



HAL
open science

Influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères

Oana Irina Visata

► **To cite this version:**

Oana Irina Visata. Influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères. Energie électrique. Université Joseph Fourier (Grenoble I), 2001. Français. NNT : . tel-01611306

HAL Id: tel-01611306

<https://hal.science/tel-01611306>

Submitted on 5 Oct 2017

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

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

Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Université POLITEHNICA Bucarest

T H E S E

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier
Spécialité **PHYSIQUE**

Docteur de l'Université POLITEHNICA
Spécialité **INGINERIE ELECTRICA**

présentée et soutenue publiquement par

Oana Irina VISATA

le 20 septembre 2001

<p>Influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères</p>
--

JURY :

M.	M.O. Popescu	Président
M.	A. Campus	Rapporteur
M.	L. Dascalescu	Rapporteur
M.	A. Denat	Directeur de thèse
M.	J.C. Filippini	Directeur de thèse
M.	P.V. Notingher	Directeur de thèse
M.	F. Tanasescu	Rapporteur
Mlle	G. Teissède	Directeur de thèse

*Thèse en cotutelle préparée au sein du Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux
Diélectriques (CNRS / UJF) de Grenoble et du Laboratoire de Materiale Electrotehnice
(UPB) de Bucarest*

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Matériaux Electrotechniques (UPB), sous la direction de Petru NOTINGHER Professeur a l'Université POLITEHNICA de Bucarest. et au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques (CNRS/UJF) de Grenoble, sous la direction de Monsieur Jean César FILIPPINI, Directeur de Recherche au LEMD et de Mademoiselle Gisèle TEISSEDRÉ, Maître de Conférence à l'UJF de Grenoble. Le support financier a été assuré par le Ministère de L'Education et de la Recherche - MEC de Roumanie, le Conseil Régional Rhône-Alpes (Programme TEMPRA) et le Ministère de l'Enseignement National, de la Recherche et de la Technologie – MENRT de France (Réseau Formation – Recherche).

Je voudrais remercier Prof. Petru NOTINGHER, Dr. Jean César FILIPPINI et M.C. Gisèle TEISSEDRÉ. Qu'ils reçoivent ici l'assurance de ma sincère et amicale reconnaissance pour l'aide et les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués durant la réalisation de cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur André DENAT, Directeur de Recherche au LEMD (CNRS-UJF) à Grenoble, pour l'intérêt porté à ce travail et pour l'accueil chaleureux fait pendant mes stages effectués au LEMD à Grenoble.

Je remercie vivement Alfred CAMPUS, Directeur au sein de la Société BOREALIS, pour sa gentillesse et son dévouement pour ce sujet de recherche et pour la lecture de la thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur Mihai Octavian POPESCU, Doyen de la Faculté de l'Electrotechnique, à Monsieur Lucien DASCALIESCU, Professeur à l'Université de Poitiers, et à Monsieur Florin Teodor TANASESCU, de l'Université Technique VALAHIA de Targoviste, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail..

Je remercie très vivement Monsieur Alfons IFRIM, Professeur à l'Université POLITEHNICA de Bucarest d'avoir bien voulu me recevoir pour discuter de ce sujet de thèse. Je souhaite également le remercier pour toutes les discussions très enrichissantes que nous avons eues.

Je tiens à remercier Monsieur Florin CIUPRINA, Maître de Conférence a l'Université POLITEHNICA de Bucarest, Monsieur Ion RADU, Chargé de Cours à l'Ecole Polytechnique

de Montréal et Mademoiselle Denis PANAITESCU, Chercheur Principal à l'Institut de Recherche en Chimie ICECHIM de Bucarest, avec qui j'ai toujours eu des discussions très instructives qui m'ont aidé dans l'interprétation des résultats de cette étude.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Messieurs G. LAULIER, J.P. ROUX et F. MONTANVERT de LEMD (CNRS-UJF) à Grenoble pour les nombreux services qu'ils m'ont rendu, pour leur gentillesse et leur grande disponibilité.

Je remercie également tous les membres du Laboratoire de Matériaux Electrotechnique (UPB), et du département de Machines, Matériaux et Systèmes Actionneurs Electriques (UPB) pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et les services qu'ils m'ont rendus.

Je ne peux pas oublier l'aide moral apporté par ma famille et mes amis pendant toutes les années d'études. J'exprime ici toute ma gratitude et mes sincères remerciements.

TABLE DE MATIERE

NOMENCLATURE	5
---------------------------	---

INTRODUCTION	7
---------------------------	---

CHAPITRE I. MODIFICATION DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES POLYMERES SOUS L'ACTION DES ARBORESCENCES D'EAU

<u>1.1 Le transport de l'énergie électrique par des câbles isolés enterrés ou immergés</u>	11
1.1.1. Généralités.....	11
1.1.2. Le câble à isolation synthétique.....	12
<u>1.2 Arborescences d'eau</u>	14
1.2.1. Généralités.....	14
1.2.2. Mécanismes de formation et de propagation des arborescences d'eau.....	16
<u>1.3 L'influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères</u>	19
1.3.1. Historique.....	19
1.3.2. La permittivité électrique.....	21
1.3.3. Modèle théorique pour le calcul de la permittivité et du facteur de dissipation.....	25
1.3.4. Pertes.....	27
1.3.5. La rigidité diélectrique.....	29

CHAPITRE II. CARACTERISATION DES POLYMERES DE POINT DE VUE RESISTANCE AUX ARBORESCENCES D'EAU

<u>2.1 Méthodes et modèles de caractérisation des polymères</u>	36
2.1.1. Critères de résistance aux arborescences d'eau.....	36
2.1.2. Le câble miniature.....	37
2.1.3. Le modèle à champ uniforme.....	38
2.1.4. Le modèle à champ divergent.....	39
<u>2.2. Caractérisation du matériau par l'opacité des arborescences d'eau</u>	40
2.2.1. Rappel sur le claquage dû aux arborescences d'eau.....	40
2.2.2. L'opacité des arborescences d'eau.....	41

CHAPITRE III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<u>3.1. Eprouvettes pour produire les arborescences d'eau</u>	47
3.1.1. Modèle de laboratoire.....	47
3.1.2. Matériaux utilisés pour réaliser les éprouvettes.....	48
3.1.3. Fabrication des éprouvettes.....	48
<u>3.2. Méthodes de développement accéléré des arborescences d'eau</u>	50
3.2.1. Développement accéléré à 7 kV et 1500 Hz.....	50
3.2.2. Développement accéléré à 5 kV et 12 kHz.....	51
<u>3.3. Caractérisation des arborescences d'eau par leur longueur</u>	51
<u>3.4. Caractérisation des arborescences d'eau par leur opacité</u>	54
3.4.1. Notion d'opacité des arborescences d'eau.....	54
3.4.2. Méthodes de caractérisation de l'opacité des arborescences.....	56
<u>3.5. Spectroscopie infrarouge</u>	58
3.5.1. Généralités.....	58
3.5.2. Appareillage.....	59
3.5.3. Echantillonnage.....	59

CHAPITRE IV. DEVELOPPEMENT ET OPACITE DES ARBORESCENCES D'EAU

<u>4.1. L'opacité des arborescences pendant leur croissance</u>	65
4.1.1. Variation de l'opacité à l'intérieur de l'arborescence.....	65
Variation dans l'espace.....	65
Variation dans le temps.....	67
4.1.2. L'influence des ions sur l'opacité.....	70
Travaux antérieurs.....	70
Etude en fonction de la nature de l'ion.....	70
A. La nature des sels.....	70
B. La concentration.....	73
C. La fréquence de la tension appliquée.....	74
<u>4.2. L'opacité des arborescences d'eau pendant leur régression</u>	77
4.2.1. Observations antérieures.....	77

« Disparition » des arborescences hors champ électrique.....	77
« Disparition » des arborescences sous champ électrique.....	77
4.2.2. Régression des arborescences en absence de champ électrique.....	78
4.2.3. Régression des arborescences sous champ électrique.....	79
Régression en utilisant une solution de NaCl.....	79
Régression en utilisant une solution de CuSO ₄	79

CHAPITRE V. L'EAU ET LES IONS DANS LES ARBORESCENCES

D'EAU

<u>5.1. Définition des conditions expérimentales optimales.</u>	
<u>Analyse des spectres d'absorption dans l'infrarouge</u>	89
<u>5.2. Distribution de l'eau et des ions pendant la croissance arborescences d'eau</u>	94
5.2.1 Distribution à l'intérieur de l'arborescence.....	94
A. Distribution de l'eau et des ions dans l'espace.....	94
B. Distribution de l'eau et des ions dans le temps.....	99
5.2.2. Influence de divers paramètres.....	105
A. La concentration de l'électrolyte.....	105
B. La nature du sel.....	108
C. La fréquence de la tension appliquée.....	110
<u>5.3. Distribution de l'eau et les ions dans les arborescences d'eau pendant leur régression.</u>	114
5.3.1. Régression en absence du champ électrique.....	114
5.3.2. Régression sous champ électrique.....	119
<u>5.4. Discussion</u>	130
5.4.2. Migration de l'eau et des ions pendant la formation des arborescences d'eau.	130
5.4.2. Validation de la méthode de caractérisation des matériaux par l'opacité des arborescences.....	141
CONTRIBUTIONS. CONCLUSIONS	147
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	151

NOMENCLATURE

❖ Matériaux

PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEHD	Polyéthylène haute densité
PRC	Polyéthylène réticulé chimiquement
PVC	Polychlorure de vinyle

❖ Grandeurs physiques

E	Intensité du champ électrique	[kV/mm]
U	Tension appliquée à l'éprouvette	[V]
f	Fréquence de la tension appliquée	[Hz]
ϵ_r	Permittivité électrique relative	u.r.
$tg\delta$	Coefficient de pertes	u.r.
L	Longueur de l'arborescence	[m]
t	Temps	[h]
I	Intensité lumineuse transmise	u.r.
I_0	Intensité lumineuse de référence	u.r.
I_{abs}	Intensité lumineuse absorbée	u.r.
I_{dif}	Intensité lumineuse transmise par l'arborescence (déterminée avec l'Arborimètre)	u.r.
k	Coefficient d'opacité	u.r.
k_o	Coefficient d'opacité maximale	u.r.
T	Transmittance	%
A	Absorbance ou densité optique	u.r.
l	Longueur du trajet optique parcouru par le faisceau IR dans l'échantillon	[m]
c	Concentration	[mol/l]
ϵ	Coefficient d'absorbance	[l/(cm*mol)]

Remarque : u.r. – unités relatives

INTRODUCTION

Le transport d'énergie électrique peut se faire soit par des lignes aériennes, soit par des câbles isolés enterrés. Les câbles enterrés nécessitent une isolation de la partie conductrice, isolation constituée auparavant d'huile ou de papier imprégné d'huile, mais de nos jours, souvent remplacée par une isolation synthétique à partir du polyéthylène.

Lors de la fabrication du câble ou au cours de sa vie, des défauts peuvent apparaître (impuretés, microcavités, zones de mauvaise adhérence entre l'isolant et la couche "semi-conductrice"); ainsi divers phénomènes de dégradation (chimique, électrique, thermique) peuvent avoir lieu au sein de l'isolation et ceux-ci conduisent à long terme à une réduction des propriétés globales de l'isolation. Un des phénomènes de dégradation qui a été beaucoup étudié depuis presque 25 ans, est celui des arborescences d'eau.

Les arborescences d'eau représentent des microstructures qui se forment dans l'isolation des câbles, à partir des défauts situés soit à l'intérieur de l'isolation soit à la frontière isolant / semiconducteur, sous l'action du champ électrique et en présence de l'eau. Non seulement les propriétés diélectriques de l'isolation sont affectées, mais en plus la présence de l'arborescence augmente le risque de claquage.

