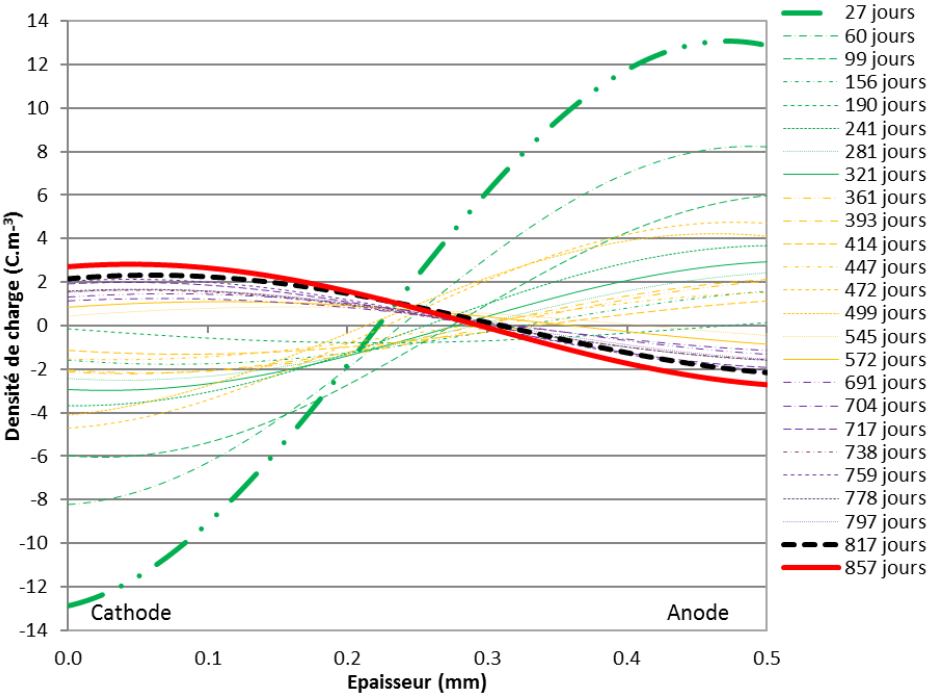


Figure 131 : Evolution de la densité de charges d'espace (60 kV.mm^{-1} à 80°C)

Le FEF atteint sa valeur maximale (1,6) en début de vieillissement (Figure 132). Il diminue ensuite puis se stabilise entre 1,2 et 1,3, même après le passage à l'hétérocharge dominante à 545 jours. La position du renforcement maximal de champ fluctue autour du centre de l'échantillon puis rejoint la cathode après 545 jours de vieillissement.

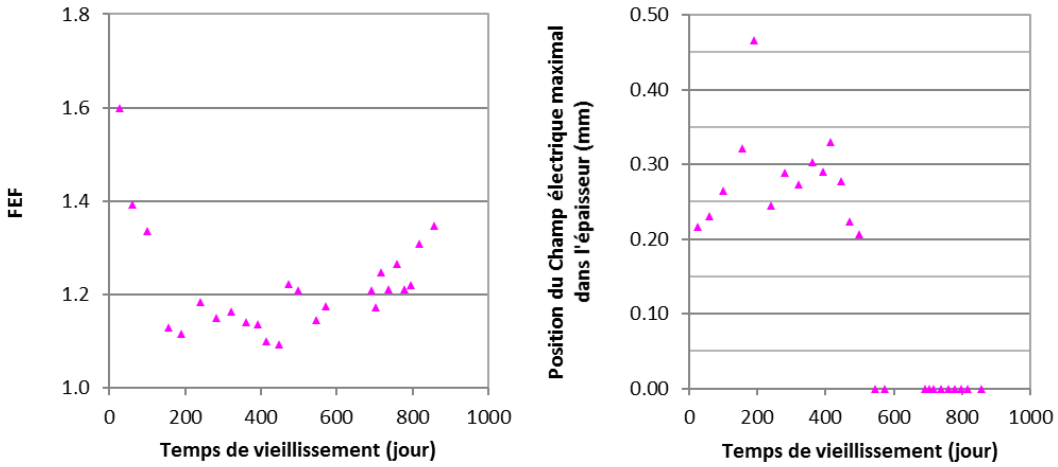


Figure 132 : Evolution du FEF et de la position du champ électrique maximal (60 kV.mm^{-1} à 80°C)

5.3.4.2.3. Echantillons vieillis sous 60 kV.mm^{-1} à 90°C

Il est important de noter que, parmi les 10 échantillons soumis à la contrainte de longue durée sous 60 kV.mm^{-1} à 90°C, neuf d'entre eux n'ont pas atteint la fin du test, présentant une rupture diélectrique durant la période de test de vieillissement. Parmi les 5 échantillons pour lesquels nous avons suivi le niveau de charges d'espace, 4 d'entre eux ont claqué respectivement après 736, 797, 824 et 837 jours de mise sous contraintes. Le cinquième échantillon non claqué a toutefois été retiré de la cellule de vieillissement, avant l'apparition d'un hypothétique claquage, de façon à réaliser des analyses physico-chimiques ; ces analyses seront discutées plus loin dans le mémoire.

Les signaux mesurés sur l'échantillon CE5 ont été considérés comme représentatifs du comportement des 5 échantillons sur la durée du test (Figure 133).

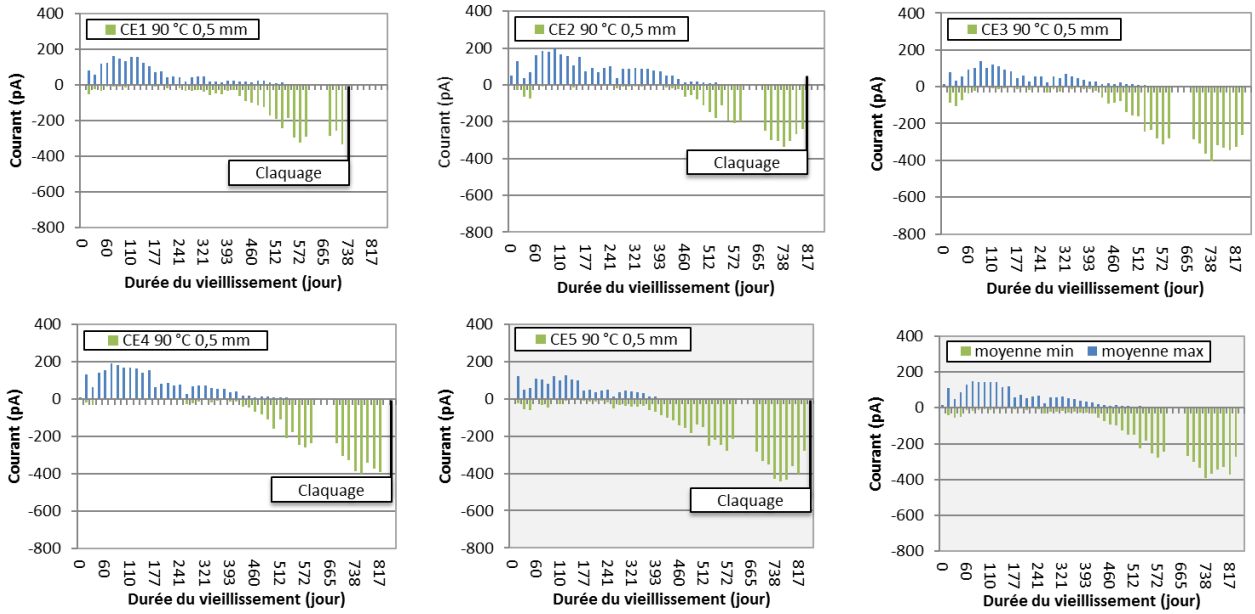


Figure 133 : Evolutions des minima et maxima des courants MOT et moyennes sur les 5 échantillons (60 kV.mm^{-1} à 90°C)

La Figure 134 présente l'évolution des distributions du champ électrique dans l'échantillon CE5.

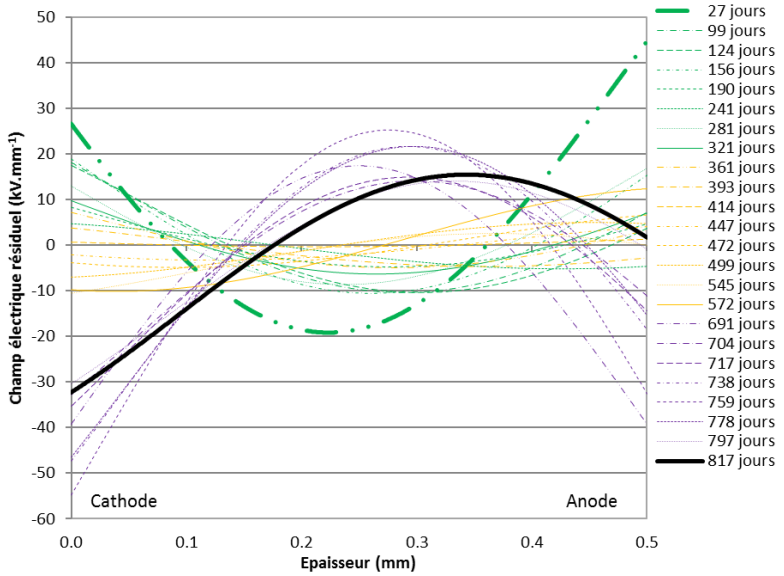


Figure 134 : Evolution du champ électrique résiduel dû à la charge d'espace (60 kV.mm^{-1} à 90°C)

En début de test, la distorsion de champ électrique résiduel présente un reforcement du champ au centre de l'échantillon (-19 kV.mm^{-1}) et des abaissements à la cathode (26 kV.mm^{-1}) et à l'anode (45 kV.mm^{-1}). Cette distorsion diminue en amplitude jusqu'à l'inversion partielle du profil de champ (à 447 jours). Le point relevé juste avant l'inversion (à 414 jours) présente une distorsion de champ quasiment nulle (0,3 kV.mm^{-1} au centre, 0,7 kV.mm^{-1} à la cathode et 1,3 kV.mm^{-1}à l'anode), semblant indiquer que les inversions de profil passent par une étape durant laquelle le bilan net des charges est quasi nul. Après 447 jours, l'inversion du profil est partielle : le champ électrique est légèrement négatif à la cathode (-2 kV.mm^{-1}), mais positif à l'anode (4 kV.mm^{-1}). Ce type de profil perdure jusqu'à 572 jours (respectivement -10 kV.mm^{-1} et 12 kV.mm^{-1}). Après 572 jours de mise sous contraintes, l'inversion de profil devient totale jusqu'à la fin de l'essai. Durant cette phase, un maximum des niveaux de champ résiduel est atteint après 759 jours, avec notamment au niveau des électrodes -55 kV.mm^{-1} à la cathode et -33 kV.mm^{-1} à l'anode.

Le champ électrique total est représenté dans la **Figure 135**.

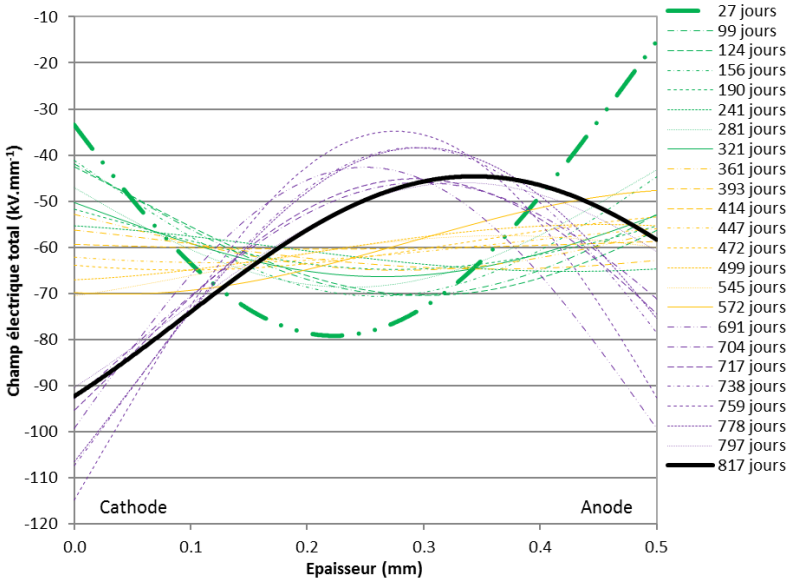


Figure 135 : Evolution du champ total (60 kV.mm^{-1} à 90°C)

Au début du test de vieillissement, le champ électrique total (**Figure 135**), susceptible d'être supporté par le matériau, est d'abord renforcé au centre de l'échantillon, où localement il atteint -79 kV.mm^{-1}. A ce moment là, au voisinage des électrodes, le champ interne est plus faible que le champ appliqué, avec des valeurs de -34 kV.mm^{-1} à la cathode et -15 kV.mm^{-1}à l'anode (en considérant la valeur du champ appliqué de -60 kV.mm^{-1}). Sur la durée de vieillissement, après l'inversion du profil de champ, celui ci atteint les valeurs les plus fortes rencontrées depuis le début des tests, soit -115 kV.mm^{-1} à proximité de la cathode après 759 jours ; ce qui correspond à une valeur de champ local quasiment doublée par rapport à la valeur du champ appliqué. Pour cette durée de mise sous contraintes, le champ électrique atteint également -93 kV.mm^{-1} à proximité de l'anode.

Comme pour les cinq autres conditions de contraintes appliquées lors des tests de vieillissement, la charge majoritaire est dans un premier temps de type homocharge (Figure 136).

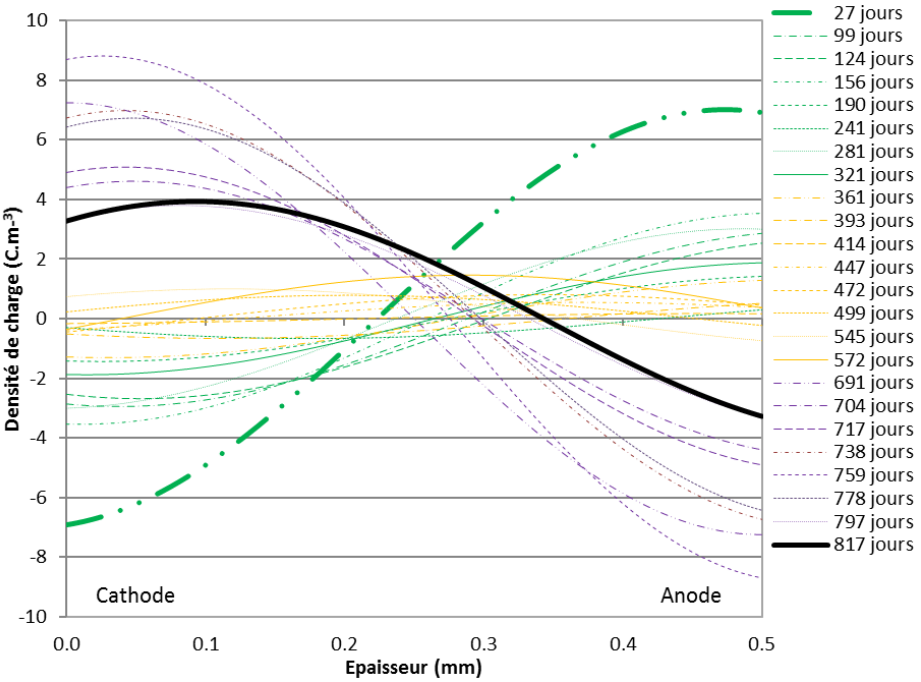


Figure 136 : Evolution de la densité de charges d'espace (60 kV.mm^{-1} à 90°C)

Sous ces conditions de vieillissement, 60 kV.mm^{-1} et 90°C, la densité de charges atteint -7 et 7 C.m^{-3} au voisinage des électrodes après 27 jours. Là encore, les densités suivent une tendance à la diminution jusqu'à un premier changement de type de charge majoritaire se produisant après 499 jours de vieillissement. Une hétérocharge majoritaire faible (0,2 et 0,7 C.m^{-3}) s'établit ainsi lors des deux points de suivis à 499 et 545 jours. L'homocharge revient par la suite durant un point de suivi (0.4 C.m^{-3} près des électrodes, après 572 jours). Finalement, l'hétérocharge majoritaire s'établit de façon définitive jusqu'à la fin du suivi et augmente jusqu'à 9 C.m^{-3} après 759 jours, puis tend à diminuer ou à se stabiliser à une valeur de 3 C.m^{-3} après 817 jours.

Conformément à ce qui a été observé, le renforcement de champ électrique dans l'état d'homocharge passe par un maximum au premier point de suivi puis diminue vers une valeur relativement stabilisée (Figure 137). Une fois que l'hétérocharge est établie (entre 572 et 691 jours), le FEF augmente rapidement jusqu'à atteindre presque le double du champ électrique appliqué après 759 jours.

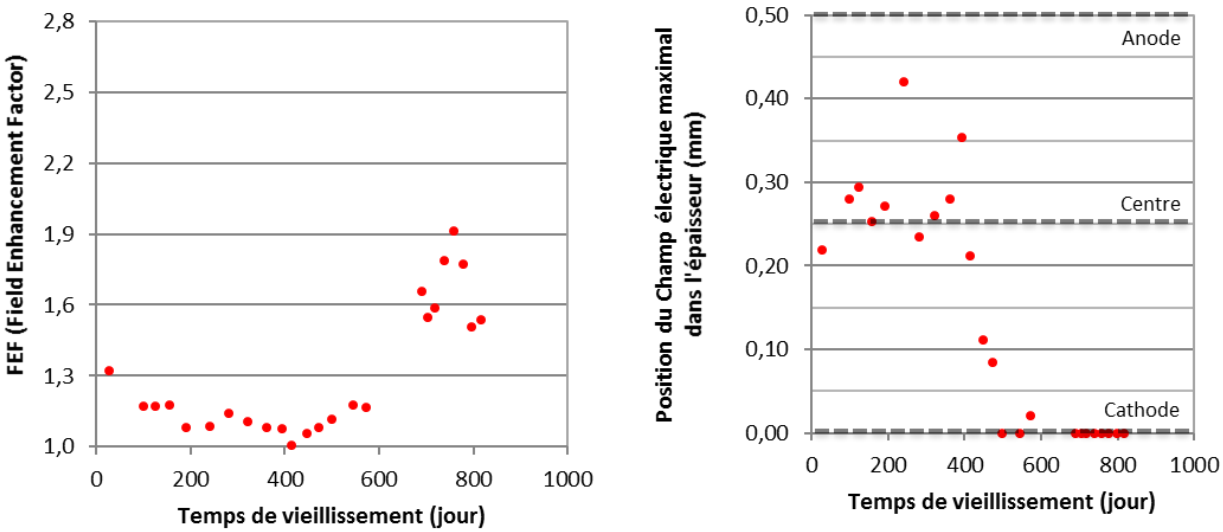


Figure 137 : Evolution du FEF et de la position du champ électrique maximal (60 kV.mm^{-1} à 90°C)

Au début du test, la position du renforcement maximal de champ est d'abord localisée à proximité du centre, caratéristique de l'existence d'une homocharge dominante. Après une période d'oscillations, le FEF rejoint, jusqu'à la fin du suivi, la cathode après 499 jours de mise sous contraintes.

5.3.4.3. Effet de la relaxation thermique sur l'état électrique

5.3.4.3.1. Objectif et protocole

Afin de mettre en évidence une possible modification de structure (irréversible) du matériau isolant, nous avons étudié la dynamique de « re-établissement » de la charge d'espace d'un échantillon de réserve contraint sous 30 kV.mm^{-1} à 90°C pendant 499 jours (essai correspondant à la série des 5 échantillons suivis par la MOT ayant montré l'évolution la plus importante). Pour celà, le protocole suivant a été appliqué à l'échantillon :

- Mesure des charges d'espace par la MOT, après 499 jours sous 30 kV.mm-1 à 90°C ;
- Décharge thermostimulée de l'échantillon à 90°C pendant 80 heures, suivie d'une mesure MOT afin de vérifier le niveau de décharge du matériau ;
- Mise sous contraintes de l'échantillon (7 jours sous 30 kV.mm-1 à 90°C – durée courte par rapport à la durée totale du test longue durée), suivie d'une mesure MOT ;
- Décharge thermostimulée de l'échantillon à 105°C pendant 80 heures, suivie d'une nouvelle mesure MOT afin de vérifer une nouvelle fois le niveau de décharge de l'échantillon ;
- Mise sous contraintes de l'échantillon (7 heures sous 30 kV.mm-1 à 90°C), suivie d'une mesure MOT.

En cas de modification structurelle irréversible avérée, l'échantillon devrait pouvoir retrouver (en grande partie) le niveau de charges qui était le sien après les 499 jours de test longue durée. Dans le cas contraire, l'échantillon devrait débuter une nouvelle cinématique d'évolution de la charge d'espace, avec un signal MOT à dominante positive (signe d'une homocharge dominante), caratéristique du comportement du matériau étudié en début de mise sous contraintes longue durée (voir Figure 118).