L'étude sur le phénomène d'arborescence d'eau s'est "vue" divisée en deux parties : d'un côté, des moyens ont été mis en œuvre afin de mieux comprendre les mécanismes de formation et de développement des arborescences et d'un autre côté, des méthodes de caractérisation des matériaux vis-à-vis des arborescences d'eau ont été développées. Il est évident que les deux branches sont complémentaires et que le but final est de comprendre ce phénomène depuis sa formation pour trouver les moyens de réduire son danger vis-à-vis de l'isolation.

Pour la formation des arborescences d'eau, au fil des années plusieurs mécanismes ont été proposés ; seulement deux restent encore en compétition : un des mécanismes est fondé sur l'oxydation du matériau, tandis que l'autre fait appel aux forces de nature électrique pour expliquer la pénétration de l'eau et des ions. Mais lequel de ces deux mécanismes pourrait être considéré comme prépondérant ?

La présence de l'arborescence d'eau augmente le risque de claquage est ceci peut s'expliquer par une modification du champ électrique qui s'intensifie à l'extérieur de l'arborescence. Si une impureté conductrice se trouve au voisinage de l'arborescence le risque de claquage augmente.

Les fabricants des câbles essaient de trouver des isolants dits “ plus résistants aux arborescences d’eau ”. Mais les méthodes “ classiques ” de caractérisation sont souvent très coûteuses, car elles utilisent comme paramètre de caractérisation la tension de claquage. Donc, des nouvelles méthodes de caractérisation fondées sur des paramètres plus faciles à déterminer et, si possible, non-destructives, sont recherchées.

La connaissance de l’arborescence (structure, composition) est très importante dans ce cas. C’est pour cela que nous avons essayé d’analyser la constitution de l’arborescence et de trouver des paramètres de caractérisation bien corrélés avec sa composition, notamment l’opacité. En effet, l’opacité avait été proposée comme paramètre de caractérisation des matériaux vis-à-vis des arborescences, suite à un mécanisme proposé sur le claquage en liaison avec l’augmentation du champ électrique à l’extérieur de l’arborescence. Il apparaît, si la corrélation eau \Leftrightarrow opacité est vraie, que l’opacité pourrait être liée à la permittivité qui intervient dans la distribution du champ électrique, car la permittivité est liée à la teneur en eau. Nous avons essayé de mettre en évidence que c’est l’eau qui rend l’arborescence visible, autrement dit que l’opacité de l’arborescence est due à la teneur en eau.

Cette étude est structurée en 5 parties. Un premier chapitre d’étude bibliographique, présente la modification des propriétés diélectriques des polymères sous l’action des arborescences d’eau.

Suite à l’effet nocif engendré par le développement des arborescences sur les propriétés diélectriques, comme par exemple l’augmentation de la permittivité dans la zone avec arborescence par rapport au polymère initial ou encore l’intensification du champ à l’extérieur de l’arborescence, le deuxième chapitre présente les diverses méthodes et modèles mis au point pour la caractérisation des polymères du point de vue de la résistance aux arborescences d’eau. Une nouvelle méthode basée sur l’opacité des arborescences est présentée, ainsi que les questions auxquelles nous avons essayé de répondre dans notre étude.

Les trois chapitres suivants montrent les techniques expérimentales utilisées pour cette étude et les résultats obtenus à partir des analyses optiques ou par spectroscopie InfraRouge.

CHAPITRE I

MODIFICATION DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES POLYMERES SOUS L'ACTION DES ARBORESCENCES D'EAU

<u>1.1 Le transport de l'énergie électrique par des câbles isolés enterrés ou immergés.....</u>	11
1.1.1. Généralités.....	11
1.1.2. Le câble à isolation synthétique.....	12
<u>1.2 Arborescences d'eau.....</u>	14
1.2.1. Généralités.....	14
1.2.2. Mécanismes de formation et de propagation des arborescences d'eau.....	16
<u>1.3 L'influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères.....</u>	19
1.3.1. Historique.....	19
1.3.2. La permittivité électrique.....	21
1.3.3. Modèle théorique pour le calcul de la permittivité et du facteur de dissipation.....	25
1.3.4. Pertes.....	27
1.3.5. La rigidité diélectrique.....	29

CHAPITRE I

MODIFICATION DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES POLYMERES SOUS L'ACTION DES ARBORESCENCES D'EAU

1.1. Le transport de l'énergie électrique par des câbles isolés enterrés ou immergés

1.1.1. Généralités

L'énergie électrique produite dans les centrales électriques (qu'elles soient thermiques, hydroélectriques ou nucléaires) est transportée et distribuée vers les consommateurs par des câbles électriques, aériens ou enterrés. L'ensemble des câbles électriques forme le réseau électrique ; on parle du réseau Très Haute (THT), Haute (HT), Moyenne (MT) et Basse Tension (BT).

Les lignes THT sont utilisées dans le transport d'énergie électrique à longue distance et international ; dans ce cas, on parle de lignes à 225 kV ou 400 kV, parfois même à 700 kV. Le réseau HT (63 ou 90 kV) est utilisé pour le transport à moyenne distance et le transport ferroviaire. Le réseau MT (15 kV, 20 kV, 30 kV) est utilisé dans le transport local, l'industrie, services. Les lignes BT (230 V et 380 V) sont utilisées pour la distribution d'énergie vers les faibles consommateurs.

Le réseau électrique est constitué des lignes aériennes et des câbles isolés enterrés. Dans quels cas utilise-t-on les lignes aériennes ou les câbles enterrés ? Quels sont leurs avantages et leurs inconvénients ?

En France, le transport d'énergie en HT et THT est pratiquement réalisé par des lignes aériennes (~ 90%), tandis qu'en BT ou MT le rapport est quasi-égal.

Une ligne aérienne est constituée d'un câble métallique très long, dont la section est choisie en fonction du courant électrique qui le traverse. La ligne aérienne est soutenue par des pylônes, l'air environnant jouant le rôle d'isolation. La faible capacité électrique des lignes aériennes permet le transport d'énergie sur de très longues distances avec un coût relativement modeste puisque l'isolant est gratuit. Dans certains cas il faut enterrer les câbles et, par conséquent, utiliser un autre isolant que l'air.

A la sortie des centrales électriques, dans la proximité des zones urbaines ou pour le passage d'un fleuve ou de la mer les câbles sont enterrés. On envisage aussi le remplacement

de certaines portions de lignes aériennes en HT et MT par des câbles enterrés à cause de la neige qui peut détruire le système aérien : en hiver, dans certaines conditions atmosphériques, la neige peut enrober d'un manchon de 15 cm de diamètre des câbles d'environ 3 cm de diamètre, d'où un surcharge de 6 à 10 kg par mètre !

Un câble souterrain nécessite une isolation de la partie conductrice. Au début, l'isolation était constituée d'huile ou de papier imprégné d'huile, mais il était nécessaire d'utiliser une gaine métallique étanche pour empêcher la perte du liquide isolant. Avec la production industrielle des matériaux synthétiques, on a commencé à remplacer le papier imprégné par des isolations synthétiques, telles que le polyéthylène thermoplastique (PE) puis réticulé (PRC), le polychlorure de vinyle (PVC) ou certains élastomères, éthylène propylène rubber (EPR) ou éthylène propylène diène monomère (EPDM). Leurs avantages étaient un moindre coût, de meilleures propriétés diélectriques et mécaniques, et pour les matériaux réticulés, des températures plus importantes de fonctionnement. Il existe aussi des câbles à isolation gazeuse sous pression, isolés à l'hexafluorure de soufre (SF_6) mais ils représentent actuellement une très faible proportion des câbles isolés. Pour en réduire le coût et, en même temps, pour réduire les risques de pollution due à ce gaz, on cherche actuellement à utiliser des câbles isolés à l'azote avec seulement 10% d'hexafluorure de soufre. On envisage aussi des câbles supraconducteurs refroidis à l'azote liquide.

La présente étude concernant les polymères pour l'isolation des câbles et plus précisément, le polyéthylène, nous donnons ci-dessous une courte description d'un câble à isolation synthétique.

1.1.2. Le câble à isolation synthétique

En général, un câble enterré comporte plusieurs couches (figure 1.1) : une âme conductrice métallique constituée de plusieurs fils en Al ou Cu enroulés (appelé toron), une isolation séparée de l'âme par une couche dite "semi-conductrice interne", qui a le rôle d'uniformiser le champ électrique (les fils métalliques présentent des formes où le champ électrique est amplifié) et de la gaine extérieure, par une couche "semi-conductrice externe" extrudée sur l'isolation. Les couches "semi-conductrices" sont des isolants chargés de noir de carbone. L'écran extérieur peut être formé d'une ou plusieurs parties : dans l'exemple de la figure 1.1 il s'agit d'une tresse métallique permettant l'écoulement à la terre des courants de court-circuit homopolaires et d'une gaine protectrice isolante (en PE ou PVC). Dans certains

câbles l'écran métallique est réalisé au moyen d'une feuille d'aluminium collée assurant une certaine étanchéité. La gaine de protection a une résistance élevée aux facteurs extérieurs et assure la protection du câble (principalement mécanique).

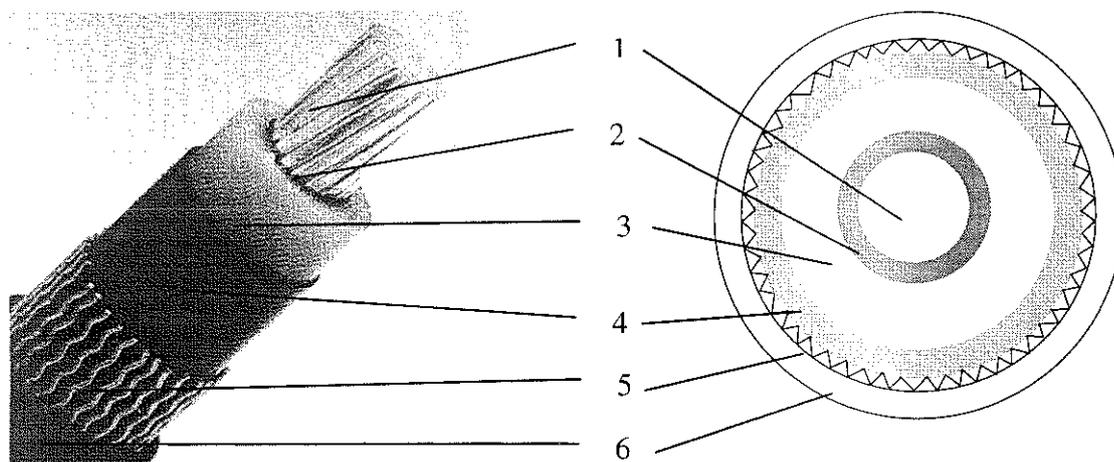


Fig. 1.1. Coupe schématique d'un câble à isolation synthétique : 1 - âme conductrice ; 2 - écran "semi-conducteur" interne ; 3 - isolation synthétique ; 4 - écran "semi-conducteur" externe ; 5 - écran métallique ; 6 - gaine de protection

Dans des cas spéciaux, la protection extérieure peut être renforcée par l'utilisation d'une troisième gaine utilisée comme protection contre la pénétration de l'eau.

Le dimensionnement d'un câble se fait en fonction de sa tension nominale et du courant électrique. Ainsi, l'épaisseur du conducteur est calculée en fonction de la densité de courant qui le traverse. Le choix de la nature et de l'épaisseur de l'isolation synthétique est imposé, en particulier, par le champ électrique maximum admissible, tandis que la gaine de protection extérieure doit présenter une bonne résistance mécanique.

Dans le tableau qui suit on présente quelques valeurs typiques pour l'isolation de câbles entre 63 et 225 kV.

Tableau 1.1. Valeurs typiques pour l'isolation des câbles

Tension U (kV)	Epaisseur de l'isolation (mm)	Gradient maximal (kV/mm)
63	13 - 14	~ 4
90	17	4 - 5
225	22	8 - 10

Les câbles enterrés peuvent subir des défaillances, soit mécaniques (par l'endommagement de la gaine extérieure suite à des travaux en surface), soit électriques. L'augmentation continue des tensions nominales a conduit à l'apparition des phénomènes non désirables dans l'isolation du câble (décharges partielles, arborescences électriques, arborescences d'eau) qui peuvent engendrer le claquage de l'isolation.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons le phénomène des arborescences d'eau : types, structures, mécanismes de formation et de propagation.

1.2. Arborescences d'eau

1.2.1. Généralités

L'isolation des câbles électriques peut être endommagée : une des causes est le développement sous champ alternatif et en présence d'eau d'une structure rappelant la forme d'un arbre et nommée **ARBORESCENCE D'EAU**.

Pour la première fois, le phénomène de dégradation de l'isolation due aux arborescences d'eau a été mis en évidence par T. Miyashita en 1968 [1]. Il a observé des claquages de fils isolés au polyéthylène dans les moteurs submersibles, ceci étant d'autant plus surprenant par le fait que le claquage arrivait après un temps court de service (quelques milliers d'heures), même si la tension utilisée était basse (380 V). En réalisant des coupes de l'isolation, il a observé des structures ressemblant à des arbres, au voisinage des zones du claquage, d'où l'appellation des arborescences d'eau.

Ce phénomène, mis en rapport avec le claquage, a attiré l'attention des utilisateurs des câbles électriques enterrés ou immergés. Les câbles sous-marins servent dans l'eau, les câbles enterrés servent souvent en effet en milieu humide. Existait-il aussi des arborescences d'eau dans les câbles isolés au polyéthylène utilisés dans les réseaux électriques ?

Par la suite, Tabata en 1971 [2] et Vahlstrom en 1972 et 1973 [3] ont découvert la présence d'arborescences d'eau dans le polyéthylène utilisé comme isolation pour les câbles à 15 et 22 kV, utilisés en service depuis plusieurs années et qui avaient claqué. Donc, non

seulement ce phénomène était bien présent, mais, en plus, il était l'une des causes de claquages de l'isolation, jusqu'à cette date considérés comme inexplicables.

A partir de ces découvertes, le signal d'alarme fut tiré et la recherche mise en action afin de mieux comprendre ce phénomène dans le but de trouver des moyens pour l'éliminer. Mais voilà déjà 30 ans que l'arborescence d'eau a été mise en évidence et en simplifiant, nous pouvons affirmer que ce phénomène ne peut être encore maîtrisé entièrement. Bien sûr, nous avons une certaine connaissance des mécanismes de formation et de propagation des arborescences d'eau ainsi que de l'origine du claquage, mais il n'est toujours pas possible de présenter un modèle général du phénomène.

Dans un premier temps, nous présenterons la structure des arborescences d'eau et ensuite, un aperçu des principaux mécanismes qui conduisent à la formation des arborescences.

Une arborescence d'eau est une structure dégradée dans le polymère qui apparaît en présence d'eau et du champ électrique, à partir de défauts de l'isolation. En fonction de l'endroit où se situent ces défauts, on peut classer les arborescences en deux catégories (figure 1.2) : arborescences en "nœud-papillon" ("bow-tie" trees) si le défaut se trouve dans le volume de l'isolation, et arborescences de "surface" ("vented" trees) si le défaut se trouve à la frontière interne ou externe entre l'isolation et l'écran "semi-conducteur". Ces dernières présentent des aspects très variés : arbre, buisson, plume, flamme, etc. Il faut mentionner que l'arborescence d'eau se développe dans la direction des lignes de champ électrique.

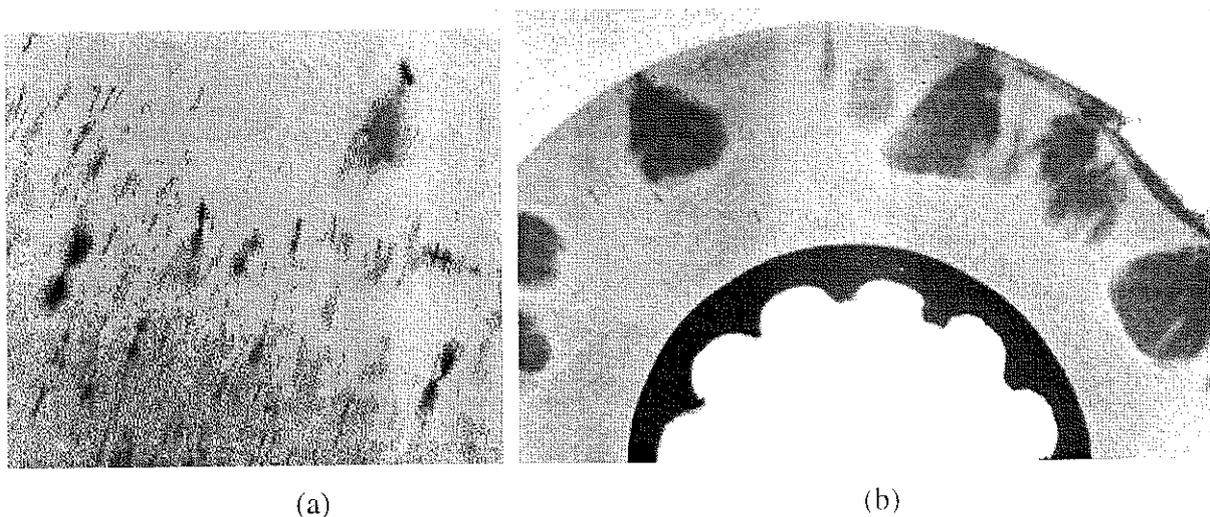


Fig. 1.2. Arborescences d'eau : (a) type nœud-papillon ; (b) de surface

Les arborescences d'eau sont constituées de microcavités remplies d'eau, dont les diamètres sont de l'ordre d'un micron ou de dimensions inférieures. La densité des microcavités c'est à dire le nombre de microcavités par unité de volume décroît du point d'amorçage vers le front de l'arborescence [4]. Diverses études ont été faites pour déterminer la concentration d'eau dans l'arborescence ; si dans le polymère (avant l'apparition de l'arborescence) le contenu en eau est de l'ordre de 0,01%, dans l'arborescence on trouve une teneur en eau moyenne de l'ordre de 1% (dans le câble vieilli en service) [5] ou même plus importante, allant jusqu'à 10% pour les arborescences développées dans des éprouvettes pointe-plan [6].

1.2.2. Mécanismes de formation et de propagation des arborescences d'eau

L'amorçage des arborescences d'eau est dû à la présence simultanée du champ électrique (alternatif) et de l'eau. L'eau peut pénétrer dans l'isolation du câble par diffusion à travers les écrans protecteurs (indépendamment du champ électrique) ou bien elle peut se trouver déjà à l'intérieur du câble où elle a pu pénétrer pendant la fabrication de ce dernier (c'est le cas lors de la réticulation du polyéthylène si elle est faite en phase vapeur).

Si des défauts de l'isolation (impuretés, microcavités, zones de mauvaise adhérence entre l'isolant et la couche "semi-conductrice") existent, une arborescence d'eau peut s'amorcer à ces endroits, où le champ électrique local est amplifié. Le cheminement des arborescences d'eau se fait préférentiellement dans les zones de faible densité (zones amorphes). La formation et le développement de l'arborescence sont gouvernées par l'intensité du champ électrique ; Notingham et al. [36] ont montré que pour chaque matériau il existe un champ critique (qui dépend de la structure et du degré de dégradation du matériau) au-dessus duquel l'arborescence va s'amorcer.

Les divers mécanismes proposés au cours du temps ont été résumés dans des articles de revues : Nunes et Shaw (1980) [7], Shaw et Shaw (1984) [8], Steennis et Kreuger (1990) [9], Dissado et Fothergill (1992) [10], Ross (1998) [11].

Devant tous les mécanismes proposés il est difficile de penser que l'un d'entre eux puisse être seul responsable du développement des arborescences d'eau. Mais avec les connaissances actuelles il est clair que deux groupes de mécanismes 'restent en compétition' :

les mécanismes basés sur la dégradation électrochimique de l'isolant et les mécanismes fondés sur l'action mécanique des forces électriques sur le matériau.

❖ Mécanismes fondés sur l'oxydation électrochimique

Les mécanismes fondés sur l'oxydation du matériau ont été proposés principalement à la suite des deux observations : (1) les zones avec des arborescences d'eau trouvées dans l'isolation des câbles en service depuis plusieurs années sont fortement oxydées, (2) l'oxydation permet d'expliquer pourquoi les polymères hydrophobes (comme le polyéthylène) deviennent hydrophiles localement.

Henkel et Müller (1986) [12] ont été les premiers à considérer que l'oxydation du polymère était la cause du développement des arborescences d'eau. Pour expliquer l'oxydation ils font appel à l'action du champ électrique sur l'eau : suite à l'électrolyse de l'eau, les ions OH^- peuvent se transformer en radicaux OH^\bullet à l'interface eau/polyéthylène suite à une réaction électrochimique, donnant naissance à des hydroperoxydes – agents favorisant l'oxydation.

Zeller (1987) [13] suggère aussi des réactions chimiques qui conduisent à une oxydation dans la zone hydrophobe du matériau et par suite, à la condensation de l'eau dans la région ; sa théorie est fondée sur des calculs faisant intervenir le potentiel chimique et le champ électrique.

Steennis (1990) [9] développe le mécanisme de Henkel, en proposant un modèle qui suppose que l'eau peut pénétrer dans la région amorphe polaire (formée suite à des réactions électrochimiques) du matériau seulement si des ions se trouvent dans cette région. L'arborescence va se développer, comme conséquence de la détérioration du matériau, par l'avancement de la zone amorphe polaire qui se forme.

Ross (1992) [11] propose un modèle similaire à celui de Steennis ; l'arborescence d'eau se développe en suivant des traces hydrophiles dans la partie amorphe du polymère. L'oxydation a lieu pendant le développement de l'arborescence, l'eau et les ions pénètrent en suivant ces traces.

Boggs (1994) [14] combine les propositions des auteurs précédents et présente un modèle fondé sur l'oxydation du polymère qui commence par l'électrolyse de l'eau qui va finalement fournir les hydroperoxydes nécessaires à l'amorçage de la dégradation. La présence des ions et du champ électrique est nécessaire pour entretenir la dégradation.

❖ Mécanismes fondés sur l'action mécanique des forces électriques sur le matériau

Ces mécanismes partent d'un point de vue tout à fait différent du précédent. On s'intéresse à la façon dont le matériau réagit aux contraintes liées à la pénétration de l'eau qui va constituer l'arborescence. Les études ont été menées en parallèle en France au LEMD et en Norvège au NIT depuis 1979. Une revue des travaux est présentée par Filippini [15]. Les auteurs considèrent que sous l'action des forces d'origine électrique l'eau qui a pénétré dans des microfissures préexistantes ou formées à l'interface matériau semi-conducteur /polymère exerce une force sur le polymère qui réagit en fonction de ses propriétés viscoélastiques. Il y a des analogies avec la fissuration sous contrainte mais les forces ne produisent pas une fracture au sens habituel, mais plutôt une déformation du matériau qui permet à des microcanaux, situés dans la phase amorphe, de s'allonger, de s'élargir, permettant ainsi à l'eau d'avancer, de remplir des microcavités existants, de les agrandir et de constituer ainsi la structure de l'arborescence.

Les premiers travaux supposaient que la force s'exerçant sur le matériau était la pression électrostatique à l'extrémité des microcanaux supposés conducteurs (Meyer et al. 1978 [16]; Sletbak 1979 [17]). D'autres forces pouvaient avoir les mêmes effets sur le matériau, en particulier la pression liée à la pénétration forcée des ions solvatés (Auckland et al. 1974 [18]), et actuellement, au niveau des groupes de recherche qui accordent de l'importance à la réponse du matériau aux contraintes liées à la pénétration de l'eau, l'une et l'autre de ces deux forces sont considérées comme susceptibles d'expliquer la formation des arborescences.