5.3.4.3.2. Résultats

La mesure MOT réalisée juste après les 499 jours de mise sous contraintes (30 kV.mm^{-1} à 90°C) a révélé un niveau de courant de l'ordre de -540 pA (noté « Avant relaxation » dans la Figure 40 – à gauche). Après une relaxation thermique opérée à 90°C pendant 80 heures (décharge thermostimulée), le niveau du courant est apparu nul (noté « Après relaxation » dans la Figure 40 – à gauche), mettant en évidence une décharge complète des charges d'espace contenues dans l'échantillon. Après un conditionnement électrique de courte durée (7 jours) sous le même champ et la même température (30 kV.mm^{-1} à 90°C), une grande partie du signal MOT a été retrouvée (Figure 138 - à gauche).

Une deuxième expérience, identique dans le protocole, a ensuite été réalisée à une température supérieure, proche de la température de fusion du PRC (déterminée à 103°C), pour s'assurer d'une relaxation thermique plus complète. La encore, après seulement 7 heures de conditionnement électrothermique, l'intégralité du niveau de charges d'espace a été retrouvée.

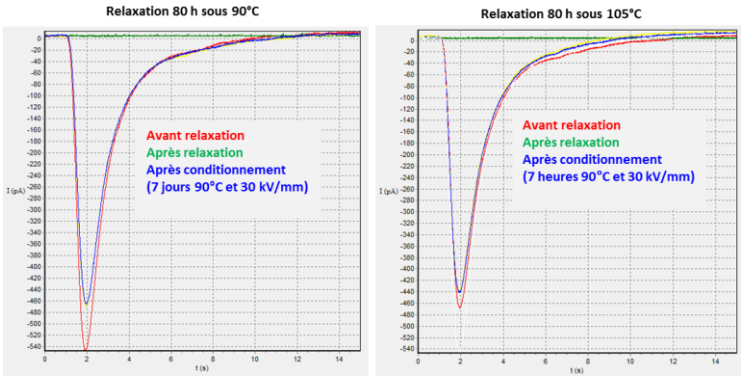


Figure 138 : Effet de la relaxation thermique sur le niveau de charges d'espace mesuré par la MOT

La majorité des sites de piégeage semblent subsister après différentes périodes de relaxation thermique (80 heures à 90°C et 80 heures à 105°C). Les niveaux de charges d'espace sont ainsi retrouvés après ces périodes de relaxation pour des temps de charge très courts (notamment 7 heures), tendant à prouver qu'une modification irréversible de la structure du matériau isolant s'est opérée sur la durée de mise sous contraintes longue durée (30 kV.mm^{-1} à 90°C pendant 499 jours). Il semble donc à ce stade que, pour ce type de contraintes et dans les conditions de tests, un vieillissement du matériau pourrait être envisagé.

5.3.4.4. Influence de l'épaisseur d'isolant (PRC) sur la charge d'espace

5.3.4.4.1. Objectif et protocole

Les tests de vieillissements ont été réalisés pour 2 valeurs de champ électrique différents (30 et 60 kV.mm^{-1}). Puisque cette différence de champ a été obtenue par l'application d'une même valeur de tension à des échantillons de 2 épaisseurs différentes (1 et 0,5 mm), l'épaisseur est susceptible de constituer un paramètre pouvant avoir un impact sur l'évolution et le type de charge d'espace qui se développe dans l'isolant.

L'objectif de cette partie est ainsi :

- D'étudier l'influence du champ appliqué sur la dynamique d'évolution et le type de charge se développant dans un échantillon de 0,5 mm d'épaisseur, lorsqu'il est soumis à 2 valeurs de champ (60 kV.mm^{-1}, puis 30 kV.mm^{-1}) ; pour cela, un échantillon préalablement soumis à la contrainte longue durée sous 60 kV.mm^{-1} à 80°C (lors du test de vieillissement) a été placé sous 30 kV.mm^{-1} à la même température.

- De comparer le comportement de cet échantillon de 0,5 mm d'épaisseur , placé sous une tension de 15 kV, soit 30 kV.mm^{-1}, à 80°C, avec celui de 1 mm d'épaisseur soumis au test de vieillissement dans les mêmes conditions.

Pour réaliser ce travail, un échantillon de réserve de 0,5 mm d'épaisseur, initialement vieilli sous 60 kV.mm^{-1}, a donc été sousmis à un champ de 30 kV.mm^{-1} à 80°C par l'application d'une tension de 15 kV DC. L'état électrique de cet échantillon a ensuite été évalué par la MOT, avant et après cette modification de contraintes de vieillissement. La contrainte de 30 kV.mm^{-1} a ensuite été prolongée pour suivre le comportement électrique du matériau jusqu'à la fin du test de vieillissement.

5.3.4.4.2. Résultats

Le premier résultat notable, basé sur la forme des courants MOT et le suivi des extremums, est le passage d'un signal positif à un signal négatif (Figure 139), dont la composante reste négative dans la suite de l'essai. Comme nous l'avons vu pour les signaux relevés lors des tests de vieillissement, cette transition semble indiquer une inversion du champ interne résiduel dû aux charges d'espace et donc, un changement de type de charge majoritaire.

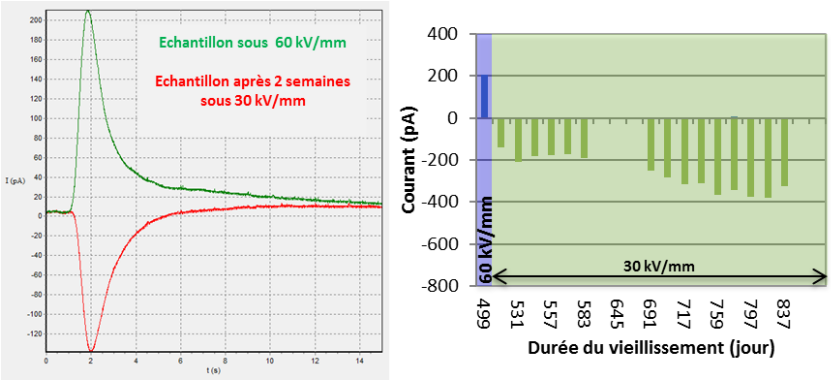


Figure 139 : Effet du passage de 60 à 30 kV.mm^{-1} à 80°C sur les courants MOT (échantillon de 0,5 mm de PRC)

La Figure 140 et la Figure 141 donnant respectivement le champ résiduel dû à la charge d'espace et la densité de charge d'espace confirment cette inversion.

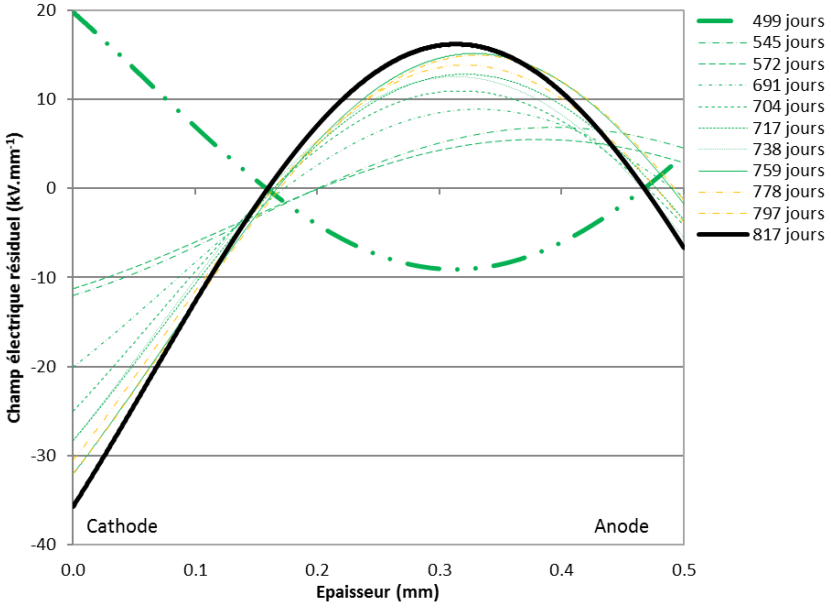


Figure 140 : Effet du passage de 60 à 30 kV.mm^{-1} à 80°C sur le champ électrique résiduel (échantillon de 0,5 mm)

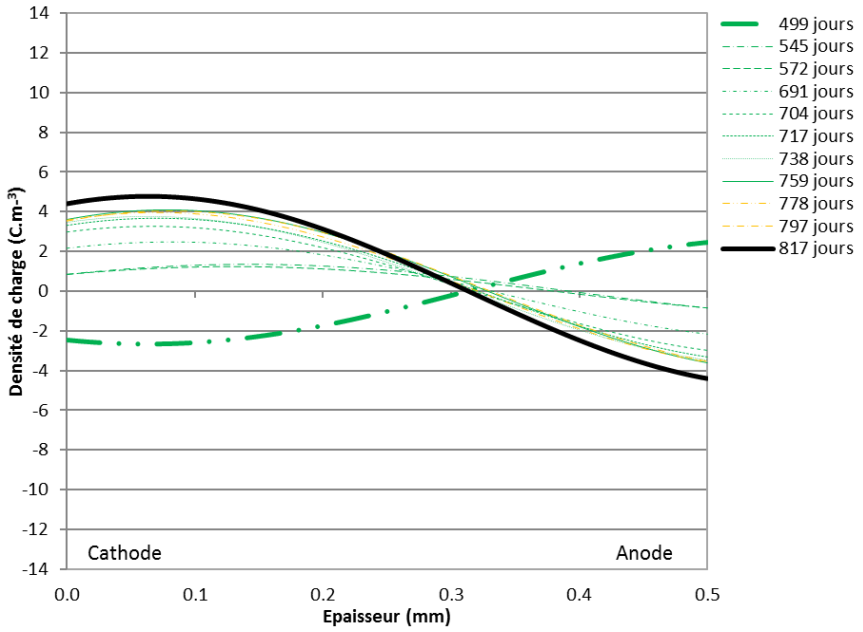


Figure 141 : Effet du passage de 60 à 30 kV.mm^{-1} à 80°C sur la densité de charges d'espace (échantillon de 0,5 mm)

La position du champ résiduel susceptible de renforcer le champ appliqué passe ainsi du centre de l'échantillon après 499 jours sous 60 kV.mm^{-1} à une position proche de la cathode pour 30 kV.mm^{-1}. La valeur du champ est également modifiée : passage de -10 kV.mm^{-1} à -12 kV.mm^{-1}. La densité de charges d'espace passe, quant à elle, d'une distribution de type homocharge à une ditribution de type hétérocharge : passage de -2,5 C.m^{-3} à la cathode à environ 1 C.m^{-3}. La réduction du champ appliqué sur cet échantillon de même épaisseur d'isolant est donc clairement marquée par une modification des distributions spatiales avec une inversion des profils de champ et de charge d'espace. Cela implique également que le renforcement possible de champ est également déplacé du centre de l'échantillon vers les électrodes, et notamment la cathode où le champ est le plus important. En poursuivant la durée de mise sous contraintes (30 kV.mm^{-1} à 80°C) jusqu'à la fin du test de vieillissement, on peut voir que les profils de champ et de charges conservent les mêmes allures et que seules les valeurs augmentent régulièrement. Ainsi, en fin de test, le champ maximal atteint -35 kV.mm^{-1} et 4,5 C.m^{-3} du coté de la cathode.

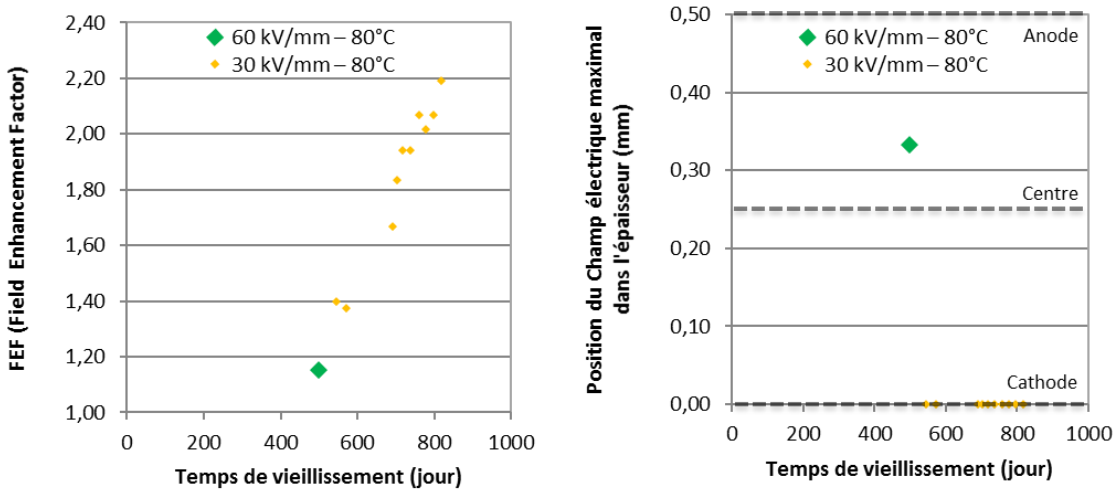


Figure 142 : Effet du passage de 60 à 30 kV.mm^{-1} à 80°C l'évolution du FEF et de la position du champ électrique maximal (échantillon de 0,5 mm de PRC)

L'analyse du FEF montre une augmentation à partir du changement de valeur du champ électrique de vieillissement. Par ailleurs, le renforcement maximal, localisé au centre après 499 jours, se déplace à la cathode dès les premières périodes de mise sous 30 kV.mm^{-1} ; ce positionnement restera le même jusqu'à la fin du test (Figure 142). Il est à noter que le FEF atteint sa valeur maximale en fin de test (817 jours de mise sous contraintes) : FEF = 2,2.

Comme nous l'avons précisé dans nos objectifs, il est également judicieux de comparer l'évolution du FEF de cet échantillon de 0,5 mm avec un échantillon de la même épaisseur, dont l'essai de veillissement a été poursuivi sous 60 kV.mm^{-1} à 80°C (Figure 143), mais également avec celle d'un échantillon de 1 mm dont l'essai de vieillissement a été réalisé sous 30 kV.mm^{-1} à 80°C (Figure 144).

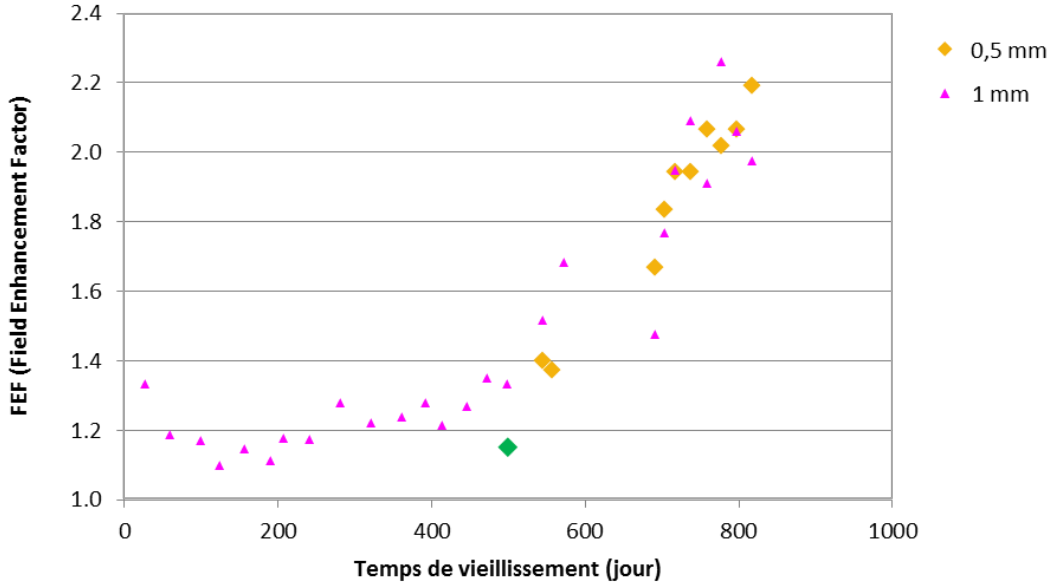


Figure 143 : Comparaison des évolutions de FEF entre 2 échantillons d'épaisseurs différentes (0,5 et 1 mm) soumis à 30 kV.mm^{-1} à 80°C

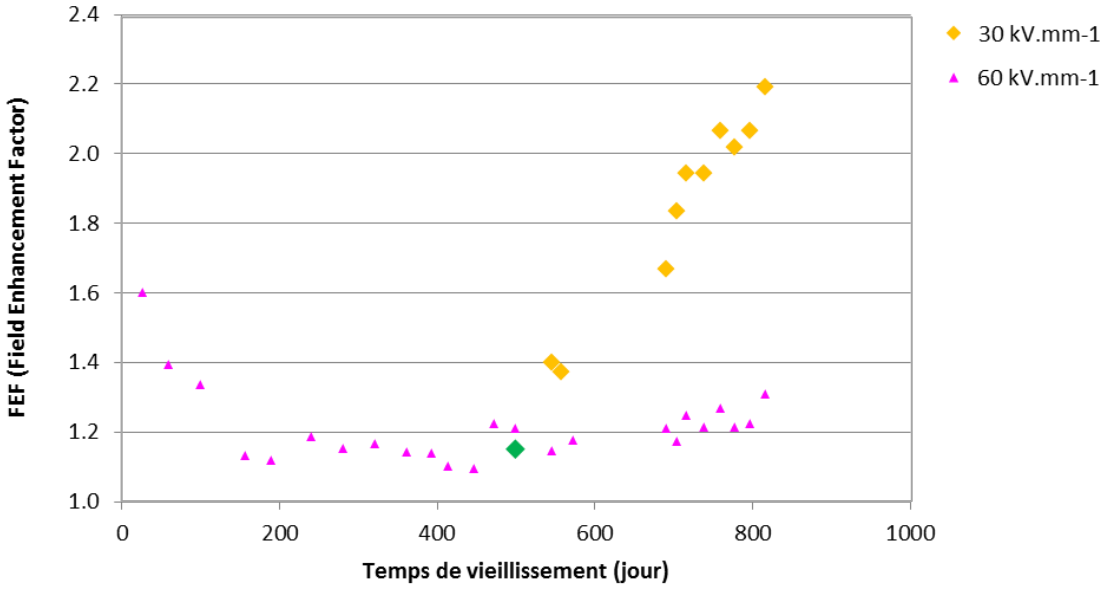


Figure 144 : Comparaison des évolutions de FEF entre 2 échantillons de même épaisseur (0,5 mm) soumis à 2 champs électriques différents (30 et 60 kV.mm^{-1}) à 80°C

5.3.4.4.3. Conclusion

Il apparait alors clairement que l'effet du champ électrique occupe une place prépondérante sur les phénomènes mis en jeu. En effet, l'échantillon de 0,5 mm, passé de 60 à 30 kV.mm^{-1} à partir de 499 jours, se comporte, du point de vue du FEF (mais également des distributions de champ et de charges), comme l'échantillon de 1 mm ayant subi la contrainte à 30 kV.mm^{-1}, et ce malgré les 499 jours de mise sous contraintes à 60 kV.mm^{-1} . Les évolutions du FEF sont effectivement quasi-identiques en termes de valeurs et de tendances (voir Figure 45).

Pour appuyer ce constat, l'évolution constatée précédemment est clairement différente de celle observée pour un échantillon de même épaisseur (0,5 mm) ayant été soumis à un champ électrique de 60 kV.mm^{-1}. En effet, l'évolution du FEF pour l'échantillon à 60 kV.mm^{-1} reste très faible (à la fin du test de veillissement), alors qu'elle apparaît très marquée pour celui ayant été contraint sous 30 kV.mm^{-1}.

Nous avons pu mettre en évidence, grâce à ces travaux complémentaires, que la valeur du champ électrique influe de façon importante sur le comportement électrique de l'isolant, et notamment sur le type de charge majoritaire. En effet, pour deux épaisseurs différentes d'isolant (0,5 et 1 mm), les échantillons soumis à la même valeur de champ (30 kV.mm^{-1}) ont présenté un comportement similaire quant à leur faculté à stocker les charges d'espace, même lorsque l'un d'entre eux avait déjà subi une contrainte de champ double pendant 499 jours. Il est également important de noter que, lors du passage de 60 à 30 kV.mm^{-1}, l'hétérocharge s'est établie très rapidement, dès le premier point de suivi, contre 177 jours pour les échantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} à la même température de 80°C. On peut donc, à ce stade de l'étude, s'interroger sur le degré d'influence de la température sur les phénomènes de vieillissement sous champ appliqué. Cela montre également que l'effet du champ électrique sur le vieillissement ne se limite pas à un effet cinétique, comme cela peut être attendu d'un vieillissement accéléré, mais qu'il a aussi un impact sur le type de charge dominante.