Dans chacun de ces deux cas les ions de l'eau et ceux des impuretés électrolytiques dissoutes dans l'eau jouent un grand rôle. Si l'on considère le premier cas (pression électrostatique), ce rôle est passif, les ions de l'eau rendent simplement celle-ci conductrice et sont entraînés avec elle pour avancer dans les microcanaux ; dans le deuxième cas les ions ont un rôle actif : ils pénètrent dans le polymère sous l'action de la force de Coulomb et entraînent avec eux les molécules d'eau solvatées. Cette hypothèse de la pénétration forcée de l'eau et des ions sous l'action du champ électrique a été proposée dès 1970 par Auckland et Cooper et différents mécanismes de migration ont été proposés (Tobazeon 1984 [19], Given et Fouracre 1987 [20]). Cependant, comme pour la pression électrostatique, aucune démonstration

expérimentale concluante n'a pas été encore faite. Nous verrons dans le chapitre 5 que notre travail apporte une contribution à la validation de ces hypothèses.

1.3. L'influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères

Comme nous l'avons présenté au début de ce chapitre, les arborescences d'eau ont été rapidement reconnues comme l'une des causes principales du claquage de l'isolation des câbles. En plus des études faites pour mieux comprendre les mécanismes de formation des arborescences d'eau (dans le but évident de savoir comment on pourrait éliminer les causes potentielles de leur apparition), une grande partie des études ont été mené pour évaluer leur danger envers l'isolation et donc pour mieux connaître l'influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères.

Ce sous-chapitre comporte 5 parties : un court historique sera présenté afin de rappeler l'évolution des connaissances dans le temps, puis nous regarderons de plus près l'effet de l'arborescence sur la permittivité, en présentant aussi un modèle qui a été proposé pour évaluer la permittivité et le facteur de dissipation de la zone avec arborescence. Une quatrième partie sera dédiée aux pertes (coefficient de dissipation et courant de conduction) ces paramètres étant utilisés surtout pour le diagnostic des câbles. La dernière partie concerne la rigidité diélectrique et l'effet de l'arborescence sur le claquage.

1.3.1. Historique

Comme nous l'avons vu plus haut c'est au tout début des années 70 que les arborescences d'eau, connues depuis peu dans les isolants de moteurs submersibles, ont été soupçonnées être à l'origine des claquages inexplicés dans les câbles. Peu après, des arborescences d'eau ont été trouvées dans les câbles au voisinage des claquages et, sur certaines coupes de l'isolation, on a aussi pu voir des claquages localisés au niveau des arborescences elles-mêmes. Il n'y avait plus de doute du danger que les arborescences d'eau faisaient courir à l'isolation. Mais comment à partir d'une arborescence, le claquage s'amorçait-il ?

Tout d'abord, l'arborescence d'eau a été considérée comme conductrice. Ainsi, cette idée facilitait l'explication du claquage et, bien sûr, les calculs des divers paramètres (tels que la rigidité diélectrique) devenaient plus simples. C'est ainsi que Ashcraft en 1977 [21] proposait le calcul du champ électrique en présence de l'arborescence, en l'assimilant à un hyperboloïde conducteur. Ce calcul permettait de définir un paramètre pour classer les matériaux en fonction de leur résistance vis-à-vis du développement des arborescences : plus l'arborescence était petite, plus la rigidité diélectrique était grande, plus résistant était considéré le matériau.

Mais en 1982, l'hypothèse que l'arborescence est conductrice est mise en doute. Des arguments en faveur d'une arborescence isolante étaient présentés par Filippini et al. [22], dans une étude visant à rechercher une corrélation entre le champ électrique au front de l'arborescence et la vitesse d'avancée de ce front.

En 1983, des mesures électriques faites par l'équipe de Filippini [23] sur un modèle de laboratoire montrent que l'arborescence d'eau est un isolant et non pas un conducteur. En plus, l'arborescence d'eau se révèle être constituée de microcavités et non pas de microcanaux. Pour la première fois on parle de la permittivité de l'arborescence d'eau, sa valeur relative ϵ_r étant évaluée entre 4 et 6.

Un modèle d'estimation de la permittivité des arborescences d'eau a été proposé par Chen en 1986 [24], amélioré en 1993 [4], en tenant compte du fait que l'arborescence d'eau est constituée de microcavités remplies d'eau.

En 1992, Stucki [25] a mesuré effectivement la permittivité des arborescences d'eau trouvées dans les câbles vieillis et situe sa valeur relative entre 2,7 et 3,6.

En 1996, des mesures faites par Radu et Acedo [26] sur des éprouvettes planes en polyéthylène réticulé (PRC), dans lesquelles des arborescences d'eau ont été développées, montrent que la permittivité des arborescences varie dans le temps, une valeur maximale de 3,7 étant obtenue à la fin des expériences.

Outre la permittivité des arborescences, d'autres propriétés diélectriques ont été analysées. Le facteur de dissipation du matériau, qui augmente en présence d'eau, est utilisé comme un moyen de diagnostic de l'état de vieillissement du câble.

Le paramètre le plus important, qui a été le plus étudié, est la rigidité diélectrique et bien sûr le danger de claquage. En 1986, Chen [24] émettait pour la première fois l'idée que la distribution du champ électrique, à travers l'isolant, modifiée par la présence de l'arborescence d'eau, pouvait être à l'origine du claquage. Naybour [27] propose en 1990 un mécanisme similaire en étudiant le claquage dans les câbles. L'hypothèse a été confirmée sur

des modèles de laboratoire à deux aiguilles en 1992 par Filippini, Poggi et Viard [28] et des études plus approfondies ont été présentées en 1997 et 2000 par Radu, Notingher et Filippini [29, 30].

1.3.2. La permittivité électrique

Comme nous l'avons vu dans le rappel historique précédent, l'arborescence d'eau a d'abord été considérée comme un milieu conducteur et c'est seulement à partir de 1983 que l'on trouve des études traitant de la permittivité des arborescences d'eau.

Les premiers travaux sont ceux de Koo et al. [23] qui mettent en évidence la nature diélectrique de l'arborescence d'eau au moyen d'une expérience présentée sur la figure 1.3. En série avec l'arborescence d'eau on trouve une capacité fixe ; pendant la croissance de l'arborescence, on mesure la tension aux bornes de la capacité. Les auteurs ont remarqué que cette tension variait, montrant que la croissance de l'arborescence implique un changement dans le polymère. Pour comparer les résultats obtenus avec une arborescence à ceux que l'on aurait avec un conducteur ou un diélectrique de même géométrie, ils ont réalisé un modèle dans lequel le polyéthylène est remplacé par de l'air et l'arborescence par des sphères métalliques ou diélectriques de différents rayons. La tension mesurée dans les divers cas a permis de conclure que l'arborescence d'eau ne se comporte pas comme un conducteur mais comme un diélectrique (voir figure 1.4). En plus, la permittivité moyenne de l'arborescence a été trouvée entre 4 et 6.

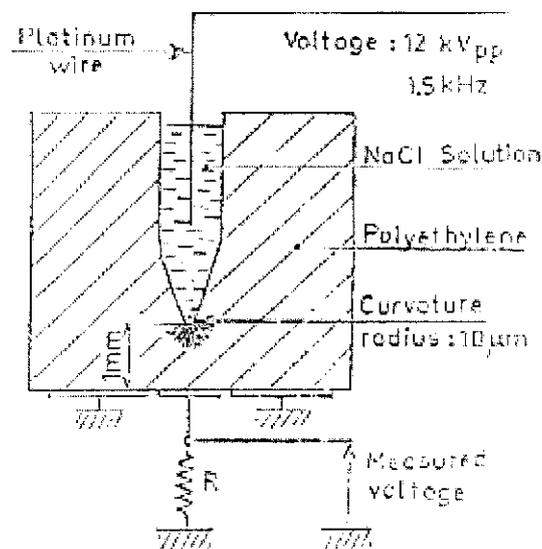


Fig. 1.3. Montage utilisé pour déterminer indirectement la permittivité de l'arborescence [23]

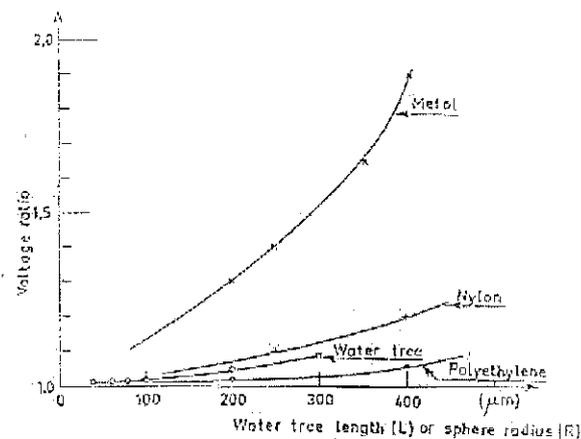


Fig. 1.4. Rapport des tensions en fonction de la longueur de l'arborescence ou le rayon de la sphère [23]

Les auteurs ont remarqué de plus que si l'arborescence était constituée par des microcanaux conducteurs d'environ 1 μm de diamètre (comme plusieurs auteurs le supposaient jusqu'alors), les conditions expérimentales utilisées aurait conduit à dire que l'arborescence se comportait comme un conducteur, ce qui n'est pas le cas. Ils en ont déduit que l'arborescence d'eau devait être constituée de microcavités remplies d'eau non-interconnectées.

Ce résultat, obtenu indirectement à partir de résultats de mesures électriques, a été confirmé par les observations directes de Chen [4, 24].

A partir d'arborescences d'eau développées dans des modèles de laboratoire pointe-plan, des microcoupes perpendiculaires à la pointe ont été analysées à l'aide d'un microscope optique équipé d'un objectif spécial de fort grossissement. Les analyses ont permis non seulement de détecter la présence (à l'intérieur de l'arborescence) d'un grand nombre de microcavités (plus grand en fait que celui qu'on trouve normalement dans le polyéthylène), mais aussi d'observer la densité de microcavités (leur nombre par unité de volume) décroît quand on s'éloigne du point d'amorçage.

Dans le polyéthylène au contact d'une solution 0,5N de chlorure de sodium Chen a trouvé une densité maximale de 10^9 microcavités par mm^3 d'arborescences [4]. La figure 1.5 issue du travail de Chen, montre les variations de la densité de microcavités.

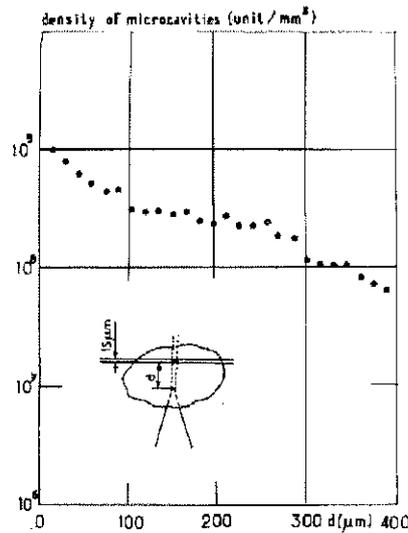


Fig. 1.5. Variation de la densité des microcavités en fonction de la distance de la pointe [4]

Cette connaissance de la morphologie de l'arborescence permet de mieux comprendre les propriétés diélectriques de l'arborescence d'eau : l'augmentation de la permittivité du matériau lorsque l'arborescence se forme est dû à l'apparition des microcavités remplies d'eau ; la permittivité décroît quand on s'éloigne du point d'où l'arborescence est apparue, de la même manière que la densité de microcavités. Un modèle simple pour le calcul de la permittivité de l'arborescence sera présenté dans le paragraphe suivant.

En ce qui concerne les travaux expérimentaux visant à mesurer directement la permittivité des arborescences il y a, à notre connaissance, très peu de résultats.