5.3.4.5. Discussions sur les résultats de charge d'espace

Le premier fait remarquable est l'évolution significative observée sur les mesures de charges d'espace, quel que soit le test de vieillissement suivi.

Ensuite, nous pouvons constater également une très bonne reproductibilité des résultats obtenus, pour chacune des six conditions de viellissement, sur les cinq échantillons analysés en termes de charge d'espace. Cela dénote d'une bonne maitrise du processus de fabrication des échantillons ainsi que d'une certaine homogénéité du phénomène d'établissement et d'évolution de la charge d'espace en fonction d'un type de contraintes appliquées.

Un autre fait remarquable est la cinématique d'évolution des charges d'espace qui est quasiment semblable pour les six conditions de test longue durée, avec cependant des cinétiques différentes selon la contrainte thermique appliquée. En effet, une cinématique commune peut être observée et peut être décrite de la façon suivante :

- Au début de test, quelles que soient les contraintes appliquées, le type de charge majoritaire observé est toujours une homocharge induisant un renforcement du champ électrique au centre de l'échantillon.
- Le renforcement maximal de champ a ensuite tendance à se déplacer du centre de l'échantillon vers les électrodes, s'accompagnant d'une inversion des profils de densité de charges et de champ électrique interne (l'hétérocharge devient alors majoritaire).

- Une fois la transition réalisée, cette hétérocharge demeure, mais a tendance à être stabilisée dans un premier temps, à augmenter dans un deuxième temps, puis dans certains cas à diminuer.

Il est à noter que, pour une valeur de champ donnée (30 ou 60 kV.mm^{-1}), la cinétique est sensiblement différente. De manière générale, la bascule vers l'hétérocharge apparaît d'autant plus tôt que la température de test est élevée. D'autre part, les différences observées entre les vieillissements réalisés sous 30 et 60 kV.mm^{-1} semblent indiquer que l'effet du champ appliqué est plus complexe qu'une accélération de cinématique (Figure 145).

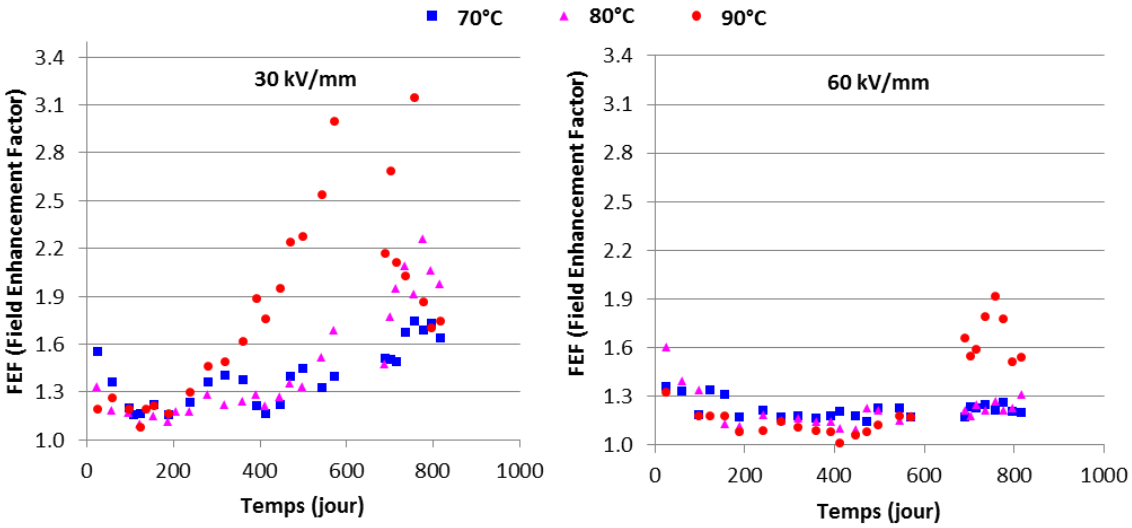


Figure 145 : Comparaison des évolutions de FEF
en fonction de la température et du champ électrique de vieillissement

Par ailleurs, pour les six conditions de test de vieillissement, différentes informations importantes peuvent être retirées de l'évolution du facteur de renforcement de champ (FEF) et de sa localisation dans l'épaisseur de l'échantillon :

- Le FEF n'amorce jamais d'augmentation lorsque le renforcement de champ n'est pas localisé à une électrode (généralement à la cathode dans nos observations).
- Cette augmentation du FEF est toujours reliée à un profil de charges de type hétérocharge dominante.
- Pour une valeur de champ donnée (30 ou 60 kV.mm^{-1}), l'augmentation du FEF se produit d'autant plus tôt que la température est élevée.
- Pour une température donnée (70, 80 ou 90°C), cette augmentation apparaît toujours plus tôt lorsque le champ est plus faible.
- La valeur maximale du FEF relevée (3,1 pour 30 kV.mm^{-1} à 90°C et 1,9 pour 60 kV.mm^{-1} à 90°C), semble montrer qu'une valeur maximale de champ interne local est susceptible d'être atteinte autour de 100 kV.mm^{-1} (93 kV.mm^{-1} pour les échantillons vieillis sous 30 kV.mm^{-1} et 114 kV.mm^{-1} pour ceux vieillis sous 60 kV.mm^{-1}).
- L'importante diminution du FEF à 30 kV.mm^{-1} à 90°C après sa valeur maximale pourrait être due à la création d'une épaisseur de polyéthylènne réticulé d'épaisseur limitée. Le ralentissement progressif de la croissance de cette couche entrainerait alors une baisse de la création de pièges de charge (et un remplissage

par les charges injectées, faisant diminuer le bilan net de charges visibles par la MOT). Et donc, une passivation s'installerait. Il en découlerait un rééquilibrage progressif du ratio injection/conduction dont l'évolution profiterait à l'injection ce qui aurait pour effet de réduire progressivement la prédominance de l'hétérocharge.

- Les claquages constatés sous 60 kV.mm^{-1} à 90°C ont tous été obtenus lors de la redescente du FEF et donc des niveaux de charges d'espace (entre 736 et 837 jours de vieillissement, soit dans un intervalle d'environ 100 jours).

Les claquages d'échantillons survenus en fin de test sur la quasi totalité des échantillons vieillis à 90°C sous 60 kV.mm^{-1} montrent clairement que les contraintes les plus sévères ont bien été appliquées lors des tests sous la valeur de champ la plus élevée et à la température la plus forte. Les investigations réalisées sur l'effet de la relaxation thermique ont permis de mettre en évidence un possible changement structurel irréversible du matériau analysé, lié vraisemblablement à la présence de pièges structurels, dont l'existence et le développement est susceptible de permettre l'accumulation de charges d'espace.

5.4. Résultats des caractérisations physico-chimiques

Des mesures physicochimiques ont été réalisées sur des échantillons ayant subi des claquages en cours de vieillissement en étuve à 70, 80 et 90°C sous 30 et 60 kV.mm^{-1}, ou de façon systématique suite aux essais de rigidité diélectrique après une contrainte à 60 kV.mm^{-1} jusqu'à 18 mois pour 70 et 80°C et 12 mois pour 90°C[1]. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) voit son utilité pour suivre un possible impact du test de vieillissement sur la température de fusion et sur le taux de cristallinité du matériau. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR), permettant d'observer une éventuelle évolution de l'index de carbonyles qui pourrait être caractéristique d'une possible oxydation du matériau au fil du temps sous contraintes, a également été utilisée. Ponctuellement, la recherche d'éléments chimiques n'existant pas à l'origine du matériau, qui pourraient apparaître au cours du test de vieillissement, a été réalisée par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X (MEB / DRX). Des échantillons non claqués issus de chaque campagne de vieillissement ont également été prélevés après 837 jours pour être à leur tour analysés en utilisant les techniques de caractérisation listées ci avant, en fin de test longue durée. L'ensemble de ces résultats a pour origine des documents internes de l'entreprise Borealis [BOR 16].

5.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le suivi de la température de fusion et du taux de cristallinité des échantillons testés à 6, 12 et 18 mois, pour les vieillissements opérés sous 60 kV.mm^{-1} à 70 et 80°C et ceux testés à 6 et 12 mois pour le vieillissement sous 60 kV.mm^{-1} à 90°C, ne présentent pas d'évolution significative en fonction de la température et de la durée sous contraintes (les évolutions des températures de fusions observées sont < 1°C après 18 mois à 70°C, < 2°C après 18 mois à 80°C et enfin < 0,5°C après 12 mois à 90°C).

Des analyses calorimétriques ont également été réalisées sur des échantillons ayant claqué en cours de vieillissement à 90°C sous 60 kV.mm^{-1}. Dans tous les cas, la température de fusion ainsi que le taux de cristallinité n'ont pas présenté

[1] Les échantillons de rigidité diélectrique à 90°C après 24 mois n'ont pas encore été analysés lors de la rédaction de ce mémoire.

d'évolution significative alors que nous aurions pu nous attendre à une hausse de la cristallinité avec le vieillissement d'après les études de Li [LI 15].

Aucune variation des propriétés thermiques n'a également été observée par DSC pour les échantillons provenant de chaque test de vieillissement et prélevés après 837 jours.

Pour résumer, quelles que soient les conditions et les durées de tests de vieillissement, les mesures DSC n'ont pas révélé d'évolution significative de la température de fusion et du taux de cristallinité des échantillons étudiés. Cette observation indique que la structure moléculaire du matériau est toujours la même après 837 jours de vieillissement. C'est-à-dire que l'oxydation n'a pas engendré de scissions de chaines perceptibles par ce moyen de mesure. Cela pourrait être une conséquence de l'existence d'une couche de PRC oxydée et passivante.

5.4.2. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

Les échantillons utilisés pour le suivi de la rigidité diélectrique en fonction des tests de vieillissement sous 60 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C ont été caractérisés par FTIR afin de relever leur index de carbonyles. Ces mesures ont été réalisées durant 18 mois de test de vieillissement pour 70 et 80°C et durant 12 mois pour 90°C. Une légère augmentation de ce taux a été observée à 90°C (0,6) ainsi qu'à 70°C (0,57). En comparaison avec le taux initial d'environ 0,5, cela pourrait indiquer un possible début d'oxydation. A 80°C, cette augmentation n'a pas été observée.

Ces mêmes analyses pratiquées sur des échantillons ayant claqué lors du test de vieillissement à 90°C sous 60 kV.mm^{-1} ont montré, dans tous les cas, un taux élevé de carbonyles (de 0,53 à 1,5).

L'étude de l'index de carbonyles, pour chaque condition de test de vieillissement après 837 jours, indique une tendance à l'augmentation pour les échantillons contraints à 90°C. L'augmentations semble d'autant plus importantes pour les échantillons placés sous 60 kV.mm^{-1} (0,5 mm d'épaisseur). Les mêmes mesures pratiquées sur des échantillons contraints à 70 et 80°C sous 60 kV.mm^{-1} montrent un index de carbonyles comparable à l'état neuf[2] soit 0,5.

Il semble que pour les tests de vieillissement réalisés à 90°C, l'index de carbonyles soit, de façon récurrente, plus élevé qu'à l'état initial, révélant ainsi un possible phénomène d'oxydation. Ce phénomène ne semble pas apparaître dans les autres conditions de test de vieillissement. Il est également possible que cette augmentation du taux de carbonyle pourrait dans certains cas être favorisée par la présence d'ion cuivre parfois observée dans les échantillons vieilli à 90°C.

5.4.3. Microscopie électronique à balayage / Diffraction des rayons X (MEB / DRX)

Ces essais ont été proposés de façon ponctuelle sur une faible quantité d'échantillons par la société Borealis suite à l'observation d'une décoloration apparaissant dans une vue en coupe, au voisinage des électrodes semi-conductrices, d'un échantillon ayant claqué après 736 jours de vieillissement sous 60 kV.mm^{-1} à 90°C (Figure 146).

[2] Les vieillissements réalisés à 70 et 80°C sous 30 kV.mm^{-1} n'ont pas subi d'analyse FTIR au moment de la rédaction du mémoire.

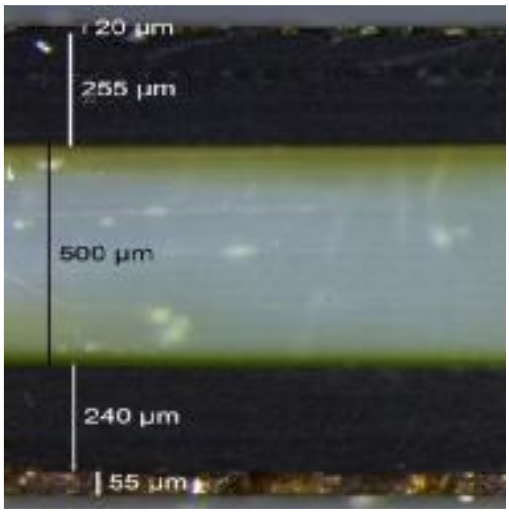


Figure 146 : Vue en coupe d'un échantillon par microscope optique présentant une décoloration à proximité des électrodes semi-conductrices - 60 kV.mm^{-1} 90°C claqué après 736 jours de vieillissement

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant d'identifier et de quantifier la présence d'éléments chimiques. Cette technique a été utilisée pour essayer de déterminer l'origine de cette décoloration et pour analyser ce que ces zones contenaient.

La recherche de possibles éléments chimiques n'existant pas dans la formulation de base du matériau a alors été réalisée sur quatre échantillons vieillis à 90°C sous 60 kV.mm^{-1} utilisés pour différentes caractérisations électriques et ayant fait l'objet d'un claquage en cours d'essai de vieillissement.

Avant toute investigation, il est important de préciser que ces échantillons ont été soumis à de nombreuses manipulations d'électrodes en laiton durant le suivi de leurs propriétés électriques. Ces manipulations ont contribué à la détérioration de la surface du semi-conducteur sur quelques microns (55 µm dans le cas de l'électrode inférieure de l'échantillon présenté dans la Figure 146). Après découpe, uniquement un des échantillons (claqué après 637 jours de vieillissement) a présenté des arborescences émanant de l'électrode inférieure (Figure 147). Il s'est avéré, qu'après analyse par DRX, ces arborescences contenaient du cuivre (environ 4% en masse), probablement issu de l'électrode de vieillissement en laiton, un alliage de cuivre et de zinc.

Bien que ne présentant pas d'arborescence, l'échantillon ayant claqué après 736 jours de vieillissement contient également, mais dans un taux moindre (environ 0,5% en masse), du cuivre au voisinage de l'électrode inférieure et présente une décoloration de couleur jaunâtre dans l'isolant à proximité des électrodes (Figure 146).

Les échantillons claqués après 752 et 797 jours ont fait l'objet des mêmes observations, dans des proportions moindres et uniquement au voisinage de l'électrode inférieure. D'autres analyses DRX ont également été réalisées sur les échantillons prélevés au cours des tests de vieillissement sous 60 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C, ayant subi les essais de rigidité diélectrique à 6, 12 et 18 mois.

Les analyses n'ont pas révélé la présence d'inclusion de cuivre. Cependant, des traces de silicium ont été détectées, vraisemblablement dues à l'huile silicone, dans laquelle les échantillons sont immergés pour limiter les distances de contournement, qui aurait migré dans l'isolant lors du claquage.

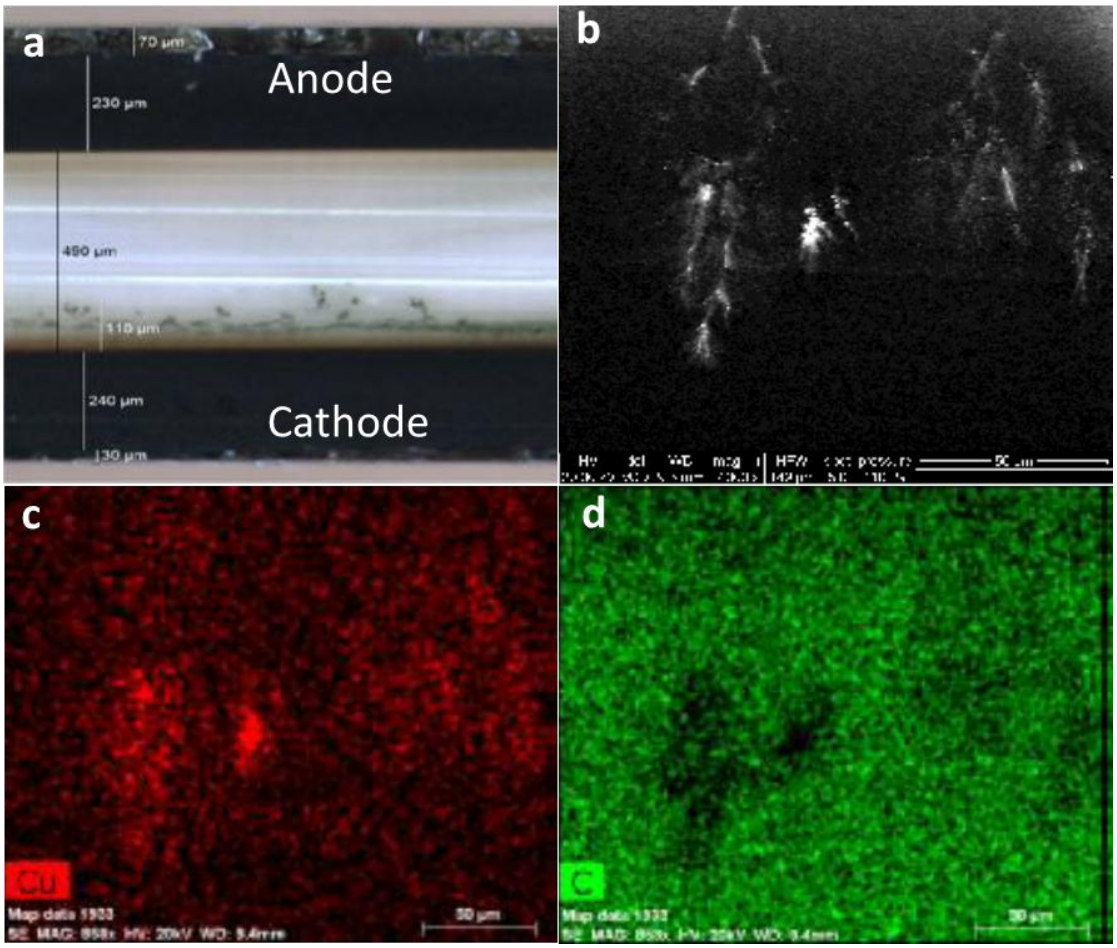


Figure 147 : Echantillon claqué après 637 jours sous 60 kV.mm^{-1} à 90°C dont la coupe montre la présence de défauts à proximité de la cathode (a) ; une vue rapprochée a été obtenue par MEB (b) et la présence d'une pollution anormale au cuivre a été décelée (c) dans l'isolant dont la cartographie du carbone est représentée en (d), par DRX

5.4.4. Discussions

Les caractérisations physico-chimiques réalisées sur les échantillons ayant claqué durant le vieillissement opéré à 90°C sous 60 kV.mm^{-1} montrent une augmentation du taux de carbonyle et un maintien du point de fusion et de la cristallinité. Cette observation permet de conclure que le materiau n'a pas atteint le seuil critique d'oxydation entrainant la scission des chaines correspondant a une modification structurelle irréversible. Par ailleurs, il ne semble pas y avoir de lien entre la présence d'arborescence et un index élevé de carbonyles. Le lien entre la coloration jaunâtre de l'isolant au voisinage des électrodes ne peut être associé à l'index de carbonyles puisque l'échantillon claqué après 625 jours, ne présente ni de coloration, ni d'arborescence, mais possède un index de carbonyles anormalement élevé. Cette coloration semble être cependant liée à la présence d'ion cuivre.

De plus, il est important de préciser que la présence de traces de cuivre issues des électrodes en laiton sont susceptibles de contribuer à accélérer un phénomène localisé d'oxydation. Dans ces conditions, il ne semble donc pas être anormal de rencontrer des index de carbonyles élevés dans certains échantillons. Le taux de carbonyles anormalement élevé semble au contraire confirmer le vieillissement des échantillons. Ce paramètre (index de carbonyles) s'avère être plus sensible à l'évolution du matériau consécutive aux tests de vieillissement et pourrait être considéré comme un marqueur potentiel de vieillissement.

5.5. Mise en place d'une matrice d'essais

5.5.1. Introduction

Les conditions du test de vieillissement de longue durée, mis en place pour le suivi des propriétés électriques du matériau afin de dégager des marqueurs potentiels du vieillissement, ont été définies dans l'esprit d'établir un modèle de durée de vie potentiel. Pour ce faire, nous avons mis en place une matrice d'essais en nous appuyant sur le nombre de contraintes appliquées lors du vieillissement, à savoir deux contraintes : le champ électrique appliqué et la température.