Des mesures sur la permittivité des arborescences d'eau individuelles extraites des câbles électriques vieillis 15 ans en service ont été faites par Stucki (1992 [25]). Des découpes des zones contenant des arborescences ont été réalisées dans l'isolation des câbles ; les résultats montrent que les arborescences d'eau ont une permittivité relative comprise entre 2,7 et 3,6 , selon la façon de mesurer la permittivité, perpendiculairement ou parallèlement à la direction de développement de l'arborescence. Ces valeurs sont bien sûr sous-estimées à cause de l'évaporation de l'eau.

Une étude de la dépendance de la permittivité des arborescences d'eau en fonction du temps, présentée par Radu, Acedo et al. en 1996 [26], montre que la permittivité se modifie pendant la croissance des arborescences d'eau. Des mesures de capacité ont été réalisées sur des éprouvettes planes en polyéthylène réticulé utilisé pour l'isolation des câbles HT, dans lesquelles des arborescences d'eau ont été développées en utilisant une solution aqueuse. En assimilant l'arborescence avec une couche uniforme de diélectrique (de permittivité inconnue)

(figure 1.6), la variation de la permittivité a pu être déterminée en fonction du temps (figure 1.7) et en fonction de la longueur de l'arborescence (figure 1.8).

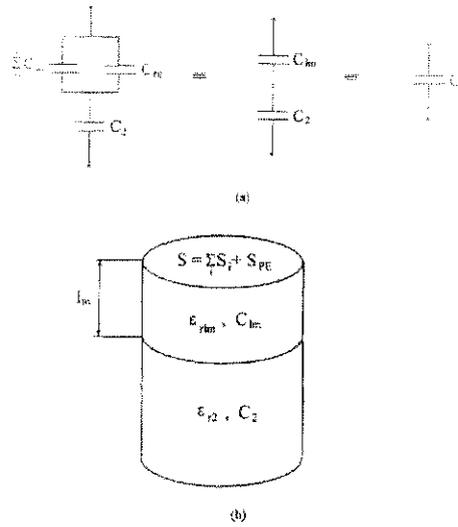


Fig. 1.6. Modèle pour déterminer la permittivité des arborescences d'eau [26]

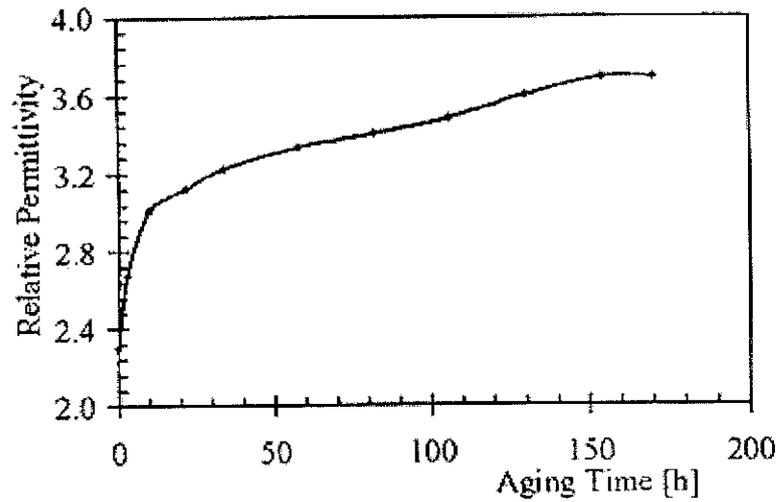


Fig. 1.7. Variation de la permittivité relative de l'arborescence dans le temps [26]

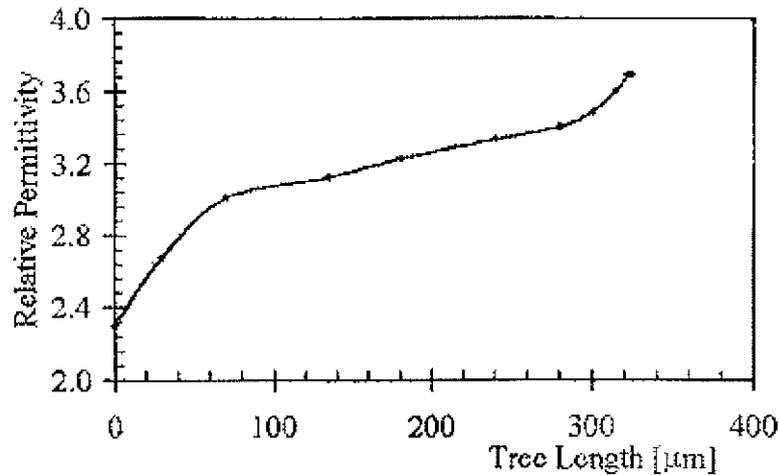


Fig. 1.8. Variation de la permittivité relative de l'arborescence en fonction de la longueur de l'arborescence [26]

1.3.3. Modèle théorique pour le calcul de la permittivité et du facteur de dissipation

Partant du fait que l'arborescence d'eau est composée de nombreuses microcavités remplies d'eau, on peut analyser de façon quantitative les propriétés diélectriques de l'arborescence d'eau. A partir de ses observations microscopiques, Chen a démontré non seulement que les arborescences d'eau sont constituées des microcavités mais aussi que leur nombre n'est pas uniformément reparti dans l'arborescence, mais qu'il décroît à partir de la pointe d'amorçage vers le front de l'arborescence.

Chen a proposé le modèle suivant : dans un diélectrique infini (le polyéthylène) soumis à un champ uniforme, supposons qu'il existe une zone sphérique dans laquelle n microcavités de rayon a remplies de liquide se distribuent uniformément. Le polymère est le polyéthylène de permittivité ϵ_1 (connue) et conductivité σ_1 ; les microcavités ont un rayon $a \ll R$ où R est le rayon de la grande zone sphérique considérée, une permittivité ϵ_2 et une conductivité σ_2 . La densité des microcavités dans le volume choisi est n et donc le rapport des volumes sera $v = \frac{na^3}{R^3}$.

Si on suppose $\sigma_1=0$, on peut utiliser la formule suivante (proposé par Coelho) :

$$\frac{\varepsilon_t^* - \varepsilon_1}{\varepsilon_t^* + 2\varepsilon_1} = v \frac{\varepsilon_2^* - \varepsilon_1}{\varepsilon_2^* + 2\varepsilon_1}$$

où ε_t est la permittivité de la zone considérée et $\varepsilon_t^* = \varepsilon_t - i \frac{\sigma_t}{\omega}$; $\varepsilon_2^* = \varepsilon_2 - i \frac{\sigma_2}{\omega}$ avec ω la pulsation ($\omega = 2\pi f - f$ la fréquence).

Ainsi on obtient :

$$\varepsilon_t = \frac{[(1+2v)\varepsilon_2 + (2-2v)\varepsilon_1][(1-v)\varepsilon_2 + (2+v)\varepsilon_1] + \frac{\sigma_2^2}{\omega^2}(1+2v)(1-v)}{[(1-v)\varepsilon_2 + (2+v)\varepsilon_1]^2 + (1-v)^2 \frac{\sigma_2^2}{\omega^2}}$$

$$\sigma_t = \frac{9v\varepsilon_1\varepsilon_2}{[(1-v)\varepsilon_2 + (2+v)\varepsilon_1]^2 + (1-v)^2 \frac{\sigma_2^2}{\omega^2}} \sigma_2$$

$$tg \delta_t = \frac{9v\varepsilon_1\varepsilon_2}{\left\{ [(1+2v)\varepsilon_2 + (2-2v)\varepsilon_1][(1-v)\varepsilon_2 + (2+v)\varepsilon_1] + \frac{\sigma_2^2}{\omega^2}(1+2v)(1-v) \right\} \omega}$$

Sur la figure 1.9 est présentée la variation de la permittivité de l'arborescence ε_t en fonction de volume v occupé par des microcavités par rapport à la sphère, de conductivité σ_2 du liquide et la fréquence f . Si on considère $v \sim 0,1$, la valeur moyenne de la permittivité de l'arborescence ε_t est d'environ 3, si par contre $v \sim 0,5$, ε_t devient 9.

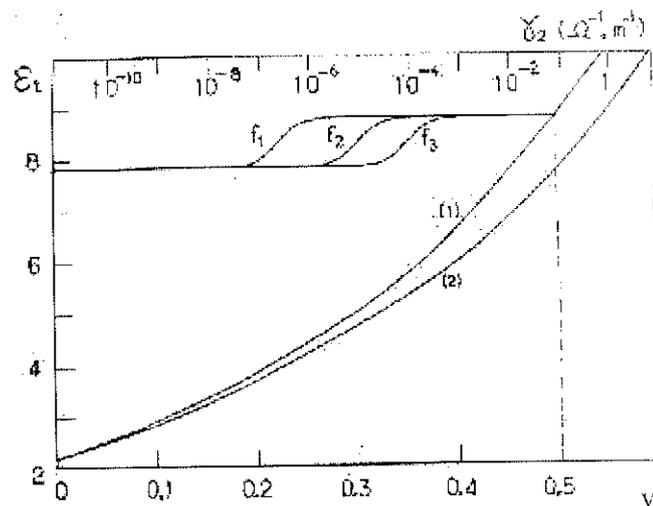


Fig. 1.9. La permittivité ε_t en fonction de v, f et de σ_2 [24]

On peut voir que les valeurs 'théoriques' obtenues en utilisant ce modèle n'étaient pas trop éloignées des données expérimentales présentées dans le sous-chapitre antérieur (permittivité moyenne autour de 4).

Le coefficient de pertes peut être estimé aussi à partir de ces calculs. Ainsi, on remarque sur la figure 1.10 que près de la pointe d'eau (où la densité de microcavités est grande), le $tg\delta$ peut atteindre 0,01 ou plus (même à 50 Hz), ce qui pourrait conduire à un échauffement du liquide et éventuellement à la formation d'une bulle de gaz, d'où le claquage pourrait ainsi s'amorcer.

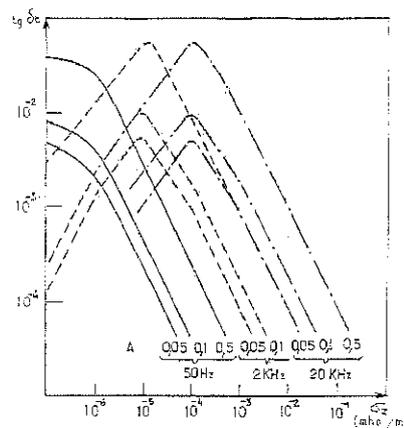


Fig. 1.10. Variation du coefficient de pertes en fonction du σ_2 et fréquence f pour différents volumes occupés par les microcavités

En conclusion, en considérant l'arborescence d'eau comme un diélectrique hétérogène (le polyéthylène avec des microcavités sphériques remplies de liquide), on peut déduire la permittivité et le coefficient de pertes en fonction de quelques paramètres comme la densité de microcavités, fréquence ou conductivité du liquide.

1.3.4. Pertes

Le modèle théorique que nous venons de présenter prévoit que le milieu diélectrique constitué par l'arborescence est le siège de pertes diélectriques et par conduction supérieures à celles du milieu initial, le facteur de dissipation $tg\delta$ pouvant atteindre 10^{-2} à 50 Hz.

Du point de vue expérimentale, les premières mesures ont été faites par Densley en 1974 [31] sur des modèles de laboratoire pointe-plan ; il a trouvé que le facteur de dissipation augmente en présence des arborescences d'eau.

Bouzerara en 1989 [32] a fait des mesures de pertes diélectriques (sur un pont de mesure d'impédance à 1000 Hz et 30 V) dans des modèles de laboratoire à géométrie pointe-plan permettant de produire des arborescences individuelles. Afin de déterminer l'influence des arborescences d'eau, les premières mesures des pertes diélectriques ont été faites 24h après le remplissage des éprouvettes par une solution saline de 0.1M NaCl ; la valeur moyenne du facteur de dissipation mesurée pour 30 échantillons a été de $1,033 \cdot 10^{-2}$. Après 450 h d'application de la tension (la longueur moyenne de l'arborescence étant 180 μm), $\text{tg}\delta$ est passé à $3,66 \cdot 10^{-2}$, valeur nettement plus élevée.