Il est possible d'imaginer de nombreux modèles pouvant tenir compte de deux contraintes. Pour illustrer la mise en place de notre matrice d'essai et afin de comprendre comment une durée de vie sous contraintes pourrait être déterminée, nous prenons l'exemple ici d'un modèle de vieillissement d'Eyring. Le modèle d'Eyring s'appuie en partie sur le modèle empirique d'Arrhenius (**E 5.3**) [END 65] et prend en considération une contrainte additionnelle à la température (**E 5.4**). Dans notre cas, cette contrainte additionnelle est le champ électrique appliqué. Ainsi, le modèle d'Eyring, prenant en compte la température et le champ appliqué, peut être assez facilement adapté à la durée de vie de condensateurs (**E 5.5**), composant pouvant s'apparenter aux échantillons étudiés. Ce modèle prévoit l'expression de la durée de mise sous contrainte entrainant la défaillance de la moitié d'un panel d'échantillons, au stade de fin de vie ($t_{50\%}$) :

$$t_{50\%} = Ae^{\frac{\Delta H}{kT}} \qquad \textbf{E 5.3}$$

$$t_{50\%} = A_1 T^{\alpha} e^{\frac{\Delta H}{kT}} e^{S\left(c+\frac{d}{kT}\right)} \qquad \textbf{E 5.4}$$

$$t_{50\%} = A_1 e^{\frac{\Delta H}{kT}} . V^{-B} \qquad \textbf{E 5.5}$$

Avec ⊿H une énergie d'activation liée à la dégradation thermique (J), A et A_1 le coefficient pré exponentiel, V la tension (V), B le coefficient lié à la tension, k la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$), T la température (K), α, c, d des facteurs indépendants du temps, de la température et du stress appliqué, et S une fonction du stress appliqué.

Il ressort de l'équation **E 5.5** plusieurs inconnues, à savoir : le coefficient pré exponentiel A, ΔH une énergie d'activation liée à la dégradation thermique et B le coefficient lié à la dégradation en tension. Afin de déterminer ces inconnues, en particulier les coefficients ΔH et B, nous allons nous appuyer sur une matrice d'essai minimaliste à deux tensions et deux températures (Figure 148), pour établir un système d'équations à résoudre.

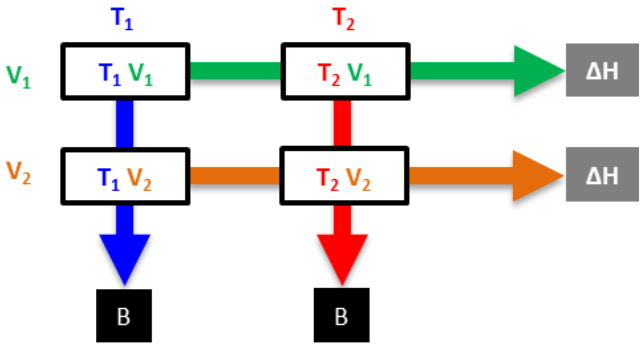


Figure 148 : Matrice d'essai à deux types de contrainte (2 tensions et 2 températures)

Remarque : Lors de la mise en place d'un test de vieillissement accéléré, les contraintes doivent être définies de telle sorte qu'elles ne génèrent pas de nouveaux modes de défaillances autres que ceux pouvant subsister en fonctionnement nominal. Cela signifie également que, quelles que soient les conditions de test de vieillissement, les coefficients ΔH et B peuvent être considérés comme constants d'une expression à l'autre.

En effectuant le rapport entre les deux temps de défaillance obtenus pour deux températures (par exemple T_1 et T_2) et une tension (par exemple V_1), ainsi que les deux expressions mathématiques correspondantes, cela conduit à une expression uniquement dépendante de l'énergie d'activation des défaillances en température ΔH, que nous pourrons alors déterminer :

$$\frac{t_{50\%T1\,(V1)}}{t_{50\%T2\,(V1)}} = \frac{Ae^{\frac{\Delta H}{kT_1}}.V_1{}^{-B}}{Ae^{\frac{\Delta H}{kT_2}}.V_1{}^{-B}} = e^{\left(\frac{1}{kT_1}-\frac{1}{kT_2}\right)\Delta H} \qquad \textbf{E 5.6}$$

En appliquant la même procédure avec les temps de défaillance obtenus pour une température constante (par exemple T_1) et deux tensions différentes (V_1 et V_2), nous allons nous affranchir du paramètre thermique et nous déterminerons le paramètre caractéristique de la dégradation électrique B :

$$\frac{t_{50\%V1\,(T1)}}{t_{50\%V2\,(T1)}} = \frac{Ae^{\frac{\Delta H}{kT_1}}.V_1{}^{-B}}{Ae^{\frac{\Delta H}{kT_1}}.V_2{}^{-B}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-B} \qquad \textbf{E 5.7}$$

Les expressions **E 5.6** et **E 5.7** permettent respectivement de déterminer le facteur d'accélération du vieillissement en température et en tension, ainsi que les coefficients de dégradation correspondants ΔH et B.

Une utilisation de cette loi est toutefois exclue sans une confirmation préalable de la valeur de ces paramètres. Cette confirmation est obtenue en calculant de nouveau les paramètres de vieillissement puis en comparant ces valeurs à celles précédemment déterminées. Pour cela, le paramètre thermique ΔH découlant de l'expression **E 5.6** est déterminé avec des temps de défaillance mesurés pour une tension fixe V_2, tandis que le paramètre électrique B est déterminé de nouveau en s'appuyant sur des temps de défaillance obtenus à une température fixée T_2.

Afin de conforter notre modèle et notre approche, ces travaux de thèse ont été basés sur une matrice d'essais de type 3x2, comportant trois températures (T) et deux champs électriques (E), à l'image du schéma proposé dans la Figure 149 : Schéma de matrice d'essai 3x2 températures-champs électriques utilisée pour l'essai de vieillissement.

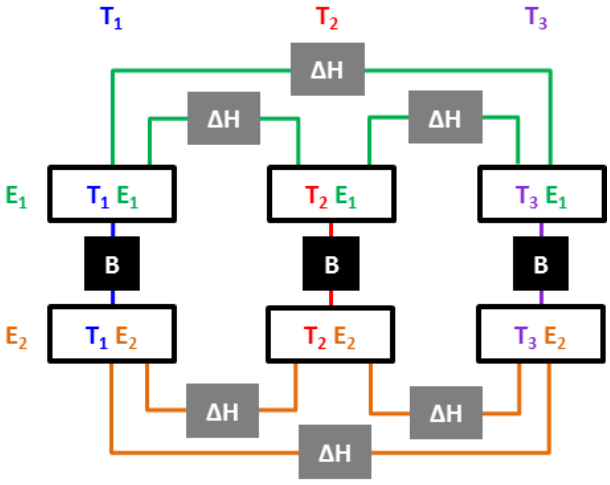


Figure 149 : Schéma de matrice d'essai 3x2 températures-champs électriques utilisée pour l'essai de vieillissement

Cette matrice plus complexe offre la possibilité de calculer six fois le coefficient lié à la température (ΔH) et trois fois celui lié à la contrainte électrique (B). Elle permet ainsi autant de vérifications sur la véracité des deux coefficients.

A l'issue de la détermination et de la validation des deux coefficients de dégradation en température et en champ électrique, et en connaissant les conditions nominales d'utilisation de ces matériaux, il est alors possible de remonter à la durée de vie espérée en conditions nominales (**E 5.8**).

$$t_{50\%Tn\,(Vn)} = t_{50\%Ts\,(Vs)} \cdot e^{\left(\frac{1}{kT_1}-\frac{1}{kT_2}\right)\Delta H} \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-B} \qquad \textbf{E 5.8}$$

Avec les indices n pour conditions nominales et s pour conditions sous stress accéléré.

5.5.2. Marqueurs potentiels de vieillissement

L'étape consécutive à la mise en place de la matrice de vieillissement est, dans un premier temps, le suivi de marqueurs potentiels de vieillissement, dont les résultats ont été présentés au début de ce chapitre. Dans un deuxième temps, les propriétés pouvant se révéler être des marqueurs de vieillissement sont analysés en fonction des contraintes appliquées dans la matrice d'essai. Cette analyse a pour but l'élaboration d'une possible loi de durée de vie ainsi que la compréhension d'une cinématique de vieillissement observée au travers de l'évolution des marqueurs potentiels qui ont été identifiés.

5.5.3. Résultats de marqueurs de vieillissement

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, un modèle de durée de vie peut se batir sur la fin de vie des échantillons lors d'un test de vieillissement. Ainsi, ces évènements relatifs à la vie (claquages) devraient à priori se produire en premier pour le test de vieillissement opéré avec les contraintes à priori les plus sévères, soit 90°C sous 60 kV.mm^{-1}. C'est d'ailleurs dans ces conditions de test de vieillissement que nous avons recensé le plus de claquages pendant les tests.

De plus, il est important de noter qu'aucun autre claquage n'a pas été constaté pour les autres conditions de test de vieillissement. En l'état, et en considérant ces différents évènements, cela met ainsi fortement en péril la possibilité d'établir un modèle de durée de vie sur nos échantillons dans les conditions de tests de vieillissement que nous avions définies.

Cependant, en nous appuyant sur les résultats de caractérisations présentés dans le Chapitre 4, sur les marqueurs potentiels de vieillissement issus des caractérisations électriques réalisées tout au long des tests de vieillissement présentés dans ce chapitre, ainsi que sur les évènements marquants (claquages) survenus lors de ces tests, nous proposons dans la suite du chapitre un scénario possible de cinématique de vieillissement. Cette cinématique de vieillissement sera étayée par différents résultats issus de caractérisations physico-chimiques réalisées sur des échantillons vieillis, spécifiquement sélectionnés en fonction de leur historique.

5.6. Cinématique du vieillissement sous contraintes électrothermiques

5.6.1. Bases de la proposition de cinématique

L'analyse des charges d'espace piégées au sein de l'isolant (notamment leurs densités dans l'épaisseur et le type de charge majoritaire) est liée aux propriétés du matériau en termes d'injection de charges aux electrodes et de conduction en volume. A ce titre, nous proposons une cinématique de vieillissement des échantillons, en considérant la présence de la charge d'espace et ses effets sur les propriétés d'injection et de conduction de charges. Afin d'expliquer les différents phénomènes observés, une hypothèse de travail est avec la présence d'additifs polaires, notamment les antioxydants, qui pourraient avoir une influence sur le développement des charges d'espace.

Notre raisonnement semble être conforté par les résultats obtenus lors du suivi de la capacité électrique durant les tests de vieillissement, dont seules les mesures des vieillissements à 90°C ont montré une augmentation.

Pour étayer nos propos, nous rappelons que les tests de vieillissement ont tous été réalisés à l'air ambiant, donc dans une atmosphère chargée en eau et en dioxygène, et que l'environnement est susceptible de pouvoir jouer un rôle sur une possible dégradation de l'isolant, avec notamment un phénomène local d'oxydation. Nous précisons que l'atmosphère n'a pas été contrôlée sur la durée du vieillissement de 857 jours.

L'établissement de cette proposition cinématique, basée en premier lieu sur les résultats obtenus lors des tests de vieillissement réalisés à 90°C, est par ailleurs ponctuellement corroborée par des études complémentaires de nature physico-chimique qui sont discutées dans les étapes de cinématique.
Basé sur l'hypothèse de travail, présence d'antioxydant polaire, le modèle cinématique peut être décomposé en 7 étapes decrites ci-dessous.

5.6.2. Etape 0 - Polarisation uniforme à l'état initial

Cette étape constitue un état des lieux préalable du matériau, où des composés chimiques antioxydants (espèces polaires) sont susceptibles d'être répartis dans le matériau de façon uniforme dans le volume (Figure 150).

En considérant cette distribution uniforme d'antioxydants sur toute l'épaisseur de l'isolant, l'application d'un faible champ électrique au matériau peut entrainer une déformation des liaisons polaires, conduisant à une polarisation uniforme sur l'épaisseur. Pour rappel, la méthode de l'onde thermique permet de révéler le bilan net des charges électriques présentes dans chaque plan parallèle aux électrodes traversé par l'onde de température. Puisque la répartition d'antioxydant est considérée comme homogène, la polarisation de ces espèces entraine un bilan des charges nul dans chaque plan, du fait d'une compensation localisée des charges, et donc une absence de détection des charges électriques par la technique utilisée. La **Figure 151** représente une vue schématique de la compensation (surlignée en rouge) des charges dans un plan, résultant de la polarisation de composés polaires.

A ce stade, des groupements carbonyles sont susceptibles d'être déjà présents en faible quantité dans le matériau, en raison notamment de la présence d'additifs tels que l'acétophénone (473 ppm), dont l'existence est liée au processus de réticulation de l'isolant lors de la production et non à un effet d'oxydation lié au vieillissement (voir présentation de l'échantillon dans le Chapitre 4) [GUL 06].

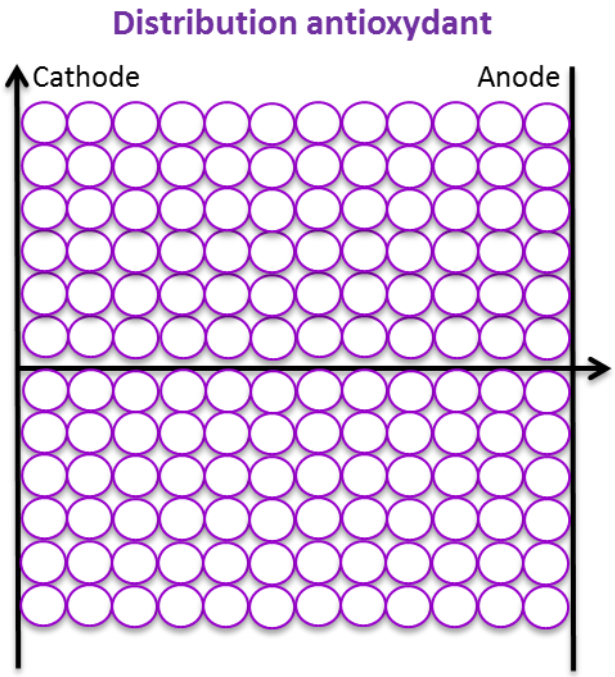


Figure 150 : Distribution uniforme de l'antioxydant dans l'épaisseur d'isolant

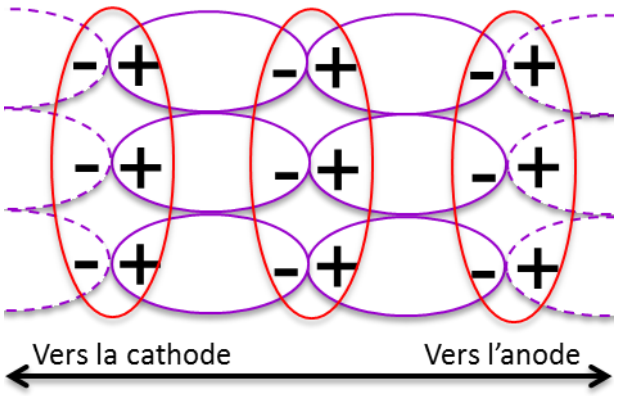


Figure 151 : Compensation des charges sur un plan parallèle aux électrodes

Par conséquent, lors de cette étape, l'index de teneur en carbonyles est à un niveau faible [BOR 16], et dans notre cas, pour les échantillons utilisés, il vaut initialement environ 0,5. Cette valeur a été mesurée sur des échantillons neufs (état initial) grâce à des mesures de Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) réalisées par la société Borealis. L'essentiel des résultats sera présenté dans le Tableau 11 dans la partie 5.6.8.

5.6.3. Etape 1 - Etablissement d'une homocharge majoritaire

Lorsque le champ électrique est assez élevé (cas des valeurs de champ appliquées en test de vieillissement), les porteurs de charges présents initialement dans l'isolant (porteurs intrinsèques) deviennent minoritaires au profit des charges injectées aux électrodes (dites extrinsèques) qui contribuent alors de façon majoritaire à l'établissement de la charge d'espace. Les caractérisations électriques faites sur le matériau à l'état initial (échantillon neuf), notamment les études liées aux phénomènes d'injection et de conduction (voir Chapitre 4), ont montré que, quels que soient la température et le champ électrique de vieillissement, un phénomène d'injection de charges de type Schottky pouvait exister et ainsi contribuer à l'établissement d'une charge d'espace localisée près des électrodes.

Comme nous l'avons mis en évidence lors des mesures de charges d'espace, la charge majoritaire observée au début de chaque essai de vieillissement est toujours de type homocharge, indiquant à priori que, non seulement, l'injection est non négligeable, mais également que celle-ci domine vraisemblablement par rapport à la conduction de charges à travers l'isolant. En parallèle, au début des tests de vieillissement, nous pouvons supposer que la consommation de l'antioxydant n'a pas eu le temps de débuter et que, lors de cette étape, la distribution d'antioxydant restant uniforme et polarisée (comme pour l'étape précédente), seules les charges injectées et localisées aux électrodes (homocharges) ne seront détectables par la MOT (voir **Figure 152**).

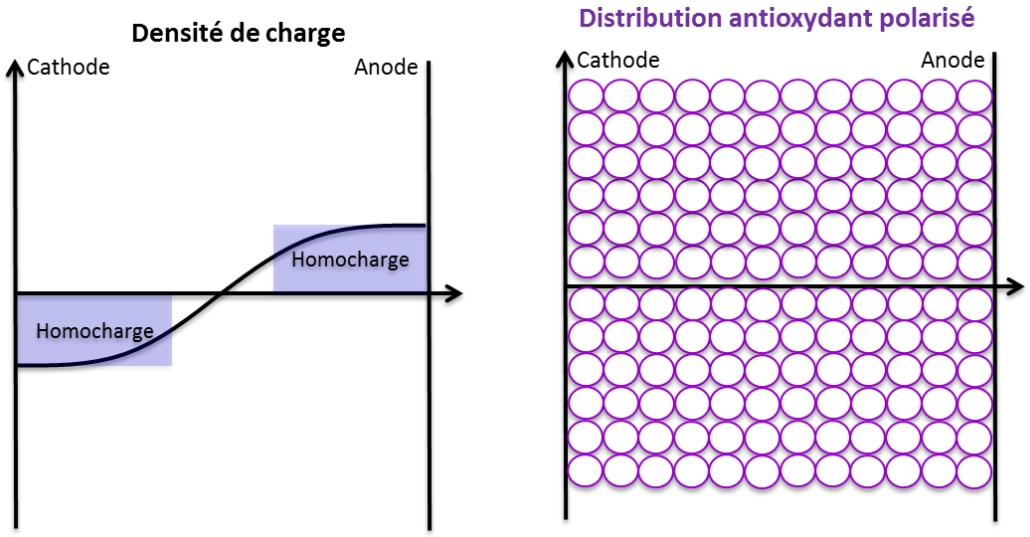


Figure 152 : Homocharge majoritaire et distribution uniforme d'antioxydant – Le trait noir en densité de charge représente la distribution pouvant être mesurée par la MOT

La présence de charges injectées au voisinage des électrodes (homocharge) entraine un effet de charge image. Cet effet, présenté dans la partie 2.3 (page 58) du Chapitre 2 dédié aux mécanismes de polarisation, agissant de concert avec l'application d'un champ électrique, a pour conséquences de modifier le profil de charges et d'abaisser les barrières énergétiques (énergies d'entrée et de sortie) que doivent franchir les charges pour être injectées ou évacuées aux électrodes. Cela est donc susceptible d'entrainer une augmentation de la quantité de charges transportée dans l'isolant. En effet, plus le champ électrique appliqué et la charge image sont importants, plus l'injection de charges est facilitée, puisque l'énergie d'entrée est abaissée sous l'effet du champ électrique appliqué ainsi que par la présence de la charge image.

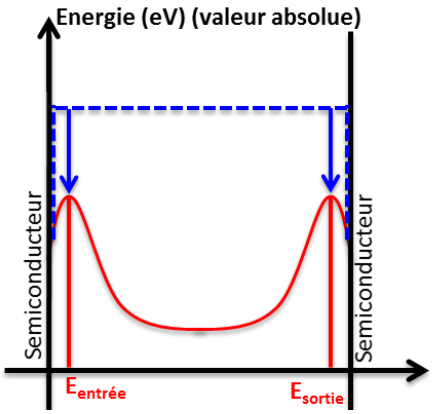


Figure 153 : Schéma simplifié de l'effet des charges injectées et du champ appliqué sur le travail d'entrée et de sortie des charges aux électrodes

5.6.4. Etape 2 – Développement de l'hétérocharge et diminution de l'homocharge apparente

Lors de cette étape, nous considérerons que le phénomène d'injection de charges est toujours présent aux électrodes, mais que, contrairement aux 2 étapes précédentes, un début de consommation de l'antioxydant se produit au niveau des électrodes (zones situées au plus prés de l'air ambiant – via les électrodes semi-conductrices). Ainsi, sous l'effet conjugué de la présence de composés oxydants et de la contrainte thermique, le matériau isolant sera le siège d'un début de consommation d'antioxydant au voisinage des surfaces en contact avec le milieu extérieur, c'est-à-dire aux électrodes. Dans un même temps, on peut supposer que, pour compenser cette consommation locale, d'autres molécules d'antioxydants se déplacent du centre vers les électrodes pour se substituer à celles déjà consommées (Figure 154, à droite). En effet, par effet d'équilibrage du potentiel chimique, les molécules d'antioxydant, bien que peu mobiles en raison de leur présence dans un milieu solide pourraient se diriger alors progressivement vers les électrodes au cours de la durée de vie de l'isolant. Lorsque la consommation d'antioxydant s'avère suffisante pour qu'apparaisse un gradient de concentration, un gradient de polarisation peut alors être révélé par les mesures de charges d'espace (zones d'hétérocharge aux électrodes représentées en vert dans la Figure 154, à gauche).

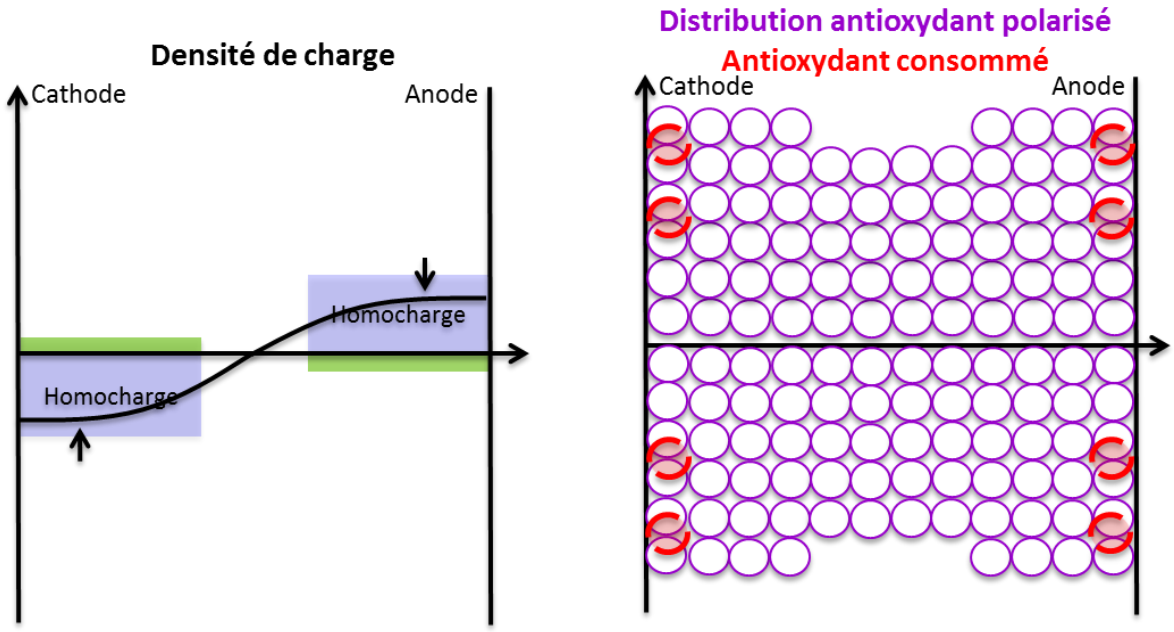


Figure 154 : Apparition d'une hétérocharge minoritaire causée par l'apparition d'un gradient de concentration de l'antioxydant et sa consommation aux électrodes

Ainsi, le déplacement d'une espèce polaire aux électrodes a pour conséquence la non compensation d'une charge se traduisant par la présence d'une charge de polarité opposée à l'électrode et donc, par définition, d'une hétérocharge (voir Figure 155 et Figure 156). Au final, en termes de distributions de charges, cet effet se caractérise par la diminution des niveaux de l'homocharge, qui reste toutefois majoritaire par rapport à l'hétérocharge.

La nature chimique de l'antioxydant n'est pas sans impact sur la charge d'espace présente dans l'isolant. Par exemple, le Nocrac 300 ®, mentionné dans le premier chapitre s'intéressant à l'incidence des additifs sur la charge d'espace, est un composé comportant des liaisons alcool (ou liaisons OH) au sein de sa structure, or cette fonction chimique est reconnue comme principalement responsable du piégeage de charges dans l'isolant (voir Effets des sous-produits de

réticulation sur l'accumulation de charges au Chapitre 1) [HIR 03]. L'apparition d'un gradient de concentration de ce composé peut donc être un générateur d'hétérocharges. D'un point de vue expérimental, cela peut expliquer la croissance progressive de la composante négative des courants MOT, au détriment de la composante positive, et par conséquent, l'atténuation progressive de l'homocharge majoritaire et des niveaux de champ électrique qui lui sont associés.

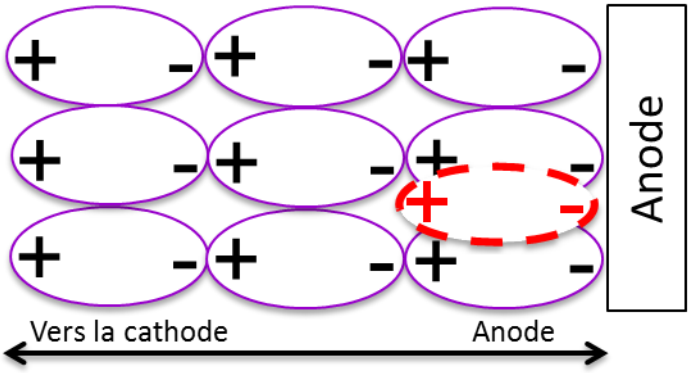


Figure 155 : Création d'une hétérocharge par déplacement d'espèces polaires (antioxydant) aux électrodes

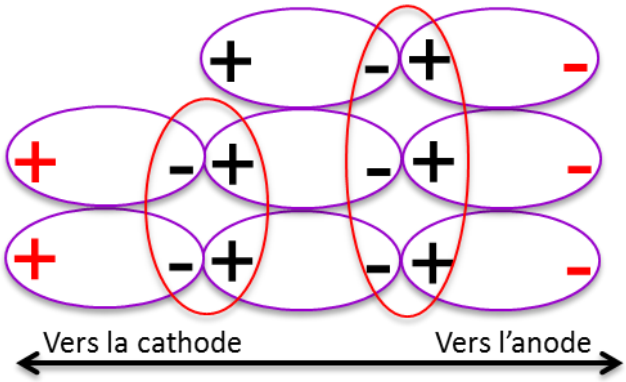


Figure 156 : Non compensation de charge causée par la lacune d'espèce polarisée

D'un point de vue microscopique, ces effets divergents entre la charge injectée favorisant l'homocharge et l'hétérocharge créée par l'antioxydant pourraient se traduire par la cohabitation des deux types de charges. Cette hypothèse est cependant invérifiable par la MOT (et quelle que soit la méthode de mesure à stimulus envisagée), puisque seul le bilan net des charges sur chaque plan peut être détecté. Le bilan de ces différentes couches révèle cependant une tendance à la diminution de l'homocharge dominante au fil du temps de mise sous contraintes, ce que nous mesurons expérimentalement.

5.6.5. Etape 3 - Compensation apparente de l'homocharge et de l'hétérocharge

Lorsque l'essai se poursuit, le phénomène d'injection aux électrodes reste toujours présent. La composante liée à l'homocharge demeure donc sensiblement stable depuis le début de l'essai. Parallèlement à ce phénomène d'injection de porteurs, la consommation de l'antioxydant se poursuit. Le gradient de concentration dû à la diffusion des molécules d'antioxydant vers les électrodes et l'accumulation d'antioxydant oxydé ont pour effet combiné d'augmenter l'hétérocharge, au niveau des distributions de densité de charges, jusqu'à atteindre la compensation parfaite des deux types de charge. A ce stade, bien que les deux types de charge soit présents, la densité de charges détectée est quasi-nulle. L'ensemble de ces phénomènes est illustré dans la Figure 157.

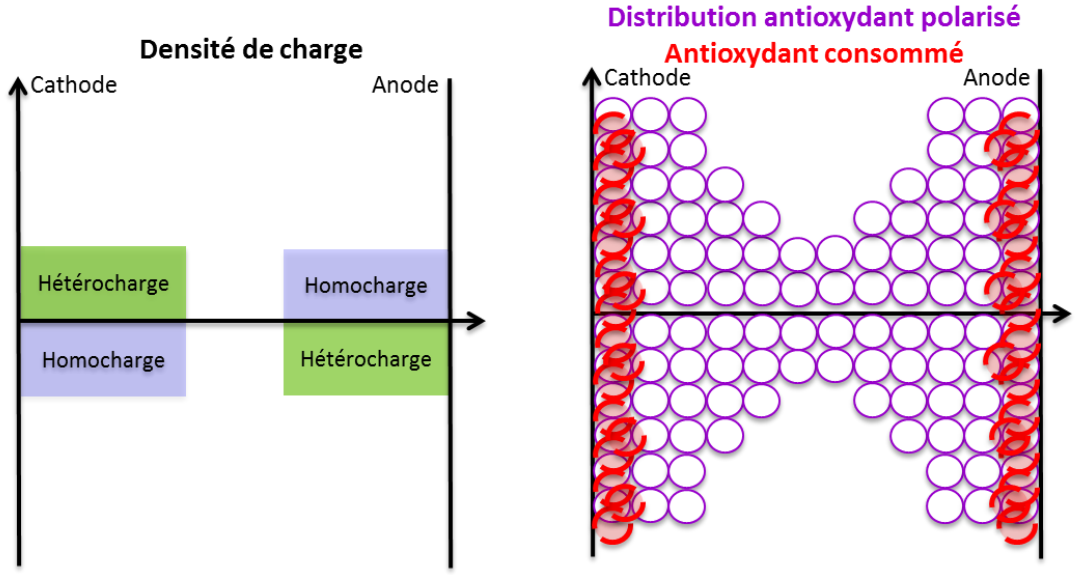


Figure 157 : Compensation localisée de l'homocharge et de l'hétérocharge, accumulation d'antioxydant consommé aux électrodes et gradient de concentration de l'antioxydant

Ce phénomène transitoire dans l'histoire électrique du matériau a notamment été approché après 414 jours de vieillissement à 90°C sous 60 kV.mm^{-1}(Figure 158). D'un point de vue expérimental, cet état est caractérisé par un signal MOT présentant une composante positive faible (5 pA) et une composante négative relativement forte -90 pA. Les distributions de densité de charges d'espace et de champ électrique résiduel découlant de ce signal tendent vers une distribution de champ électrique et de charge d'espace présentant des niveaux particulièrement faibles.

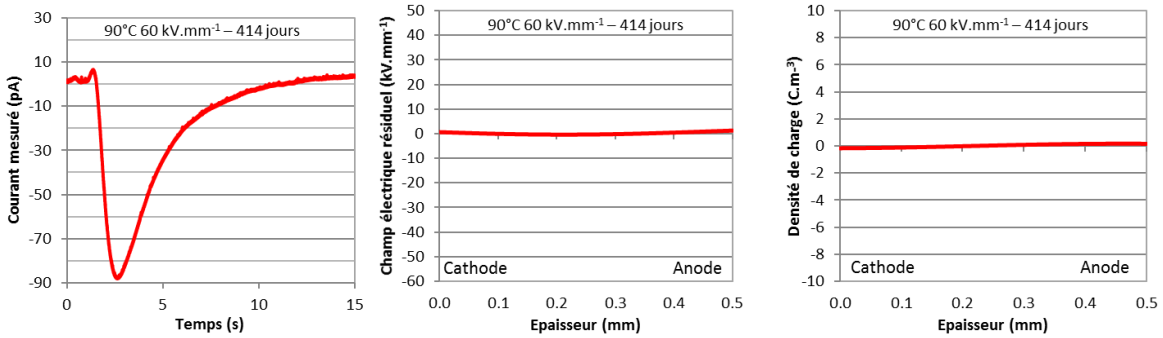


Figure 158 : Exemple de courant MOT, de distributions de champ électrique résiduel et de densité de charges d'espace représentatif d'un phénomène de quasi-compensation des charges (90°C, 60 kV.mm^{-1}, 414 jours de vieillissement)

5.6.6. Etape 4 – Hétérocharge majoritaire

Tandis que le phénomène d'injection est toujours présent aux électrodes, marqué par l'existence de l'homocharge, la consommation de l'antioxydant se poursuit. Ce phénomène, toujours compensé par la diffusion de l'antioxydant du centre vers les électrodes, se traduit en termes de charges d'espace par la présence aux électrodes d'une charge majoritaire dont la polarité est opposée à celle de l'électrode (voir Figure 160). L'existence de cette charge de signe opposé attire celles présentes à l'électrode, ce qui naturellement facilite l'injection et va donc perturber l'homocharge établie. D'un point de vue microscopique, cette charge de signe opposé est susceptible d'abaisser le travail d'entrée, mais n'abaisserait pas dans la même mesure le travail de sortie (Figure 159).

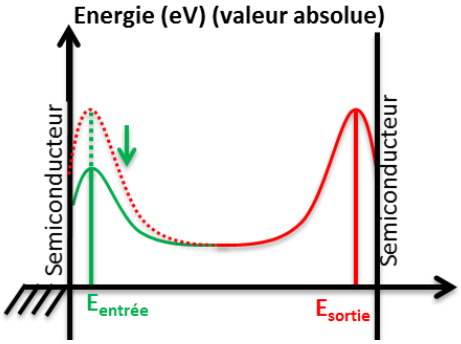


Figure 159 : Schéma simplifié de la présence d'hétérocharges à une électrode sur le travail d'entrée ou de sortie des charges

On pourrait donc imaginer que certaines charges injectées qui ne seraient pas piégées au voisinage des électrodes puissent migrer vers l'électrode opposée par conduction et devenir une hétérocharge, si toutefois elles n'avaient pas suffisamment d'énergie pour franchir la barrière énergétique au niveau de l'électrode de signe opposée (E_{sortie}). Ainsi, ces charges auraient pour effet de renforcer encore plus l'hétérocharge au contact. Dans le même temps, l'homocharge aurait tendance à croitre aux électrodes à cause d'une injection facilitée aux contacts, d'où les profils proposés dans la Figure 160 et prenant en compte l'ensemble de ces effets.

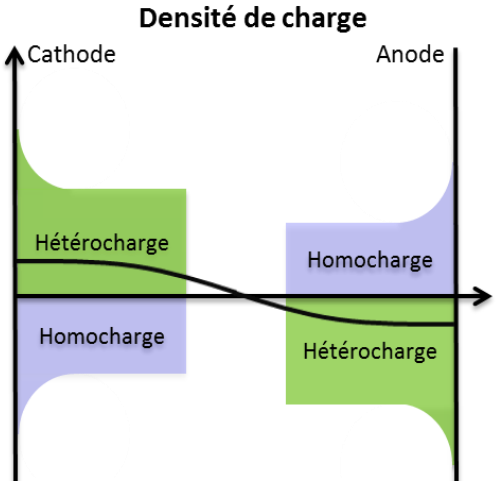


Figure 160 : Distribution de charges d'espace correspondant à une hétérocharge majoritaire, avec renforcement de l'homocharge et de l'hétérocharge aux électrodes

Expérimentalement, cette bascule pour laquelle l'hétérocharge semble devenir majoritaire a été observée pour les 2 champs électriques de vieillissement, mais d'autant plus tôt que la température est élevée. Les différentes durées de test vieillissement pour lesquelles la bascule a été observée sont reportées en rouge sur la Figure 161.

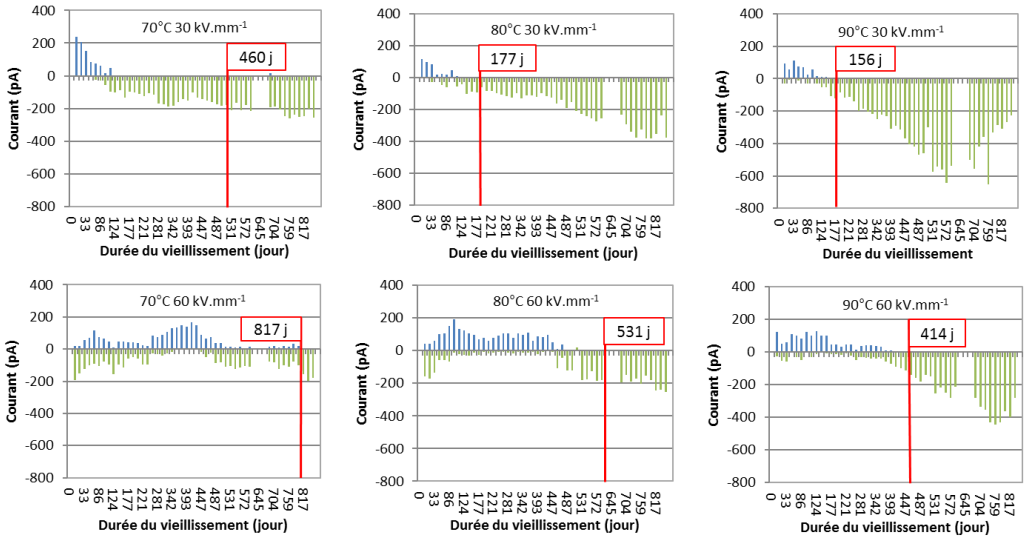


Figure 161 : Mise en évidence de l'effet de retard sur l'apparition de l'hétérocharge majoritaire en fonction de la température (minima et maxima des courants MOT)

Cet effet pourrait indiquer que la progression de l'hétérocharge est sensiblement influencée par la température de vieillissement, par le biais du mécanisme qui la génère, c'est-à-dire la consommation de l'antioxydant. Cela impliquerait alors un mécanisme réactionnel d'oxydation répondant à une loi d'Arrhenius. De nombreux tests de vieillissement confirment cette hypothèse par la réalisation de vieillissements accélérés à 135 °C durant 60 jours pour consommer l'antioxydant présent dans des câbles modèles disposant d'une épaisseur de 1,5 mm de PRC [FOT 11], soit une durée très inférieure à celle susceptibles d'être observée dans notre étude de vieillissement pour consommer l'antioxydant. Dans le cadre de notre étude, cette détermination des durées pourrait être possible en considérant l'augmentation de la capacité électrique au bout d'une certaine durée de mise sous contraintes. Pour rappel, nous avons observé une augmentation significative de la capacité électrique des échantillons vieillis à 90°C (à environ 400 jours pour 0,5 mm et environ 700 jours pour 1 mm – voir Figure 103 de ce Chapitre 5) qui pourrait être reliée à une augmentation localisée de l'index de carbonyles. Ce mécanisme pourrait indiquer l'existence d'une loi en puissance de type Arrhenius.

$$t(T) = A.e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \qquad \textbf{E 6.4}$$

Avec A le facteur pré exponentiel indépendant de la température, t(T) le temps de consommation de l'antioxydant, E_a l'énergie d'activation (J) indépendante de la température, R la constante des gaz parfaits (J.mol.K^{-1}) et T la température (K).

Cette hypothèse, qui pourrait être vérifiée mathématiquement en connaissant le temps nécessaire pour que cette réaction se produise jusqu'à l'épuisement de l'antioxydant pour différentes températures (pour des échantillons identiques), n'est malheureusement pas vérifiable dans le cas de notre étude.

Lors de cette étape, tant que la croissance d'hétérocharge est limitée par la croissance de l'homocharge qu'elle favorise, par ailleurs, en abaissant la barrière énergétique au contact (effet lié au renforcement du champ électrique au contact), l'hétérocharge semble, quand même, demeurer majoritaire et stabilisée.

5.6.7. Etape 5 - Croissance de l'hétérocharge

Lors de cette nouvelle étape, la densité de charges va se caractériser par l'augmentation d'une hétérocharge majoritaire. Du point de vue de la charge présente aux électrodes, l'hétérocharge augmente du fait de la poursuite de consommation de l'antioxydant (effet conjugué du gradient de concentration et de l'accumulation d'espèces polaires oxydées aux électrodes) et de la poursuite de la diffusion de ce dernier vers les électrodes. Il est à noter que, si l'homocharge augmente également par abaissement de la barrière énergétique au contact, sa cinétique semble être plus lente que celle de l'hétérocharge (Figure 162).