De nos jours, ce paramètre est utilisé dans le diagnostic de la dégradation de l'isolation des câbles. Densley (1995 [33]) a présenté les résultats obtenus dans le cas d'un câble de 5 kV (voir figure 1.11) ; ainsi, $\text{tg}\delta$ pour un câble "sec" ("dry") reste constant pendant la durée du test (qui consiste à modifier la tension de mesure), tandis que les câbles "humides" ("wet") présentent une augmentation sensible de $\text{tg}\delta$.

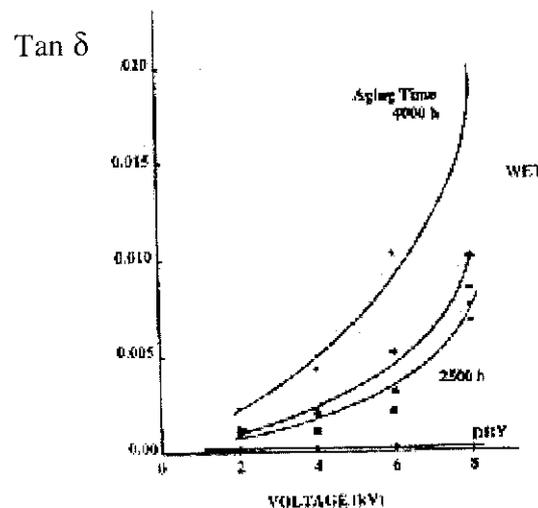


Fig. 1.11. Le facteur de dissipation pour des câbles "dry" et "wet" de 5 kV [33]

Thärning et Gäfvert (1995 [34]) ont fait des mesures des pertes diélectriques sur des échantillons plans, dans lesquels des arborescences d'eau ont été développées suite à des défauts créés par sablage. Les mesures ont été effectuées pour différentes tensions (1 kV ; 1,5 kV et 5 kV) dans une gamme de fréquence de 1 mHz à 100 Hz. Après les mesures, les

échantillons ont été découpés et les arborescences d'eau mesurées. Les auteurs ont trouvé que la croissance des arborescences détermine l'augmentation du facteur de dissipation : après deux jours de vieillissement (arborescences d'environ 50 μm) le facteur de dissipation était 10^{-4} tandis qu'après 16 jours de vieillissement il est augmenté à 10^{-3} .

En conclusion, les arborescences d'eau, par leur contenu en eau, influent sur les pertes diélectriques du polymère dans le sens de leur augmentation par rapport au cas où le polymère ne contient pas des arborescences. La mesure de $\text{tg}\delta$ est utilisée à présent comme un outil dans le diagnostic du vieillissement par arborescences d'eau des câbles électriques.

1.3.5. La rigidité diélectrique

Les utilisateurs des câbles sont extrêmement intéressés par la tenue diélectrique de l'isolation et tiennent à ce que la durée de vie du câble soit bien celle prévue. Mais, comme nous l'avons vu plus haut, plusieurs causes de défaillances peuvent avoir lieu pendant le fonctionnement du câble et nous savons aujourd'hui que le phénomène des arborescences d'eau en est un des plus importants. Cela n'a pas été toujours aussi clair et, dans les années qui ont suivi la découverte des arborescences d'eau certaines observations ont amené les ingénieurs à se demander si les arborescences d'eau étaient vraiment responsables de la détérioration finale de l'isolation.

Les premières études qui ont été faites concernaient les observations microscopiques dans les câbles : dans certains cas, les arborescences d'eau se trouvaient dans le voisinage du claquage ou le claquage partait même de l'intérieur de celle-ci, mais parfois, ont été observées de grandes arborescences qui longeaient pratiquement toute l'épaisseur de l'isolation sans donner lieu au claquage. On a même trouvé des câbles qui n'avaient pas claqué alors que l'isolant contenait un très grand nombre d'arborescences.

Ces observations montraient que l'arborescence d'eau ne va pas toujours amorcer le claquage et que le mécanisme du claquage de l'isolation en présence d'arborescences d'eau est vraisemblablement très complexe. Pour étudier le rôle de l'arborescence sur le claquage et pour mieux comprendre le mécanisme lui-même, les études sur des modèles de laboratoire se sont montrées bien adaptées. Mais, en même temps, des études sur des minicâbles et des câbles réels se sont poursuivies afin de pouvoir relier les essais de laboratoire au cas réel.

Nous présenterons d'abord les résultats marquants concernant la rigidité diélectrique obtenus sur les câbles, puis nous présenterons les essais de laboratoire qui ont permis d'expliquer la liaison qui existe entre l'arborescence d'eau et le claquage.

En ce qui concerne la rigidité diélectrique de l'isolation après le développement des arborescences d'eau dans le câble, tous les spécialistes sont d'accord pour dire que la rigidité diminue. Sur la figure 1.12 nous présentons une courbe reliant la tension de claquage et la longueur de l'arborescence d'eau. Cette courbe, tirée de [9], rassemble les résultats d'un grand nombre d'essais sur câble.

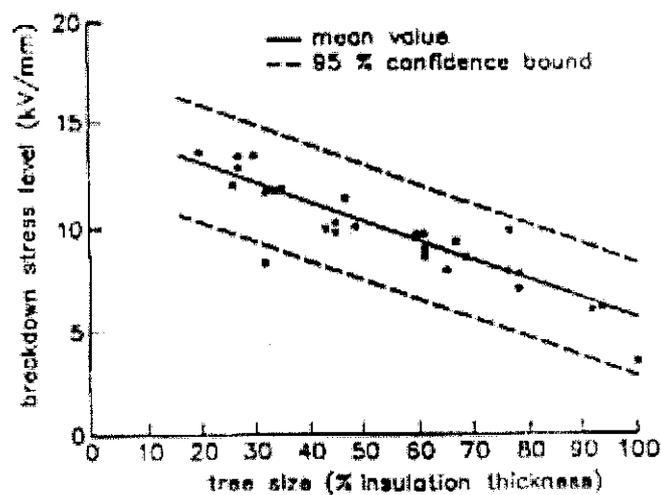


Fig. 1.12. Rigidité diélectrique en fonction de la longueur des arborescences développées dans les câbles, en pourcentage de l'épaisseur de l'isolation [9]

En 1990, Naybour [27] a présenté une étude détaillée sur le claquage dans les câbles. Il a observé que si au voisinage des arborescences d'eau se trouvait une impureté, le claquage avait eu lieu, tandis que les arborescences situées dans des zones 'propres', sans particules métalliques, n'avaient pas engendré de claquage.

Cette observation, faite sur des câbles réels, est d'un grand intérêt : elle révèle le rôle joué par les défauts et rend compte du caractère aléatoire du claquage en présence d'eau ; de plus, elle est en accord avec un mécanisme proposé suite aux études de laboratoire et dont nous parlerons ci-dessous.

En 1986 Chen [24] montre pour la première fois que la présence de l'arborescence d'eau influe sur la distribution du champ électrique : à l'intérieur de l'arborescence, le champ diminue, tandis qu'à l'extérieur il s'intensifie. Chen détermine la distribution du champ

électrique à partir de calculs théoriques faits en simulant l'arborescence d'eau soit par un ellipsoïde diélectrique (de permittivité constante), soit par un sphère diélectrique (de permittivité variable).

Les calculs de Chen suggèrent un mécanisme pouvant expliquer l'abaissement de la rigidité diélectrique du matériau dû aux arborescences d'eau : la simple présence d'une arborescence d'eau augmente le champ électrique à l'extérieur de celle-ci au voisinage de son front, rendant aussi plus dangereux les défauts qui s'y trouvent. Les prévisions de Chen sont confirmées par les travaux expérimentaux présentés ci-dessous.

Bouzerara [32] fait des essais de claquage sur des éprouvettes pointe-plan avec ou sans arborescences d'eau. Les résultats obtenus montrent que la tension de claquage est plus grande en présence de l'arborescence qu'en son absence. A priori il est surprenant de trouver que le matériau supporte une tension plus grande en présence de l'arborescence qu'en son absence. Ce résultat s'explique par le fait que l'arborescence d'eau a une permittivité supérieure à celle du polymère et par suite le champ électrique en l'absence de charge d'espace (ce qui est le cas dans ces essais réalisés sous tension alternative), est affaibli à l'extrémité de la pointe où se trouve l'arborescence : dans les essais de Bouzerara le claquage prenait naissance à la racine de l'arborescence, ce qui explique le résultat.

En 1992, Viard et Filippini [28] présentent des essais de claquage faits en géométrie " pointe d'eau " – pointe métallique (modèle à deux aiguilles). Dans ce cas, la présence d'une inclusion conductrice (la pointe métallique) en face de l'arborescence (produite à l'extrémité de la " pointe d'eau ") a conduit à des tensions de claquage plus basses qu'en absence d'arborescence. Cette fois, l'abaissement du champ à l'intérieur de l'arborescence implique un champ plus fort à l'extérieur de l'arborescence (donc à la pointe métallique) et c'est ainsi que le claquage s'amorcera pour des tensions plus basses à partir de la pointe métallique.

Des calculs numériques approfondis [29, 30, 35, 59], tenant compte des diverses distributions possibles de la permittivité de l'arborescence, ont été effectués pour évaluer la distribution de champ électrique en présence de l'arborescence d'eau pour diverses configurations : pointe-plan, pointe d'eau - pointe métallique, plan-plan, et confirment l'importance de ce phénomène comme cause possible de claquage.

Le champ électrique est amplifié à l'extérieur de l'arborescence ; dans le cas où au voisinage de l'arborescence il n'y a pas de particules métalliques, le risque de claquage n'est pas grand, par contre si une impureté métallique se situe devant l'arborescence, le champ électrique renforcé peut amorcer le claquage à une tension plus basse.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES POLYMERES DU POINT DE VUE DE LA RESISTANCE AUX ARBORESCENCES D'EAU

<u>2.1 Méthodes et modèles de caractérisation des polymères.....</u>	36
2.1.1. Critères de résistance aux arborescences d'eau.....	36
2.1.2. Le câble miniature.....	37
2.1.3. Le modèle à champ uniforme.....	38
2.1.4. Le modèle à champ divergent.....	39
<u>2.2. Caractérisation du matériau par l'opacité des arborescences d'eau.....</u>	40
2.2.1. Rappel sur le claquage dû aux arborescences d'eau.....	40
2.2.2. L'opacité des arborescences d'eau.....	41

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES POLYMERES DU POINT DE VUE DE LA RESISTANCE AUX ARBORESCENCES D'EAU

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre antérieur, le développement des arborescences d'eau dans l'isolation des câbles non seulement affecte de manière générale les propriétés diélectriques de l'isolation, mais surtout augmente le risque de claquage. Pour réduire ce risque, d'un côté les industriels sont à la recherche de nouveaux matériaux " plus résistants " aux arborescences d'eau, de l'autre ils essayent de mettre au point de nouvelles méthodes de test pour caractériser cette résistance, tenant compte des progrès réalisés dans la connaissance de ce phénomène très complexe.

Le câble est aussi un ensemble complexe, dont les différents composants contribuent à définir sa qualité finale. Le test final est nécessairement un test sur câble réel, mais pour la mise au point des composés ou pour le choix, par le fabricant des câbles, d'un matériau de commerce, il est commode d'utiliser des modèles plus simples et moins coûteux que les câbles réels.

C'est ainsi qu'au fil des années plusieurs modèles de caractérisation des matériaux ont été développés, chacun donnant des informations, soit sur le comportement du matériau isolant seul par rapport aux arborescences d'eau (c'est le cas des modèles à champ divergent ou de certains modèles à champ uniforme), soit sur le comportement d'un ensemble comportant l'isolant et les couches " semi-conductrices " (câble miniature ou modèle à champ uniforme).