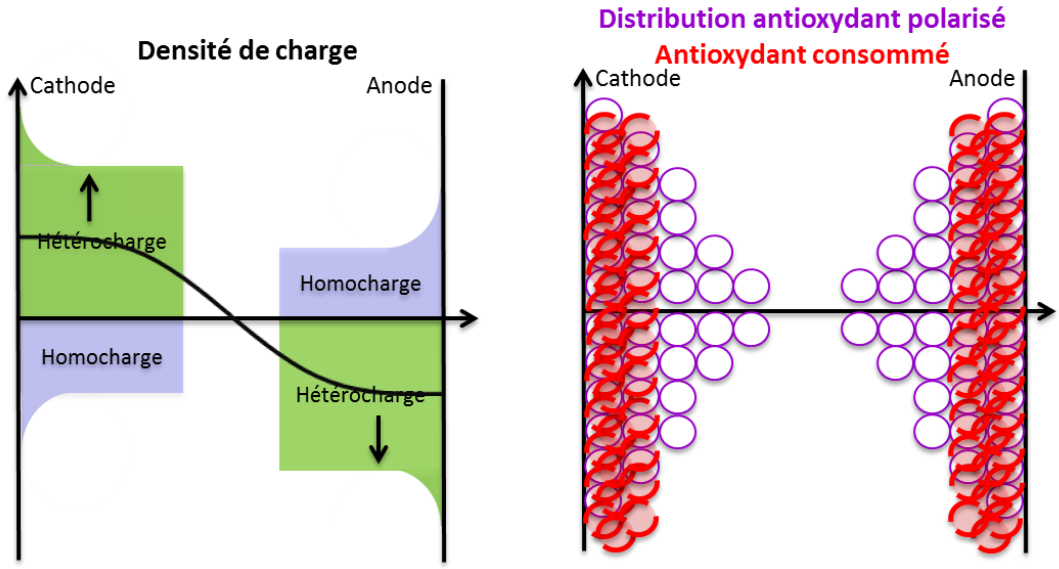


Figure 162 : Croissance de la densité de charges au profit de l'hétérocharge (différence de cinétique entre l'homocharge et l'hétérocharge et poursuite du phénomène de consommation de l'antioxydant)

A ce stade du vieillissement, la période de stabilité de l'hétérocharge laisse sa place à une période de croissance. Cela implique une modification de la mécanique d'injection/conduction de charges (Figure 163).

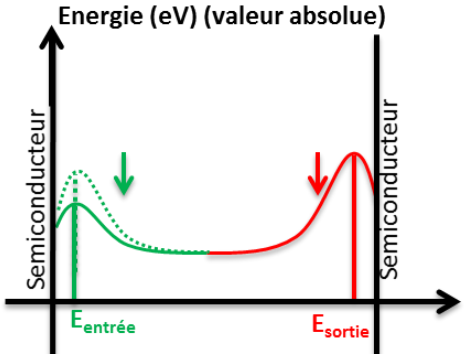


Figure 163 : Schéma simplifié de la diminution du travail d'entrée et de sortie des charges, en partie responsable de l'augmentation de l'hétérocharge

Une explication possible peut être avancée par la diminution à la fois du travail d'entrée et, dans une moindre mesure, du travail de sortie (Figure 163). Par ailleurs, une perte d'énergie de certaines charges injectées au cours de leur parcours à travers l'épaisseur viendrait limiter leur éjection et donc, accentuer l'accumulation d'hétérocharges aux interfaces par piégeage. La perturbation de ces énergies semble être due à un effet thermique puisque, pour les tests de vieillissement réalisés sous 30 $kV.mm^{-1}$, cette augmentation a tout d'abord été observée à la température la plus élevée (90°C), puis à 80°C, sans toutefois être observée à 70°C sur la durée des tests. Sous 60 $kV.mm^{-1}$, elle n'a été observée qu'à 90°C.

5.6.8. Etape 6 - Oxydation localisée du PRC

Lorsque l'antioxydant a été consommé en quantité si importante qu'il ne peut plus protéger le PRC, un début d'oxydation des chaines de polymère qui entraine dans un premier temps une augmentation du taux de carbonyle survient (Figure 164), et après l'apparition de nouveaux composés issus de la scission de chaines de polymère ; ainsi, des acides carboxyliques (groupe carboxyle), dont la présence est mesurable [SEG 11], commencent à apparaître dans la partie isolante à proximité de l'interface isolant/semi-conducteur. Il est toutefois important de rappeler que l'étape de scission des chaines est aussi mesurable par une baisse du point de fusion et de la cristallinité du matériau.

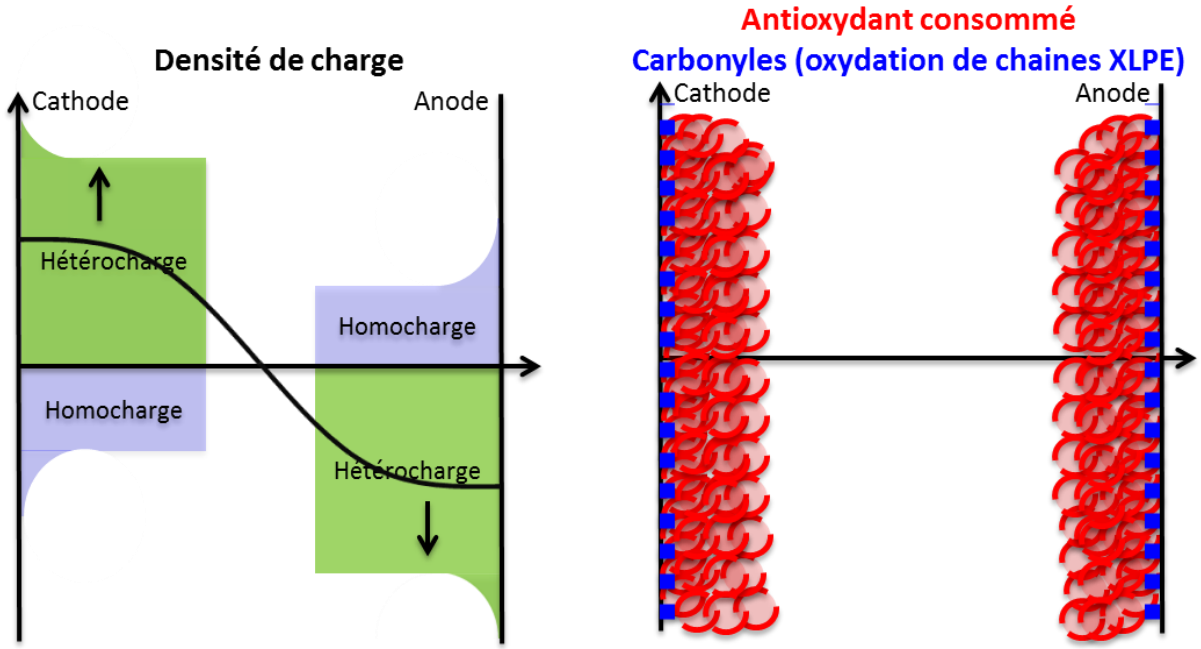


Figure 164 : Niveau maximum de l'hétérocharge dominante correspondant au début d'oxydation des chaines de PRC aux électrodes

Dans la cas de notre étude, seulement l'oxydation a pu etre mise en evidance et une des conséquences de cette oxydation peut etre une augmentation locale de la permittivité complexe [VAN 12], pouvant à terme se traduire par une augmentation visible de la capacité électrique, voir du facteur de pertes, au niveau de l'épaisseur totale d'isolant considérée.

Lors de cette étape, nous supposons donc que le gradient de concentration en antioxydant devient négligeable et donc que sa contribution à l'hétérocharge l'est également. Dans notre modélisation, l'antioxydant consommé serait ainsi essentiellement localisé au voisinage de chaque électrode et participerait à un niveau d'hétérocharge constant et maximum dans le processus, en contribuant notamment au piégeage des charges injectées. Les espèces polaires issues de l'oxydation du PRC participeraient également à cette hétérocharge, avec notamment les espèces contenant une fonction carbonyle, détectable par spectroscopie infrarouge (FTIR).

Pour conforter ce scénario, des analyses physico-chimiques ont été réalisées chez Borealis (DSC, FTIR, MEB/DRX). Les résultats de ces analyses ont été corroborés avec les résultats des caractérisations électriques réalisées au cours des tests de vieillissement, notamment l'augmentation visible de la capacité électrique, susceptible de marquer l'arrivée de cette étape de vieillissement [BOR 16].

Ces différents résultats ont été comparés à ceux des échantillons n'ayant pas atteint cette étape, ainsi qu'avec ceux d'échantillons de référence n'ayant pas subi de vieillissement sous contraintes. Ainsi, nous nous sommes focalisés sur un échantillon neuf de référence (aucune contrainte électrothermique subie) ainsi que sur différents échantillons vieillis et prélevés après 837 jours de test, pour chacune des trois températures de vieillissement (Figure 165) (soit deux échantillons soumis à 70°C sous 30 et 60 kV.mm^{-1}, deux échantillons soumis à 80°C sous 30 et 60 kV.mm^{-1}, un échantillon soumis à 90°C sous 30 kV.mm^{-1} et deux échantillons soumis à 90°C sous 60 kV.mm^{-1}, dont l'un a présenté un claquage à 837 jours de vieillissement).

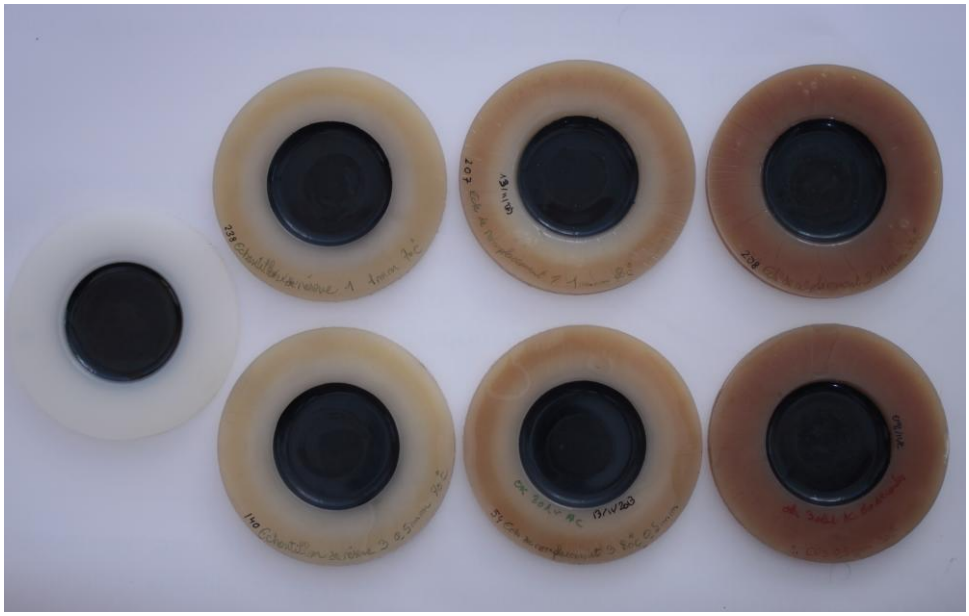


Figure 165 : Echantillons de référence et vieillis à 70 80 et 90°C (de gauche à droite) sous 30 ou 60 kV.mm^{-1} (de haut en bas) durant 837 jours

Les résultats de ces analyses, résumés dans le Tableau 11, montrent non seulement une tendance à l'augmentation de l'index de carbonyles dans le milieu de l'épaisseur pour les échantillons dont la capacité a amorcé une augmentation visible (c'est-à-dire les échantillons vieillis à 90°C). On peut également remarquer que, pour les échantillons vieillis à 90°C, c'est l'échantillon dont l'épaisseur est la plus faible (vieilli sous 60 kV.mm^{-1} à 90°C) qui semble présenter un index de carbonyles plus élevé ; on pourrait estimer que, du fait de son épaisseur plus réduite (0,5 contre 1 mm), cette augmentation de l'index de carbonyles couplée à une augmentation de la capacité électrique apparue bien plus tôt (400 jours contre 700 jours de test) soit due à une réduction plus précoce de la protection assurée par l'antioxydant. Notons que, en présence d'ions cuivre, cette réduction de la protection pourrait être accélérée.

En parallèle, il est à noter qu'aucune évolution significative n'a cependant été observée sur la température de fusion et sur le taux de cristallinité du matériau (voir Tableau 11), et ce même sur deux échantillons analysés après 837 jours de test de vieillissement à 90°C sous 60 kV.mm^{-1} (l'un d'eux avait cependant présenté un claquage après 837 jours de test de vieillissement).

A ce stade de l'analyse et de notre modélisation, tout semble indiquer que les 9 claquages survenus en test de vieillissement à 90°C sous 60 kV.mm^{-1} n'ont vraisemblablement pas pour origine une modification caractérisée des propriétés électriques que nous avons suivies tout au long du test de vieillissement du matériau isolant, mais, plus particulièrement, un état d'oxydation avancé de zones critiques bien localisées dans les échantillons (proches des électrodes) qui tendent vraisemblablement à réduire la zone d'isolant « non altérée » susceptible de supporter le

champ électrique. L'index de carbonyles, présenté dans les analyses physico-chimiques, plus élevé sur l'échantillon claqué semble conforter nos analyses, (1,5 contre 1 pour celui non claqué). Notons qu'il est également possible que l'oxydation puisse être accélérée par la présence d'ions cuivre et qu'il est possible que le phénomène puisse apparaître plus tôt au cours du test de vieillissement, si les échantillons n'avaient pas été contaminés. En complément de ces analyses, il est bon de rappeler que les valeurs de rigidité diélectrique mesurées après 24 mois de mise sous contraintes (soit 720 jours), sur des échantillons soumis à 90°C et 60 kV.mm^{-1}, n'ont pas montré d'évolution significative par rapport au début du test.

Notons également que la présence d'ions de cuivre, impuretés pouvant accélérer l'oxydation et bien évidemment l'apparition du phénomène de rupture diélectrique, a été relevée par diffraction des rayons X à l'interface isolant/semi-conducteur de certains échantillons analysés (notamment un échantillon soumis à 30 kV.mm^{-1} et 80°C ainsi qu'un échantillon soumis à 60 kV.mm^{-1} et 90°C ayant présenté un claquage en test de vieillissement). L'origine de cette présence de cuivre est toutefois particulièrement délicate à analyser. En effet, même si la présence détectée de ces ions cuivre soit probablement liée à une possible décomposition des électrodes en laiton utilisées lors des tests de vieillissement, il est difficile d'estimer, compte tenu du trop faible nombre d'échantillons analysés si cette présence est due à une diffusion du cuivre opérée via le semi-conducteur lors des tests de vieillissement. Par ailleurs, une diffusion opérée lors d'un claquage apparue en cours de vieillissement n'est pas systématique puisque dans certains cas, la présence d'ions cuivre a été observée dans des échantillons n'ayant pas subi de rupture diélectrique (notamment après 837 jours pour 60 kV/mm à 80°C et 30 kV/mm à 90°C), sur des échantillons avec une électrode dégradée ou non dégradée. Une analyse plus poussée aurait été nécessaire sur un plus grand nombre d'échantillons pour conclure sur l'origine de ces ions cuivre.

A ce stade, bien qu'observé sur un nombre limité d'échantillons, il semble toutefois possible que ce phénomène soit susceptible d'accélérer le processus et conduire, à terme, à la rupture diélectrique. Notons également que des augmentations de l'index carbonyle ont été observées sur des échantillons où la présence de cuivre n'a pas été avérée.

<table>
<tr><th rowspan="2"></th><th rowspan="2">Champ appliqué (kV.mm^{-1})</th><th rowspan="2">Evolution de la capacité électrique de l'échantillon de la série suivi par spectroscopie</th><th>Index de carbonyles</th><th>T_{fus} (°C)</th><th>Cristallinité (%)</th></tr>
<tr><th colspan="3">Mesurés au centre de l'épaisseur</th></tr>
<tr><td>Echantillon référence</td><td>0</td><td>Non suivie</td><td>0,5</td><td>104</td><td>40</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Echantillons vieillis à 70°C</td><td>60</td><td rowspan="2">Stable</td><td>0,4</td><td>104</td><td>31</td></tr>
<tr><td>30</td><td colspan="3">Mesure non effectuée</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Echantillons vieillis à 80°C</td><td>60</td><td rowspan="2">Stable</td><td>0,4</td><td>104</td><td>36</td></tr>
<tr><td>30</td><td colspan="3">Mesure non effectuée</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Echantillons vieillis à 90°C</td><td>60 (claqué)</td><td>Augmentation à 400 jours</td><td>1,5</td><td>104</td><td>32</td></tr>
<tr><td>60</td><td>Augmentation à 400 jours</td><td>1</td><td>104</td><td>36</td></tr>
<tr><td>30</td><td>Augmentation à 700 jours</td><td>0,8</td><td>104</td><td>39</td></tr>
</table>

Tableau 11 : Synthèse de quelques résultats issus de mesures physico-chimiques réalisées sur des échantillons vieillis

durant 837 jours et comparaison avec un échantillon de référence

5.6.9. Etape finale – Couche oxydée de PRC et épaisseur d'isolant apparente

Une étude rapporte la croissance d'une couche d'épaisseur oxydée dont l'épaisseur est limitée par la profondeur de diffusion du dioxygène dans le matériau, un paramètre variant avec la température et la pression du gaz. La réaction est alors cinétiquement contrôlée par la diffusion de l'oxydant dans le matériau [AUD 94]. Ce dernier élément semble en accord avec nos observations sur l'effet thermique des contraintes appliquées ainsi que le scénario de cinématique de vieillissement proposé dans ce travail de recherche.

Dans l'hypothèse de l'existence d'une telle couche, la génération d'hétérocharge, liée à l'oxydation du PRC devrait ralentir puis s'arrêter, puisque l'accès de l'oxydant à des chaines de polymère réactives devient plus difficile.

A cet effet s'ajouterait la perte progressive de la propriété isolante de la couche oxydée, ce qui pourrait aboutir à « diminuer l'épaisseur efficace isolante » supportant le champ électrique appliqué et à l'augmentation de la permittivité. Ce phénomène pourrait marquer l'entrée en jeu de la contrainte électrique, dont l'effet semble être négligeable jusqu'à ce moment, comme l'indique l'étude de l'évolution de la charge d'espace d'un échantillon dont le champ électrique de vieillissement a été modifié en cours de test (de 60 à 30 kV.mm^{-1}), mais dont la température a été conservée (en l'occurrence 80°C). En effet, du point de vue de la charge d'espace, cet échantillon s'est comporté comme les autres échantillons soumis à la contrainte 30 kV.mm^{-1} à 80°C, sans aucun effet apparent de son historique à 60 kV.mm^{-1} (voir la partie 5.3.4.4, figurant dans ce chapitre).

Dans ces conditions de contrainte électrique, l'hétérocharge demeure stable mais l'abaissement de la barrière énergétique au contact facilite l'injection et donc l'établissement de l'homocharge, sans phénomène de compensation lié au gradient de concentration qui n'existe plus et sans accumulation progressive de l'additif oxydé aux électrodes. Par conséquent, dans ces conditions, le travail d'entrée et le travail de sortie des charges augmentent, comme illustré dans la Figure 166.

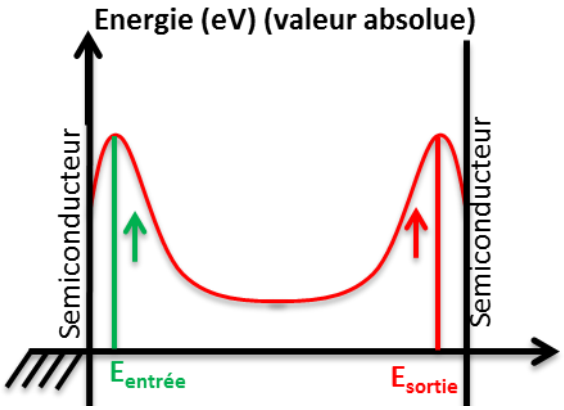


Figure 166 : Rééquilibrage des travaux d'entrée et de sortie des charges aux interfaces causé par l'arrêt de création d'une nouvelle hétérocharge

Les conséquences sur la charge d'espace serait alors une diminution possible de la densité de charges mesurée, causée du point de vue microscopique par, à la fois une hétérocharge stabilisée, mais également une augmentation de l'homocharge (Figure 167) favorisée par la présence d'hétérocharges et le rééquilibrage des travaux d'entrée et de sortie.

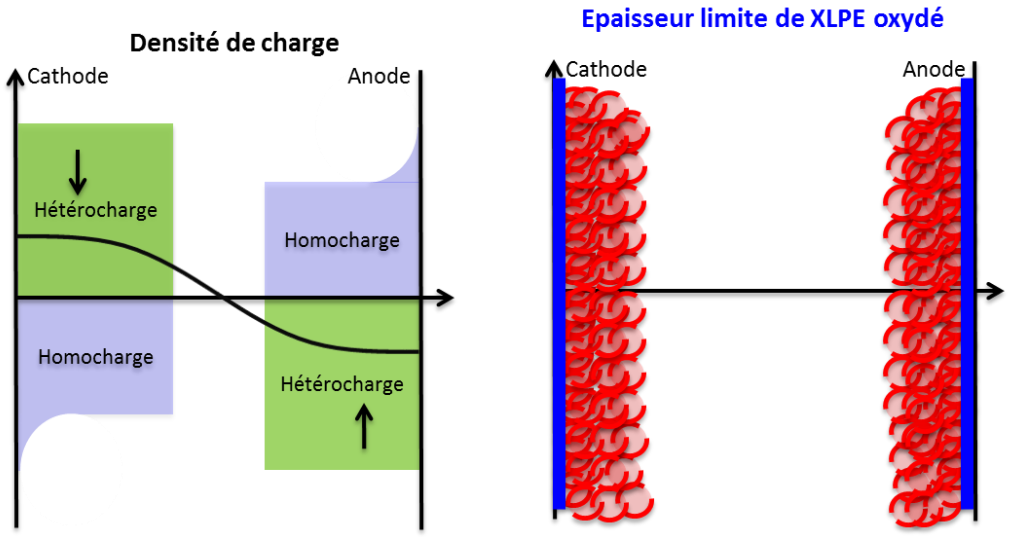


Figure 167 : Diminution de l'hétérocharge majoritaire par rééquilibrage progressif des niveaux d'hétérocharge et d'homocharge et fin de croissance de la couche de PRC oxydée

Afin de conforter nos hypothèses sur l'existence de ces couches de PRC oxydé au voisinage de chaque électrode semi-conductrice, des études complémentaires ont été réalisées au sein de la société Boréalis sur différents échantillons ayant subi le test de vieillissement. Ainsi, des analyses par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) ont été menées sur trois échantillons (un échantillon soumis à 90°C sous 60 kV.mm^{-1}, un deuxième soumis à 90°C sous 30 kV.mm^{-1} et un troisième soumis à 80°C sous 60 kV.mm^{-1}, durant 837 jours). Des mesures ont ainsi été réalisées pour étudier la distribution de l'index de carbonyles en fonction de l'épaisseur pour différents niveaux de contraintes (Figure 168) [BOR 16]. Les résultats indiquent, pour l'échantillon ayant subi le vieillissement à priori le plus sévère (60 kV.mm^{-1} à 90°C), des valeurs de l'index de carbonyles supérieures au voisinage de électrodes, semblant renforcer notre hypothèse sur l'existence d'une couche de PRC oxydée du coté des électrodes. Ces niveaux sensiblement plus élevés au voisinage des électrodes ont également été mesurés sur l'échantillon contraint sous 30 kV.mm^{-1} à la même température de 90°C. Il est à noter que, pour l'échantillon placé sous contraintes à 80°C, cette augmentation localisée n'a pu être mise en évidence, mettant encore une fois en évidence un effet majeur de la température sur le vieillissement des échantillons analysés.

Cette cinématique de vieillissement, liée à la consommation de l'antioxydant et au développement des charges de type hétérocharge, est à priori compatible avec les différents tests de vieillissement mis en place dans notre étude, quelle que soit l'épaisseur des échantillons considérés. Cette cinématique peut toutefois présenter des cinétiques différentes en fonction de la température, mais également de l'épaisseur de l'isolant au sein de l'échantillon. Ce paramètre épaisseur, en relation avec la quantité initiale d'antioxydant disponible dans le volume du matériau, pourrait alors être un des paramètres de variation de la cinétique d'évolution. Il est également important de mentionner que la valeur du champ électrique appliqué, jusqu'à 60 kV.mm^{-1}, ne semble pas avoir un impact significatif sur le vieillissement du matériau, tant que l'antioxydant conserve son rôle protecteur et malgré son effet indéniable sur l'injection de charges électriques.

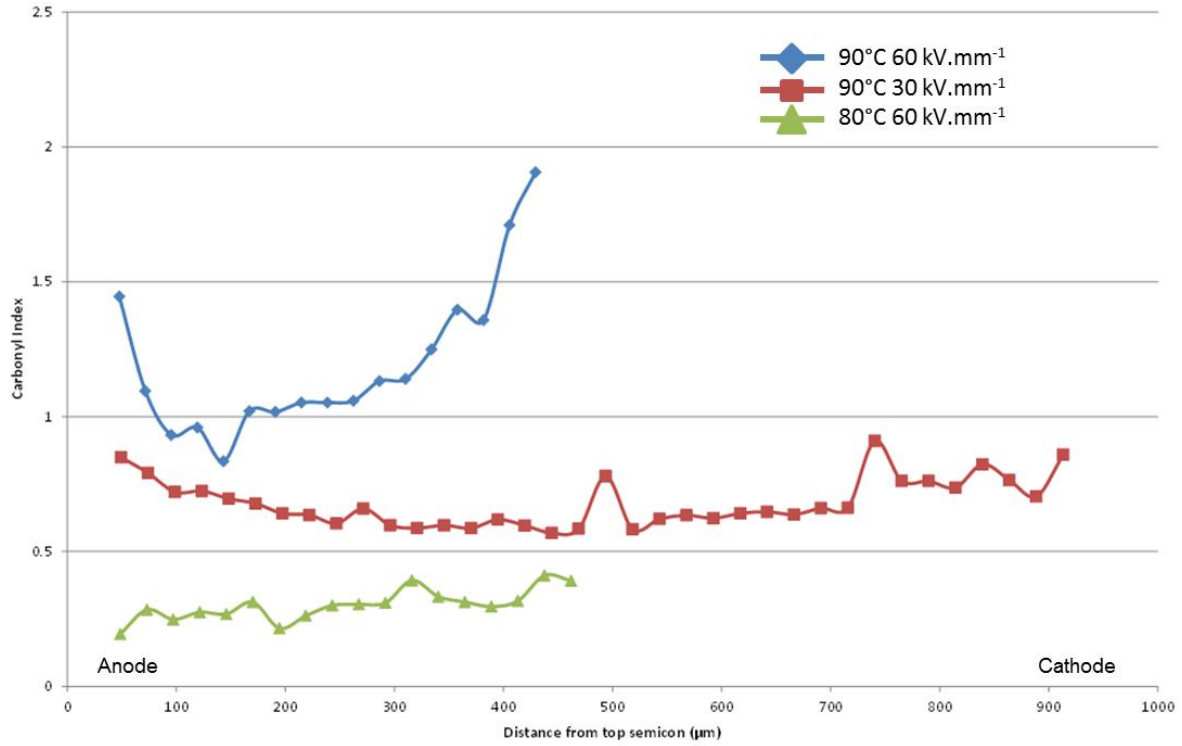


Figure 168 : Distribution d'index de carbonyles en fonction de l'épaisseur d'isolant pour des vieillissements réalisés à 90°C et 80°C après 837 jours

5.7. Conclusion

Ce chapitre expose dans un premier temps les résultats de suivis des propriétés électriques et physico-chimiques, puis s'attache à développer dans un second temps une modélisation en proposant un scénario de cinématique de vieillissement basée sur le suivi de certains marqueurs. Certaines propriétés n'ont pas montré d'évolution suffisamment significatives durant la durée de l'essai de vieillissement (857 jours) pour être considérées comme révélatrice d'un potentiel vieillissement. Parmi ces propriétés, le facteur de pertes ne peut être considéré comme un marqueur potentiel de vieillissement puisque, bien qu'une augmentation soit observée à 10^2 Hz, celle-ci semble être due à l'interface isolant-semi-conducteur et non pas de façon notoire aux conditions de vieillissement. A l'instar du facteur de pertes, la résistivité électrique volumique (aujourd'hui un paramètres fondamental en HVDC) ne révèle pas de variation significative en fonction de la température, du champ électrique et de la durée de vieillissement, et ne peut donc être assimilée à un marqueur de vieillissement. Enfin, la rigidité diélectrique n'a pas montré de variation significative sous 60 kV.mm^{-1}, quelle que soit la température. Les propriétés thermiques (taux de cristallinité et température de fusion) n'ont pas montré de réelles évolutions, quels que soient la température et le champ électrique de vieillissement, et ce malgré le claquage de 90% des échantillons vieillis à 90°C sous 60 kV.mm^{-1}.

En revanche, il semblerait que la capacité électrique soit un marqueur de la création de groupements carbonyles, et son évolution pourrait être liée à la fin de la phase de protection du PRC par l'antioxydant. Par ailleurs, l'augmentation de capacité a été observée uniquement pour les échantillons vieillis à 90°C, ce qui est aussi le cas pour l'augmentation de l'index de carbonyles, après 837 jours de test, dont l'augmentation révèle le processus d'oxydation du matériau. Dans le cadre de cette étude, la charge d'espace pourrait également être considérée un marqueur pertinent de vieillissement. La cinématique de variation de la charge d'espace semble reproductible pour l'ensemble des tests de vieillissement, avec un effet cinétique de la température et une différence en fonction du champ

électrique, vraisemblabement liée aux propriétés d'injection et de conduction différentes. Cette cinématique débute toujours par l'existence d'une homocharge dominante, puis en fonction du temps de mise sous contraintes, la charge majoritaire devient par la suite une hétérocharge. Après une période de stabilisation de cette hétérocharge, celle-ci augmente jusqu'à atteindre un maximum, avant de débuter une phase de décroissance. Le début de cette diminution est susceptible d'être relié au développement de couches oxydées de matériau localisées prés des électrodes semi-conductrices.

Une approche de modélisation concernant la durée de vie du matériau isolant, reposant sur une étude statistique de suivis de marqueurs potentiels de vieillissement, a ensuite été discutée de façon simple sur la base du modèle d'Eyring appliqué aux condensateurs. Nous avons notamment rappelé qu'à minima, pour établir une loi, un des marqueurs potentiels doit présenter des évolutions significatives suivant trois conditions de vieillissement, et qu'enfin, l'évolution, dans une quatrième condition, était nécessaire pour confirmer la loi établie. Même si des claquages sont apparus en cours de test de vieillissement, ces derniers sont apparus uniquement pour la contrainte à priori la plus sévère, à savoir 60 $kV.mm^{-1}$ à 90°C. La prise en compte future des temps de claquage sur les échantillons subissant encore à ce jour les autres niveaux de contraintes pourrait être importante pour la mise en place d'une telle loi.

Une alternative à cette modélisation de durée de vie a donc été proposée. Une modélisation de la cinématique de vieillissement constatée sur les échantillons de l'étude a été discutée, en se basant sur l'évolution des distributions de charges d'espace, de la capacité électrique, mais également en considérant des analyses physico-chimiques réalisées sur des échantillons soit en fin de vie (après claquage), soit retirés des tests de vieillissement. Ainsi, en se basant sur les résultats obtenus pour les tests réalisés à 90°C, et en considérant le claquage de la quasi totalité des échantillons placés à cette température sous 60 $kV.mm^{-1}$, une cinématique de vieillissement a été proposée. Il a notamment été considéré que, si l'effet de la température était évident, l'impact de la contrainte électrique était à priori négligeable sur le vieillissement jusqu'à 60 $kV.mm^{-1}$. Il semble également probable que l'épaisseur « efficace » de l'isolant tende à diminuer sous l'effet de la croissance d'une couche d'isolant oxydé, n'assurant plus sa fonction principale ce qui, à termes, par diminution virtuelle de l'épaisseur d'isolant utile, pourrait conduire à la rupture diélectrique. Cette hypothèse est susceptible d'être d'autant plus réaliste en présence d'ions cuivre dans la couche oxydée.

Conclusion générale & perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, les travaux que nous avons menés concernent le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) utilisé dans les câbles pour le transport d'énergie en haute tension à courant continu (HVDC). La nécessité de plus en plus aigüe de transporter des fortes puissances sur de longues distances requiert aujourd'hui le développement et la mise en place de réseaux HVDC. L'utilisation de matériaux isolants dans de telles applications, dont les durées de service souhaitées atteignent plusieurs dizaines d'années, implique une bonne connaissance et maitrise de leurs propriétés à l'état initial, mais également de connaître leur évolution sous l'effet des fortes contraintes électriques et thermiques qu'imposent leur fonctionnement en service.

Si les nombreuses études menées sur les isolants synthétiques utilisés dans les câbles ont permis de montrer leur fiabilité pour le régime alternatif, des recherches sont encore nécessaires pour mieux comprendre leur comportement et notamment leur cinétique de dégradation sous fortes contraintes en régime continu. Les charges électriques injectées sous l'effet de la contrainte électrique, tout comme les charges intrinsèques présentes dans l'isolant, engendrent une distorsion de champ électrique dans l'isolant pouvant influer sur le vieillissement. Les recommandations de la CIGRE préconisent actuellement d'extrapoler la loi de vieillissement de puissance inverse utilisée pour le régime alternatif en fixant la valeur du coefficient n à 10 [CIG 12]. Or cette loi tient compte du potentiel appliqué à l'isolant, mais ne prend pas en compte les distorsions causées par la charge d'espace. Il est donc primordial de bien connaître les mécanismes de dégradation de ces matériels et d'utiliser une loi de vieillissement pertinente.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont ainsi porté sur l'étude des propriétés diélectriques du PRC, mais également sur leur évolution sous fortes contraintes électrothermiques de longue durée; l'objectif étant notamment de déterminer une loi de vieillissement plus réaliste que celle préconisée par la CIGRE.

Afin de mener à bien notre travail, la société Borealis nous a fourni des échantillons sous la forme de disques présentant un profil type Rogowski sur lesquels nous avons suivi l'évolution de certaines propriétés électriques identifiées comme pouvant être de potentiels marqueurs de vieillissement (conductivité, facteur de pertes et charges d'espace). Après une phase de caractérisation initiale, les échantillons ont été soumis à une contrainte électrothermique. L'évolution de ces propriétés a été suivie pendant une durée de 857 jours (soit environ 28 mois). D'autres analyses physico-chimiques ont également été menées de façon ponctuelle sur le matériau afin de corréler l'évolution potentielle de la température de fusion, du taux de cristallinité et de l'index de carbonyles avec l'évolution des propriétés diélectriques. Il s'agit de travaux originaux, les études en laboratoire concernant le comportement sur d'aussi longues durées du PRC sous champ continu étant particulièrement rares.

Les travaux que nous avons accomplis concernant l'étude des propriétés du PRC à l'état initial, en configuration d'échantillons de type Rogowski, ont fait ressortir les éléments suivants :

- La spectroscopie diélectrique basse tension, réalisée dans la gamme de fréquence 10^{-1} Hz à 10^{5} Hz, pour des températures comprises entre 25°C et 90°C, a montré que, pour les plus basses fréquences, les mécanismes de pertes semblaient être principalement liés à la conduction DC (pour 70°C, 80°C et 90°C) et à la quasi-conduction DC à 25°C. Il est fort probable que cette différence soit due à une mobilité des charges plus réduite à 25°C. Une augmentation du facteur de pertes au voisinage de 0,1 Hz a également été observée avec l'augmentation de la température (de 10^{-4} à 25°C à 10^{-1} à 90°C) ;

- L'analyse des courants de conduction a permis de mettre en évidence que les mécanismes de conduction

sont fortement dépendants de la température et du niveau de champ appliqué (entre 2 et 60 kV.mm^{-1}). Quelles que soient les valeurs de température (70, 80 et 90°C) et jusqu'à des valeurs de champ d'environ 20 kV.mm^{-1}, le phénomène d'injection de charges dominant aux interfaces (contacts) semble être de type Schottky et le mécanisme de conduction prédominant semble être celui limité par les charges d'espace (régime SCLC). Au-delà de 20 kV.mm^{-1}, même si l'injection de type Schottky apparait comme prédominante, les phénomènes de conduction semblent être dus à une combinaison de plusieurs mécanismes ;

• L'étude des charges d'espace après des périodes courtes (3 heures) de conditionnement électrique et thermique a montré qu'il existe toujours plusieurs types de charges dans l'isolant. De plus, la nature des charges a tendance à évoluer en fonction de la température et du champ électrique appliqué (passage d'un type de charge majoritaire à un autre). Cet effet est d'autant plus mis en évidence pour des niveaux de champs faibles lorsque la température est élevée. Ceci pourrait notamment être expliqué par l'augmentation de la conduction en régime continu avec la température. Par ailleurs, les valeurs maximales de champ interne ont été observées pour des conditionnements sous 80 et 90°C et 60 kV.mm^{-1}; le champ résiduel pouvant atteindre localement 40 kV.mm^{-1} et, en considérant le champ appliqué, une valeur du champ interne total de 100 kV.mm^{-1} ;

• La rigidité diélectrique en régime continu a été mesurée sur un panel de 12 échantillons à 25°C. Elle a été déterminée en utilisant la statistique de Weibull. Sa valeur est de l'ordre de 375 kV.mm^{-1} ;

• Des analyses physico-chimiques ont également montré que la température de fusion du PRC était d'environ 103°C (par DSC), que son taux de cristallinité était de 39 % (par DSC), et que l'index de carbonyles (par FTIR) atteignait une valeur de 0,5 ; cette valeur pouvant être corrélée avec la présence de groupements carbonyles due à la synthèse des échantillons.

Les principaux résultats issus de cette mise sous contraintes électrothermiques, sous 30 et 60 kV.mm^{-1} à 70, 80 et 90°C, durant 857 jours et obtenus sur un total de 60 échantillons, ont révélé les éléments suivants :

- Bien que les mesures de résistivité électrique apparente et de rigidité diélectrique n'aient pas mis en évidence d'évolution significative sur la durée des tests, des augmentations de la permittivité (au travers de la capacité électrique) ont été observées pour les vieillissements opérés à 90°C, pour les deux valeurs de champ électrique appliqué. Sur la base des données disponibles, ces évolutions ont été attribuées à une augmentation du taux de carbonyle, indiquant une oxydation localisée du PRC ;
- Des évolutions de la charge d'espace et du champ électrique interne, en fonction du champ appliqué et de la température, ont également été observées. Un effet cinétique lié à la température a été mis en avant puisque, pour une valeur donnée de champ électrique, les échantillons mesurés suivent les mêmes étapes de façon accélérée à 90°C par rapport à 80 et à 70°C. Les tests de vieillissement débutent tous par la mise en évidence dans le matériau d'une homocharge majoritaire, évoluant plus ou moins rapidement vers une hétérocharge majoritaire, d'abord observée à 90°C sous 30 kV.mm^{-1} (conditions pour lesquelles le champ total a atteint localement le triple du champ électrique appliqué puis a diminué) et ensuite pour toutes les autres conditions de vieillissement.

90% des échantillons contraints sous 60 kV.mm^{-1} à 90°C ont présenté un claquage lors du vieillissement. Dans ces conditions, il s'est avéré que ces mêmes échantillons possédaient des surfaces d'électrodes semi-conductrices abimées

parfois sur quelques dizaines de microns d'épaisseur et contenaient, après leur claquage, des ions cuivre et/ou zinc provenant des électrodes utilisées lors de la mise sous contraintes. De tels claquages n'ont cependant pas été observés pour une autre température ou un autre champ électrique appliqué.

Pour aller plus loin et envisager la mise en place d'un modèle de durée de vie, il serait nécessaire de poursuivre les essais à minima à 80 et 90°C, pour les deux valeurs de champ électrique appliqué (30 et 60 $kV.mm^{-1}$). L'apparition potentielle de claquages en cours de vieillissement pourrait permettre d'envisager la mise en place d'une telle loi. Une autre étape nécessaire est l'adaptation de ces travaux de recherche à des câbles modèles, dont le design se rapproche d'un câble réel, mais avec des dimensions réduites.

Une approche de modélisation concernant la durée de vie du matériau isolant, reposant sur une étude statistique basée sur les suivis de marqueurs potentiels de vieillissement, a ensuite été discutée dans le Chapitre 5, en rappelant qu'à minima, pour établir une telle loi, un des marqueurs potentiels doit présenter des évolutions significatives suivant trois conditions de vieillissement, et qu'enfin, l'évolution, dans une quatrième condition, était nécessaire pour confirmer la loi établie. Même si des claquages sont apparus en cours de test de vieillissement, ces derniers ont été observés uniquement pour la contrainte à priori la plus sévère (60 $kV.mm^{-1}$ à 90°C). La prise en compte future des temps de claquage sur les échantillons subissant encore à ce jour les autres niveaux de contraintes demeure nécessaire pour la mise en place d'une telle loi. Comme alternative à la modélisation de la durée de vie, nous avons proposé une modélisation de la cinématique de vieillissement, basée sur l'évolution de marqueurs potentiels, et mettant en jeu la consommation d'antioxydant puis la dégradation d'une couche d'isolant une fois que celui-ci n'est plus protégé. Cette modélisation a été mise en place en se basant essentiellement sur les résultats obtenus pour les tests réalisés à 90°C, en considérant notamment l'évolution des distributions de charges d'espace, de la capacité électrique, le claquage de la quasi-totalité des échantillons placés à cette température sous 60 $kV.mm^{-1}$, mais également les analyses physico-chimiques réalisées sur des échantillons soit en fin de vie (après claquage), soit retirés des tests de vieillissement. Il a ainsi été considéré que, si l'effet de la température était évident, l'impact de la contrainte électrique semblait avoir un impact de second ordre sur le vieillissement jusqu'à 60 $kV.mm^{-1}$, tout au long du processus de consommation de l'antioxydant. Dans ces conditions, l'hypothèse avancée dans le modèle est que l'épaisseur « efficace » de l'isolant tendait à diminuer sous l'effet de la croissance d'une couche d'isolant oxydé, n'assurant plus sa fonction principale ce qui, à termes, par diminution virtuelle de l'épaisseur d'isolant utile, pouvait conduire à la rupture diélectrique.