Tout d'abord nous allons essayer d'explicitier la notion de résistance aux arborescences d'eau. Après, nous allons présenter les principaux modèles de laboratoire (classés en fonction de leur géométrie) et, en final, nous décrirons une nouvelle méthode basée sur l'opacité des arborescences d'eau et dont la critique sera le point de départ de notre étude.

2.1. Méthodes et modèles de caractérisation des polymères

2.1.1. Critères de résistance aux arborescences d'eau

Nous avons déjà vu que, pour les câbles électriques, une des causes principales de claquage est l'arborescence d'eau. Un premier critère de résistance aux arborescences d'eau a donc été développé par rapport à la tenue diélectrique de l'isolation qui contenait des arborescences d'eau. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.3.5, plus la longueur de l'arborescence est grande, moindre est la rigidité diélectrique. Donc, un matériau A sera considéré plus résistant à l'arborescence qu'un matériau B si sa rigidité diélectrique (ou sa tension de claquage), après vieillissement dans les conditions où les arborescences d'eau se produisent est plus grande que celle du matériau B.

Le test de claquage est appliqué, à présent, dans le cas des câbles miniatures ou des modèles à champ uniforme. Ce test est considéré important mais insuffisant, car le claquage n'est pas toujours lié à la présence des arborescences d'eau (parfois un défaut de fabrication, tels qu'une impureté ou une microcavité remplie de gaz, peut engendrer des décharges partielles et ensuite le claquage). Donc il a été considéré nécessaire d'élargir la notion de résistance aux arborescences d'eau par des informations plus précises sur les arborescences elles-mêmes.

Ainsi, les spécialistes commencent à regarder de plus près le matériau lui-même et son comportement vis-à-vis du développement des arborescences d'eau. Après chaque test, on compte le nombre des arborescences, leur densité, les longueurs et aussi on regarde leur type. Mais comme les arborescences en "nœud-papillon" (qui se développent dans le volume du polymère) sont considérées aujourd'hui comme moins dangereuses que les arborescences de surface, on tend à caractériser les matériaux essentiellement, à partir des arborescences de surface.

Les arborescences de surface ont l'avantage de pouvoir être produites dans des modèles de laboratoire de manière contrôlée: il suffit de créer un défaut où le champ électrique sera amplifié et de l'approvisionner en eau: c'est ainsi que le modèle à champ divergent (qui sera décrit de manière détaillée plus loin) est apparu (Nitta, Ashcraft) et de nouveaux procédés pour caractériser la résistance des matériaux aux arborescences ont été développés.

Ainsi, Ashcraft a mis au point une méthode de caractérisation basée sur une corrélation qui a été faite entre la vitesse de développement des arborescences et le champ électrique calculé à partir de la géométrie de l'éprouvette. Remarquons que ce calcul est fondé sur l'hypothèse d'une arborescence d'eau est conductrice, ce qui n'est pas le cas comme nous l'avons vu au chapitre I. Plus tard, Filippini a amélioré le modèle d'Ashcraft, en développant un modèle d'éprouvette qui permet la visualisation d'une arborescence individuelle pendant sa croissance sous tension. Ainsi le critère de résistance utilisant ce modèle est basé sur la comparaison des cinétiques de propagation des arborescences. Ce modèle de laboratoire permet aussi la caractérisation de l'arborescence par son opacité. Cette nouvelle méthode sera présentée en détail dans le paragraphe suivant.

Nous venons de voir rapidement les principaux paramètres utilisés pour caractériser la résistance aux arborescences d'eau :

- la tension de claquage (ou la rigidité diélectrique) ;
- un certain nombre d'informations obtenues à la suite des observations du matériau contenant des arborescences d'eau ;
- mais aussi des paramètres liés directement aux arborescences d'eau, tels que la longueur de l'arborescence.

Pour atteindre ces paramètres plusieurs modèles ont été développés :

- ◆ le câble miniature ;
- ◆ le modèle à champ uniforme ;
- ◆ le modèle à champ divergent.

2.1.2. Le câble miniature

Le câble miniature présente les caractéristiques qui permettent de se rapprocher le plus du câble réel pour un prix acceptable. De tels câbles sont fabriqués afin de tester un nouveau polymère ou de classer des matériaux entre eux. Le test consiste en des mesures de tension de claquage après vieillissement. Différentes conditions de vieillissement sont utilisées, par exemple, exposition deux ans à 50 Hz, en présence d'eau de robinet. En complément, des découpes réalisées dans le minicâble et colorées à la rhodamine ou au bleu de méthylène permettent de détecter la présence des arborescences d'eau et d'estimer leur densité et

longueur [9]. D'autres conditions d'essais ont été proposées afin de réduire la durée de vieillissement ; ainsi le test à 500 Hz pendant 3000 h constitue une alternative acceptable au test de vieillissement à 50 Hz de 2 ans [37]. Les autres paramètres du test sont les mêmes dans les deux cas. Il y a d'abord une étape de pré-conditionnement : le câble est immergé dans un réservoir à eau (eau de robinet + 0,3 g/l NaCl) à la température de 80°C pendant un mois. Pendant la période de vieillissement proprement-dite, le câble est immergé de nouveau dans un réservoir dans les mêmes conditions mais à 30°C pendant 3000 heures, sous une tension $2,5 U_0$ (U_0 étant la tension nominale de câble). Après cette période, la tension de claquage sera mesurée, ainsi que les caractéristiques des arborescences d'eau (après coloration au bleu de méthylène des découpes de l'isolation).

2.1.3. Le modèle à champ uniforme

Le modèle à champ uniforme est un modèle intermédiaire entre le câble miniaturisé et la 'vraie' éprouvette de laboratoire. Le polymère se présente sous forme de film, plaque ou de pièce moulée en forme d'assiette. Les électrodes sont planes et l'une au moins est constituée par l'eau. Pour se rapprocher le plus possible du câble, parfois le polymère est pressé entre 2 écrans "semi-conducteurs" qui servent d'électrodes.

Cette géométrie permet d'avoir un champ uniforme dans le polymère essayé (voir la figure 2.1).

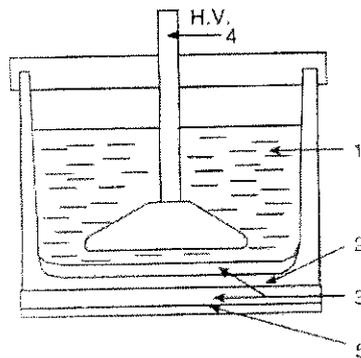


Fig. 2.1. Eprouvette à champ uniforme : (1) réservoir ; (2) partie active ; (3) couche "semi-conductrice" ; (4) électrode HT ; (5) électrode de masse [38]

Le test est réalisé, en général, en deux étapes :

- vieillissement du polymère en présence de l'eau (pour permettre aux arborescences de se former) et
- mesures de la tension de claquage des éprouvettes vieilles.

Cette méthode ne permet pas de contrôler la croissance des arborescences d'eau, les informations concernant les arborescences étant " disponibles " à la fin de l'expérience en effectuant des coupes de l'éprouvette qui seront colorées. Cette méthode permet de classer les matériaux en fonction de la tension de claquage.

2.1.4. Le modèle à champ divergent

Le modèle à champ divergent permet un contrôle rigoureux de l'endroit d'où l'arborescence d'eau va croître : le défaut est simulé par une électrode en forme d'aiguille (avec un rayon de courbure donné), le champ électrique sera ainsi amplifié au bout de la pointe. L'empreinte de l'aiguille peut être obtenue par enfouissement dans le polymère ou par moulage.

Ce modèle a été proposé par Nitta et développé par Ashcraft [21]. Il consiste à réaliser au fond d'un récipient en forme d'assiette, des empreintes d'une pointe dont l'extrémité a un faible rayon de courbure (environ 5 μm) (figure 2.2).

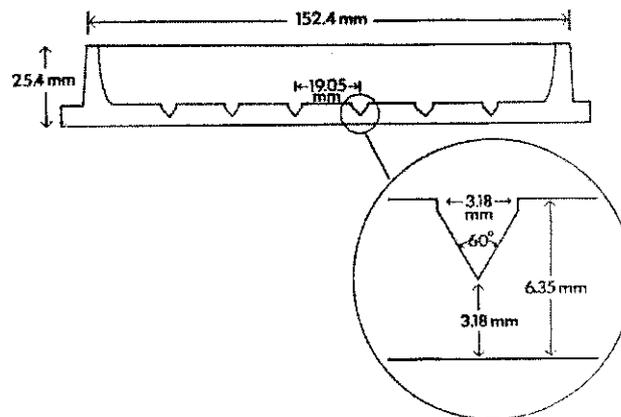


Fig. 2.2. Epreuve à champ divergent [21]

Les assiettes sont emplies d'eau et une tension alternative est appliquée au matériau au moyen de deux électrodes, l'une en contact avec l'eau, l'autre directement au contact du fond extérieur de l'assiette. Les arborescences d'eau vont se développer aux extrémités des aiguilles. Pour mesurer les longueurs, les éprouvettes sont découpées au niveau des empreintes d'aiguille, les sections colorées rendant possible les mesures des longueurs.

Le critère de résistance est lié à la longueur des arborescences.

Le modèle d'Ashcraft ou modèle de l'aiguille d'eau, a été modifié par Filippini au début des années 80. Le nouveau modèle, dit du LEMD-CNRS [22], comporte une seule

aiguille et permet le développement d'une arborescence d'eau individuelle qui peut être observée et mesurée sans découper l'éprouvette. L'épaisseur réduite de celle-ci rend, en effet, possible le contrôle du rayon de courbure de l'extrémité de l'aiguille d'eau et le suivi de la croissance de l'arborescence pendant l'expérience. Chaque cinétique de croissance est donc obtenue avec une même arborescence alors qu'avec l'ancienne méthode chaque point de la courbe correspondait à une arborescence différente. Un autre avantage du nouveau modèle vient du fait qu'on connaît avec précision l'instant auquel l'arborescence d'eau prend naissance et donc la longueur est bien corrélée avec le temps mesuré ; les autres modèles ne permettent pas de connaître l'instant auquel l'arborescence est apparue.

Comme nous avons utilisé ce modèle pour notre étude, plus des détails seront données dans le chapitre III.

Le critère de résistance consiste en la comparaison des cinétiques de croissance des arborescences d'eau.

En étudiant de manière plus approfondie le claquage qui peut avoir lieu en présence des arborescences d'eau, d'autres paramètres qui peuvent caractériser la résistance aux arborescences d'eau ont été mis en évidence. Dans le paragraphe qui suit nous présenterons donc une nouvelle méthode de caractérisation complémentaire de la méthode décrite ci-dessus, basée sur l'opacité de l'arborescence.

2.2. Caractérisation du matériau par l'opacité des arborescences

2.2.1. Rappel sur le claquage dû aux arborescences d'eau

Nous avons présenté dans le chapitre précédent le danger de claquage que les arborescences d'eau font courir à l'isolation du câble. Parmi les mécanismes proposés pour expliquer l'effet des arborescences d'eau, le plus probable semble être fondé sur une amplification locale du champ électrique dans le matériau, au niveau d'un défaut du matériau, par une arborescence d'eau située en son voisinage. Cette amplification peut être assez grande pour déclencher une arborescence électrique et conduire au claquage.

Sous tension alternative, la distribution du champ électrique est corrélée avec la permittivité de l'arborescence et sa conductivité ; nous savons que la longueur de

l'arborescence influe aussi sur le champ. Le risque de claquage se trouve donc lié à la permittivité et à la conductivité de l'arborescence, mais à la longueur de celle-ci.

La longueur d'une arborescence est caractérisée par la longueur de la zone opaque qui se forme à partir de l'aiguille dans le modèle de laboratoire à champ divergent. Cette hypothèse a été validée par des mesures par microscopie infrarouge : la zone où on trouvait l'eau correspondait bien à la zone plus opaque (déterminée par visualisation dans le visible) [39].