A l'avenir, le bien-fondé de ce scénario pourrait être confirmé en réalisant des essais de vieillissement sur le même type d'échantillons, en protégeant l'isolant de toute intervention d'un agent oxydant (tests de vieillissement réalisés en l'absence d'air, par exemple sous gaz inerte) et de source de contamination et en analysant de façon périodique les propriétés physico-chimiques des échantillons. Cela permettrait ainsi de confirmer cette cinématique de vieillissement puisque, en cas de scénario avéré, la charge d'espace devrait demeurer au stade de l'homocharge dominante. Ce travail serait d'autant plus pertinent qu'en conditions réelles (câble HVDC comprenant un écran aluminium), l'isolant n'est jamais en contact avec l'oxygène de l'air (ou en très faible quantité).

Bibliographie

Bibliographie

A

[ABO 97] M. ABOU DAKKA, Space charge distribution in XLPE by thermal step method using inverse matric technique, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 4, 3, pp 314-320*, 1997

[ALA 97] B. ALADENIZE, On the intrinsic space charge in a power cable, *Journal of Electrostatics, 39, pp. 235-251*, 1997

[AUD 94] L. AUDOUIN, Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects, *Journal of materials science 29, pp. 596 – 583*, 1994

B

[BEA 09] D. BEAUGUITTE, Etude du vieillissement électrique du polyéthylène téréphtalate pour application haute tension, *Thèse de doctorat*, 2009

[BIL 15] J. BILLORE, Study of thermo-oxidative ageing of crosslinked polyethylene for HVDC applications, *Conference Jicable'15 proceedings*, 2015

[BOU 07] L. BOUKEZZI, DSC Study of articifial thermal ageing layer of PRC insulation cable, *International Conference on Solid Dielectrics, pp 146-149*, 2007

[BOU 10] L. BOUKEZZI, Oxidation evaluation of cross-linked polyethylene (PRC) under thermal degradation : FTIR study, *5th international symposium on hydrocarbons and chemistry*, 2010

[BOR 16] Boréalis, Short summary of some analysis of Rogowski objects, *Comité technique de these n°9*, 2016

[BUT 21] S. BUTTERWORTH, Eddy current losses in cylindrical conductors, with special applications to the alternating current resistance of short coils, *National Physical Laboratory*, 1921

C

[CAM 02] A. CAMPUS, Chemical defects and electron trapping relevant to cable dielectrics, *CEIDP Electrical insulation and dielectric phenomena, pp. 155-158,* 2002

[CAR 05] P. CARSTENSEN, The role of peroxide by-products on the space charge accumulation in polymeric HVDC cables, *Nordic Insulation Symposium,* 2005

[CAS 09] J. CASTELLON, Electric field and space charge measurements in thick power cable insulation, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2009

[CAS 11] J. CASTELLON, Electrical properties analysis of micro and nano composite epoxy resin materials, *Dielectrics and Electrical Insulation, vol 18 n°3, pp 651-658,* **2011**

[CDE 14] Auteur inconnu, Électricité : à combien s'élèvent les pertes en ligne en France ?, *Connaissance des énergies,* 2014
http://www.connaissancedesenergies.org/electricite-a-combien-s-elevent-les-pertes-en-ligne-en-france-140520

[CDE 16] Auteur inconnu, Parc nucléaire français, *Connaissance des énergies*, 2016
http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/parc-nucleaire-francais

[CHO 11] W. CHOO, G. CHEN, S.G. SWINGLER, Electric field in polymeric cable due to space charge accumulation under DC and temperature gradient, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 18, pp. 596-606*, 2011

[CIG 12] CIGRE Working group B1, Recommendations for testing DC extruded cable systems for power transmission at a rated voltage up to 500 kV, *Electra 261 TB 496,* 2012

[COE 66] R. COELHO, Considérations théoriques sur le contact métal – diélectrique, *RGE, tome 75, 6, pp. 759-768*, 1966

[COE 81] R. COELHO, R. GOFFAUX, Dissipation et claquage thermique dans les solides non métalliques, *Revue de Physique Appliquée, 16, pp. 67*, 1981

[COE 93] R. COELHO, *Les diélectriques – Propriétés diélectriques des matériaux isolants,* 1993

[CRE 04] J. CREUS, R. SABOT, P. REFAIT, Corrosion et protection des métaux en milieu marin, *Techniques de l'ingénieur, TI570,* 2004

[CRI 84] J.P. CRINE, A thermodynamic model for the compensation law and its physical significance for polymers, *Journal of macromolecular sciences physics, Vol B23 (2), pp. 201-219*, 1984

[CRI 90] J.P. CRINE, Model of solid dielectric ageing. *IEEE Internal Symposium EI, pp. 25-27*, 1990

[CRI 94] E. DAVID, J-L. PARPAL, J-P. CRINE, Influence of internal stress and strain on electrical treeing in PRC, *Proc. CEIDP Electrical insulation and dielectric phenomena, pp. 575-581,* 1994

[CRI 97] E. DAVID, J-L. PARPAL, C. DANG, Electrical ageing of extruded dielectric cables, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 4, pp. 197-209,* 1997

D

[DID 06] N. DIDON, S. AGNEL, J. CASTELLON, P. NOTHINGHER, Distribution du champ électrique sous haute tension continue et gradient de température dans le diélectrique des câbles extrudés, *Journal of Electrostatics, 64, pp. 456-460,* 2006

[DIS 92] L.A. DISSADO J.C. FOTHERGILL, Electrical degradation and breakdown in polymers, *IEEE materials and devices series, 9,* 1992

[DIS 95] L.A. DISSADO, G. MAZZANTI, G-C. MONTANARI, The incorporation of space charges degradation in the life model for electrical insulating material, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 2, pp. 1147-1158*, 1995

[DIS 97] L.A. DISSADO, G. MAZZANTI, G-C. MONTANARI, The role of trapped space charge in the electrical aging of insulating materials, IEEE *Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 4, pp. 496-506*, 1997

[DIS 01] L.A. DISSADO, G. MAZZANTI, G-C. MONTANARI, Elemental strain and trappes space charge in thermo electrical ageing of insulating materials, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 8, pp. 959-965,* 2001

[DIS 05] G. MAZZANTI, G-C. MONTANARI, L.A. DISSADO, Electrical ageing and life models: The role of space charge, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 12, pp. 876-890*, 2005

[DUB 01] J-C. DUBOIS, Propriétés diélectriques des plastiques, *Techniques de l'ingénieur, AM 3 140,* 2001

[DUD 00] D. DUDIC, Recrystallization processes induced by accelerated ageing in isotactic polypropylene of different morphologies, *Polymer degradation and Stability, 67, pp. 233-237,* 2000

E

[EOL 75] C.K. EOLL, Theory of stress distribution in insulation of high voltage DC cables, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, EI-10 1, pp. 27-36,* 1975

[END 65] H. ENDICOTT, Application of the Eyring model to capacitor aging data, *IEEE trans on component parts, 12-2 pp. 34-41*, 1965

[ERI 15] V. ERIKSSON, Long term performance of XLPE insulation materials for HVDC cables, *Conference Jicable'15 proceedings*, 2015

F

[FEM 13] Auteur inconnu, L'énergie éolienne en mer, *France-energies-marines.org,* 2013 http://www.france-energies-marines.org/Les-energies-marines-renouvelables/L-energie-eolienne-en-mer

[FON 08] M. FONTANILLE, Structure moléculaire des polymères, *Techniques de l'ingénieur, AM 3 037,* 2008

[FOT 11] J. C. FOTHERGILL, The measurement of very low conductivity and dielectric loss in XLPE cables: a possible method to detect degradation due to thermal aging, *DEI, Volume 18, Issue 5, pp 1544 – 1553*, 2011

[FOT 14] J. C. FOTHERGILL, The coming age of HVDC extruded power cables, *Electrical Insulation Conference,* 2014

[FU 07] M. FU, Influence of thermal treatment and residues on space charge accumulation in PRC for DC power cable application, IEEE *Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation,* 14*, pp. 53-64*, 2007

G

[GAL 02] O. GALLOT-LAVALLEE, Mesure de la charge d'espace par la méthode électroacoustique pulsée, *Congrès SFE, Toulouse*, 2002

[GAL 04] O. GALLOT-LAVALLEE, Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension, *Thèse de doctorat*, 2004

[GER] Cours en ligne de l'université de Lyon, http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/gerland2/cours/cours7/cours7.html

[GUI 04] C. GUILLERMIN, Vieillissement électrique et thermique d'une composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction, *Thèse de doctorat*, 2004

[GUI 07] IEEE Guide for the statistical analysis of electrical insulation breakdown data, *IEEE 930, IEC 62539, International Standard*, 2007

[GUL 06] J. V. GULMINE, FTIR characterization of aged PRC, *Polymer Testing 25, pp. 932 -942*, 2006

[GUS 99] A. GUSTAFSSON, A study of cross-linked polyethylene for HVDC cables, *ABB Corporate Research,* 1999

H

[HAS 14] A. HASCOAT, Study and analysis of conduction mechanisms and space charge accumulation phenomena under high applied DC electric field in XLPE for HVDC cable application, *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 530-533*, 2014

[HAS 15] A. HASCOAT, Study of XLPE dielectric properties for HVDC cables during combined thermal and electrical ageing, *Conference Jicable'15 proceedings*, 2015

[HAS 16] A. HASCOAT, Study of dielectric properties of XLPE for HVDC cable during long-term ageing, *CIGRE D1 – Materials and emerging tests techniques*, 2016

[HAY 12] N. HAYASHI, Effect of cumylalcohol in PRC on space charge formation and electric breakdown under DC high electric field, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena,* 2011

[HIP 61] V. HIPPEL, Les diélectriques et leurs applications, *Dunod Paris*, 1961

[HIR 03] N. HIRAI, Chemical group in crosslinking byproducts responsible for charge trapping in polyethylene, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical insulation, 10-2, pp. 1070-9878,* 2003

[HUA 15] Z. Y. HUANG, Real-time electric field estimation for HVDC cable dielectrics, *Electrical Insulation Conference, proceedings*, 2015

[HUS 09] N. HUSSIN, The trapping characteristic of low density polyethylene in the presence of crosslinking by-products, *Journal of Physics: conference 18*, 2009

[HUS 11] N. HUSSIN, the effects of crosslinking byproducts on the electrical properties of low density polyethylene, *Thèse de doctorat*, 2011

[HVI 12] *S. HVIDSTEN,* Dielectric properties of organic contaminations in XLPE cable insulation*, CEIDP , pp 684 – 687*, 2012

J

[JON 84] A.K. JONSCHER, R. LACOSTE, On a cumulative model of dielectric breakdown in solids, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 19, pp. 567-577,* 1984

K

[KEY 58] RW. KEYES, Volume of activation for diffusion in solids, *Journal of chemical physics, Vol 29, pp. 467-475*, 1958

L

[LAH 09] N. LAHOUD, Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique Application à la fiabilité des matériaux, *Thèse de doctorat,* 2009

[LAM 70] M.A. LAMBERT, P. MARK, Current injection in solids, *Academy press*, 1970

[LAU 99] C. LAURENT, Diélectriques solides et charges d'espace, *Technique de l'Ingénieur, D2305*, 1999

[LAW 60] AW. LAWSON, Diffusion of impurities in amorphous polymers, Journal of chemical and physics, Vol 32 pp. 131-132, 1960

[LED 92] A. LE DU, Transport d'énergie en courant continu à haute tension, *Techniques de l'ingénieur, D4760*, 1992

[LER 04] S. LEROY, Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyethylene sous contrainte électrique, *Thèse de doctorat,* 2004

[LEW 98] T.J. LEWIS, The microphysics of charge in dielectrics, *3rd International Conference on Electric Charge in Solid Insulators, pp. 16-24, Tours*, 1998

[LEW 05] J.P. JONES, J.P. LLEWELLYN, T.J. LEWIS, The contribution of field-induced morphological change to the electrical aging and breakdown of polyethylene, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 12, pp. 951-966*, 2005

[LI 94] Y. LI, Effect of physical ageing on dielectric, thermal and mechanical properties of cast epoxy insulators, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 1, 1, pp 9-17*, 1994

[LI 15] W. LI, Investigation on thermal aging of HVDC XLPE, *Conference ICADME, pp 428 – 432*, 2015

[LIN 14] L. LIN, the effect of the semiconductive screen on space charge suppression in cross linker polyethylene, *Chinese Physics Letters Vol 31, n°10*, 2014

[LIU 09] T. LIU, Dielectric spectroscopy measurements on very low loss cross-linked polyethylene power cables, *Journal of Physics: Conference,* 2009

[LLO 01] P. LLOVERA, Etude des mécanismes d'injection de charge dans les matériaux isolants au moyen de mesures électrostatiques de déclin et retour de potentiel, *Thèse de doctorat*, 2001

M

[MAZ 13] G. MAZZANTI, Extruded cables for high-voltage direct-current transmission, *Wiley IEEE Press New Jersey*, 2013

[MEN 97] C. MENGUY, Mesures des caractéristiques des isolants solides, *Techniques de l'ingénieur, D 2310*, 1997

[MUR 70] P.N. MURGATROYD, Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect, *J. Phys. D, Vol 3, pp. 151*, 1970

[MUR 11] Y. MURATA, HVDC XLPE cable systems applicable for higher temperature and polarity reversal operation, *Conference Jicable'11 proceedings*, 2011

N

[NAG 94] M. NAGAO, Effect of acetophenone coating on carrier injection into polyethylene, *IEEE 8th international symposium on electrets,* 1994

[NIL 10] S. NILSSON, Structural effects ont thermal properties and morphology in PRC, *European polymer journal; Vol 46, 8, pp 1759-1769*, 2010

[NOR 98] Norme internationale CEI 60243-1, Rigidité diélectrique des matériaux isolants-Méthode d'essais, 1998

P

[PAY 94] M. PAYS, Câbles de transport d'énergie : Technologies et Caractéristiques, *Techniques de l'ingénieur, D4 520*, 1994

[PAY 94 bis] M. PAYS, Câbles de transport d'énergie Applications, *Techniques de l'ingénieur, D 4 521*, 1994

[PEN 11] C. PENU, Polyéthylène haute densité, *Techniques de l'ingénieur, AM 3 315*, 2011

[PER 68] J. PERRET, Les charges d'espace dans les isolants solides, *EDF Bulletin de la direction des études et recherches – série B Réseaux électriques, matériels électriques, 4, pp. 101-130*, 1968

[PHA 09] C.D. PHAM, Cartographie de charges d'espace par méthode FLIMM / Complémentarité avec les méthodes PEA et TPT, *Thèse de doctorat*, 2009

[PLU 01] C.J.G PLUMMER, Caractérisation des polymères par microscopie électronique, *Techniques de l'ingénieur, AM3282 v1*, 2001

R

[RAO 15] B. N. RAO, A study on the chemical & structural changes of thermally aged XLPE cable insulationby FTIR and thermal analysis techniques, *Conference Jicable'15 proceedings*, 2015

[RIE 94] N. RIEUX, Dielectric spectroscopy of epoxy based insulation systems aged under functional electrical and thermal conditions, *International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp 361-366*, 2004

[ROD 96] F. RODRIGUEZ, *Principles of polymer systems, Vol. 4, 732*, 1996

[ROS 94] R. ROSS, Graphical methods for plotting and evaluating Weibull distributed data, *IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp 250-253*, 1994

[ROW 07] S.W. ROWE, Electrical ageing of composites: An industrial perspective, *IEEE International Conference of Solid Dielectrics, pp. 401-406*, 2007

[RTE 16] Auteur inconnu, Capacité installée des unités de plus de 1 MW agrégée par filière de production en 2016, *Réseau de transport d'électricité (RTE),* 2016
http://clients.rte-france.com/lang/fr/visiteurs/vie/prod/parc_reference.jsp

S

[SAN 97] L. SANCHE, Nanoscopic aspects of electronic aging in dielectrics, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 4, pp. 507-549,* 1997

[SEG 11] T. SEGUCHI, Degradation mechanism of cable insulation materials during radiation-thermal ageing in radiation environment, *Radiation Physics and Chemistry*, 88, pp. 268-273, 2011

[SCH 66] G.W. SCHAEL, Study of morphology and physical properties of polypropylene films, *Journal of Applied Polymer Science, 10, pp. 901-915,* 1966

[SIM 81] L. SIMONI, A general approach to the endurance of electrical insulation under temperature and voltage, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, EI-16, 4, pp. 277-289*, 1981

[SKO 13] T. Skorsepova, The growth of water trees in PRC cable's insulation, *posterus.sk*, 2013
http://www.posterus.sk/?p=16307

[STR 41] J.A. STRATTON, *Electromagnetic theory, pp. 144-148*, 1941

[STR 77] LCE. STRUIK, Physical ageing in plastics and other glassy materials, *Polymer Engineering and Science, 17, pp. 165-173*, 1977

[SUH 94] K.S. SUH, Electrical conduction in polyethylene with semiconductive electrodes, *Dielectrics and electrical insulation, Vol 1 n°2, pp 224-230,* 1994

[SYR 08] J. SYROTA, Perspectives énergétiques de la France à l'horizon 2020–2050, *Rapport de la commission Energie,* 2008

T

[TAL 12] M. TALEB, Phénomènes aux interfaces des isolants mesure et simulation, Thèse de doctorat, 2012

[TEY 10] G. TEYSSEDRE, Polymères et composites pour l'électronique, *Techniques de l'ingénieur, D 2 2335*, 2010

[TOU 91] A. TOUREILLE, Détermination des charges d'espace dans les isolants solides par la méthode de l'onde thermique, *Revue générale d'électricité, 8/91, pp 15-20,* 1991

[TOU 94] A. TOUREILLE, Mesures de charges d'espace par la méthode d'onde thermique : différentes techniques de validation numérique et expérimentale, *Elservier , Vol 32, 3, pp 277-286,* 1994

[TOU 07] A. TOUREILLE, *Les charges d'espaces : définition, historique, matériaux diélectriques pour le génie électrique 1, Vol. 1, pp. 341-376*, 2007

[TOU 09] A. TOUREILLE, Mesures électriques des matériaux diélectriques solides, *Techniques de l'ingénieur, R1115*, 2009

[TZI 16] A. TZIMAS, qualitative analysis of PEA and TSM techniques on a 200 kV extruded cable during a VSC ageing program, *ICD International Conference on Dielectrics*, 2016

V

[VAN 10] B. VAN EECKHOUT, Economic comparison of VSC HVDC and HVAC as transmission system for a 300 MW offshore wind farm, *European Transaction On Electrical Power, 20, pp. 661–671,* 2009

[VAN 12] M. VANDAKK, Organic contaminations in sub-marine AC and DC high voltage cables, *Thèse de doctorat*; 2012

[VER 05] J. VERDU, Vieillissement physique des matériaux polymères*, Techniques de l'ingénieur AM 3150, V1*, 2005

[VIS 09] B. VISSOUVANADIN, Effect of cross linking agent on space charge accumulation in PRC under DC electric stress, *CEIDP Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2009

[VIS 11] B. VISSOUVANADIN, Matériaux de câble à isolation synthétique pour des applications au transport d'énergie HVDC, *thèse de doctorat*, 2011

[VIT 87] V. VITTORIA, Ageing effects on the transport properties of crystalline isotactic polypropylene, *Polymer communications, 28, pp. 199-201*, 1987

[VUA 00] PJ. VUARCHEX, Diélectriques - Courants de conduction, *Techniques de l'ingénieur, D 2301,* 2000

W

[WEI 51] W. WEIBULL, a statistical distribution function of wide applicability, *Journal of applied mechanics, Vol 19, pp 293-297*, 1951

[WIL 55] M.L. WILLIAMS, The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *Journal of the American Chemical Society, Vol. 77, pp. 3701 - 3707,* 1955

Y

[YAH 15] H. YAHYAOUI, Matériaux isolants pour appareillages haute tension dans le domaine du courant continu - Comportement et vieillissement, *thèse de doctorat*, 2015

[YOS 10] J. YOSHIDA, Space charge accumulation and breakdown of LDPE with acetophenone under high DC stress at various temperatures, *Conference on condition monitoring and diagnosis*, *pp. 515-51,* 2010

Z

[ZEL 84] H.R. ZELLER et W.R. SCHNEIDER, fracture mechanics of dielectric aging, *Journal of Applied Physics, 56, pp. 455-459,* 1984

[ZHU 83] ZHURKOV S.N, Dilaton mechanism of the strength of solids, *Sov. Phy Sol State, 25, pp. 1797-1800,* 1983