La permittivité de l'arborescence est liée à la quantité d'eau et comme la permittivité de l'arborescence n'est pas mesurable directement on a cherché, pour la caractérisation des matériaux, un paramètre qui pourrait indirectement remplacer la permittivité, autrement dit, un paramètre qui caractérisait l'eau présente dans l'arborescence. Ceci a conduit les chercheurs à trouver un moyen de caractérisation de "l'opacité" des arborescences, en supposant que l'eau et l'opacité étaient étroitement liées.

La conductivité de l'arborescence est liée à l'existence des charges d'espaces dans l'arborescence, celles-ci se trouvent probablement dans la zone de frontière entre les microcavités et le polymère. Dans ce qui suit, nous négligerons la conductivité et donc nous faisons l'hypothèse que la modification de la tension de claquage en présence de l'arborescence est due seulement à l'augmentation de la permittivité dans la zone avec arborescence.

2.2.2. L'opacité des arborescences d'eau

❖ Historique

On parle de l'opacité des arborescences d'eau depuis l'apparition du modèle de laboratoire LEMD-CNRS [22] qui nous permet d'observer les arborescences d'eau sans les colorer. Rappelons que jusqu'alors les arborescences d'eau étaient rendues visibles par coloration au bleu de méthylène. En fait, dans ce type d'éprouvette l'empreinte d'aiguille favorise la croissance de l'arborescence dans un endroit précis et donc on a pu caractériser l'arborescence par sa longueur, définie comme la longueur de la zone opaque qui s'est développée à partir de l'aiguille. Par la suite, on a utilisé le mot "opacité" pour désigner le caractère plus ou moins foncé de l'arborescence par rapport à la zone située autour d'elle quand on l'examine au moyen d'un microscope optique.

Plusieurs études ont montré que l'aspect de l'arborescence et son "opacité" dépendaient de plusieurs paramètres. On peut citer la nature du matériau [40], la nature et la concentration des ions en solution [41] ou la température à laquelle les arborescences d'eau ont été produites [42].

Mais qu'est-ce qui rendait l'arborescence visible, pourquoi était-elle plus ou moins opaque ? La réponse la plus simple a été que "l'opacité" pouvait caractériser la quantité d'eau ayant pénétré le matériau dans la zone d'arborescence. La permittivité de l'arborescence étant liée à sa teneur en eau (comme nous l'avons présenté dans le chapitre I) on avait admis que "l'opacité" pouvait refléter la permittivité et pouvait donc être un élément de caractérisation du niveau de dégradation du matériau à cause de l'arborescence, autrement dit "l'opacité" pourrait être utilisée comme critère de résistance du matériau au claquage : de manière un peu simpliste on supposait que plus l'opacité est grande, plus il y a d'eau dans l'arborescence donc plus la permittivité est grande et plus le danger de claquage est augmenté.

Une première corrélation entre le claquage et l'opacité des arborescences a été faite par Filippini, Poggi et Viard [28] : plus les arborescences étaient "opaques" moindre était la rigidité du polymère. Puis, en 1997, fut introduit le coefficient d'opacité de l'arborescence [43] comme paramètre pouvant caractériser la résistance des matériaux (plus l'arborescence est opaque, moins résistant est le matériau), une présentation plus détaillée étant donnée en [38]. Le coefficient d'opacité était lié qualitativement à la teneur en eau de l'arborescence et il était déterminé à partir d'analyse d'images des arborescences acquises pendant leur croissance.

❖ Discussion. Problème posé

Dans la mesure où on admet le mécanisme selon lequel le claquage est amorcé par l'amplification du champ local dans le matériau consécutif à la formation d'une arborescence d'eau [35], la permittivité de l'arborescence est bien un facteur pertinent de caractérisation de l'endommagement du matériau. Si l'opacité de l'arborescence est bien due à la présence de l'eau, dans la caractérisation du matériau on pourrait remplacer le paramètre "permittivité" par "opacité" dans la mesure où la permittivité plus grande de l'arborescence par rapport au polymère est due à la teneur en eau [50].

La relation permittivité / teneur en eau / opacité est très complexe, faisant intervenir un certain nombre des paramètres. Tout d'abord on va regarder la liaison *permittivité* \leftrightarrow *teneur en eau*. On envisage deux facteurs qui pourront jouer un rôle dans la permittivité de

l'arborescence : l'eau (molécule polaire) et l'oxydation du matériau (qui peut produire localement des groupements polaires). Sur la présence de l'eau dans l'arborescence il n'y a plus de doute : ceci a été démontré par des mesures directes [6] ou indirectes par spectroscopie infrarouge [39]. Le niveau de l'oxydation du matériau dans les modèles de laboratoire étant relativement faible [39], l'accroissement de la permittivité mesurée dans la zone de l'arborescence est bien dû à la présence d'eau et non à une modification chimique du matériau. Il est possible cependant, dans certains cas où l'oxydation est importante, que l'effet oxydation s'ajoute à celui de l'eau. Ainsi, Moreau [44] a mesuré la permittivité d'une zone dans laquelle l'arborescence avait été séchée pendant plusieurs jours sous vide et même après la disparition totale de l'arborescence la permittivité était de 2,7 par rapport à 2,3 du polyéthylène. Ceci pouvait montrer que la zone de l'arborescence avait été modifiée chimiquement, mais nous ne sommes pas sûrs que l'eau de l'arborescence était totalement enlevée.

En ce qui concerne la liaison *opacité* \leftrightarrow *teneur en eau* le problème est plus délicat, car l'opacité fait intervenir la diffusion de la lumière à travers la zone avec arborescence. Nous savons avec précision que l'arborescence d'eau est constituée des microcavités remplies de solution, dont le diamètre est comparable à la longueur d'onde de la lumière visible. C'est la diffusion de la lumière visible au niveau de ces microcavités qui rend visible l'arborescence. Mais, à part la taille de microcavités, d'autres facteurs peuvent intervenir, comme par exemple : la présence de l'eau et/ou les ions, la structure du polymère, etc. Plusieurs questions, dont nous ne connaissons pas encore les réponses, peuvent se poser :

- Est-ce que l'eau peut se trouver dans le polymère sous une telle forme que la lumière n'est pas diffusée ?
- Est-ce que la présence seule des ions dans l'arborescence peut intervenir dans l'opacité de l'arborescence ou est-ce seulement l'eau qui rend l'arborescence visible ? L'ensemble eau + ions joue-t-il un rôle ?
- Les nouveaux matériaux utilisés comme isolation pour les câbles présentent des additifs incorporés pour améliorer le comportement du matériau vis-à-vis de l'eau. Ces additifs, modifiant les interactions entre le polymère et l'eau, interviennent-ils dans l'opacité de l'arborescence ?

Pour voir si la corrélation permittivité / teneur en eau / opacité était justifiée, il fallait répondre à ces questions. Nous avons essayé, en utilisant des modèles de laboratoire appropriés qui permettent de développer des arborescences d'eau individuelles, de répondre à certaines des questions posées. Nous avons choisi de visualiser les arborescences d'eau pendant leur croissance ou décroissance (hors tension) avec l'Arborimètre, qui nous permet en même temps d'acquérir des images numériques des arborescences et de faire de traitements afin de pouvoir caractériser plus finement l'opacité. Pour détecter la présence de l'eau et des ions dans l'arborescence nous avons utilisé la micro spectroscopie infrarouge ; pour mieux définir cette opacité, nous avons analysé des éprouvettes avec des arborescences dans lesquelles les arborescences avaient régressé (sous ou hors tension). Aussi, nous avons regardé l'influence de quelques paramètres sur l'opacité (tels que la nature ou la concentration de la solution, la fréquence de la tension appliquée, etc). Les méthodes expérimentales utilisées seront présentées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<u>3.1. Epruvettes pour produire les arborescences d'eau</u>	47
3.1.1. Modèle de laboratoire.....	47
3.1.2. Matériaux utilisés pour réaliser les éprouvettes.....	48
3.1.3. Fabrication des éprouvettes.....	48
<u>3.2. Méthodes de développement accéléré des arborescences d'eau</u>	50
3.2.1. Développement accéléré à 7 kV et 1500 Hz.....	50
3.2.2. Développement accéléré à 5 kV et 12 kHz.....	51
<u>3.3. Caractérisation des arborescences d'eau par leur longueur</u>	51
<u>3.4. Caractérisation des arborescences d'eau par leur opacité</u>	54
3.4.1. Notion d'opacité des arborescences d'eau.....	54
3.4.2. Méthodes de caractérisation de l'opacité des arborescences.....	56
<u>3.5. Spectroscopie infrarouge</u>	58
3.5.1. Généralités.....	58
3.5.2. Appareillage.....	59
3.5.3. Echantillonnage.....	59

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Afin de pouvoir mieux comprendre certains mécanismes physiques et chimiques, le modèle de laboratoire que nous avons retenu pour cette étude est celui de l'aiguille d'eau (LEMD-CNRS) car il permet d'obtenir des informations précises sur une arborescence individuelle et de suivre l'évolution de cette même arborescence sous champ électrique ou en l'absence de champ électrique. Pour caractériser les arborescences d'eau, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées (microscopie optique, analyse d'image, micro spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier) et des procédures de mesure ont dû être mises au point.

3.1. Eprouvettes pour produire les arborescences d'eau

3.1.1 - Modèle de laboratoire

Le modèle de laboratoire à aiguille d'eau, dit modèle LEMD – CNRS, permet d'accélérer la croissance d'une arborescence individuelle (par un renforcement local du champ électrique au bout de la pointe) et en même temps, d'observer et de mesurer l'arborescence sans découper l'éprouvette.

Une éprouvette pointe d'eau - plan (voir figure 3.1.) est constituée de deux parties qui jouent chacune un rôle distinct : la partie 1 est constituée par un réservoir contenant la solution aqueuse tandis que la partie 2, où se trouve la pointe d'eau, est formée par une empreinte d'aiguille d'un diamètre de 1 mm dont le rayon de courbure est de 10 μm . La distance entre la pointe et le plan est de 2,5 mm. La tension électrique est appliquée par l'intermédiaire d'une électrode de platine entre la pointe de l'aiguille d'eau et une électrode métallique placée au contact de la face plane opposée.

Remarque

Une étude approfondie sur l'influence de l'électrode métallique en contact avec l'électrolyte sur le développement des arborescences a été présenté en [46]. Ainsi, les auteurs ont remarqué que l'interaction métal/eau est moindre dans le cas de l'électrode en platine que dans le cas du fer ou aluminium.

Pour notre étude nous avons choisi ce type d'éprouvette parce qu'il permet d'observer visuellement la croissance de l'arborescence sous champ électrique et donc de déterminer à tout moment et sur une même éprouvette certains paramètres physiques comme la longueur, la forme, l'opacité, etc.

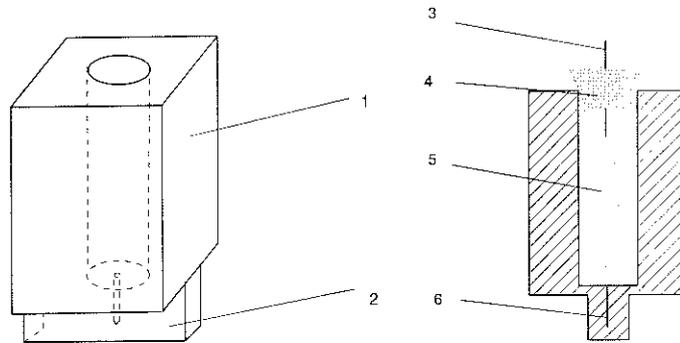


Fig. 3.1. Epreuve point – plan

1 – réservoir ; 2 – partie active ; 3 – électrode en platine ; 4 – bouchon en caoutchouc ; 5 – électrolyte ; 6 – pointe d'eau

3.1.2 – Matériaux utilisés pour réaliser les éprouvettes

Nous avons choisi de réaliser l'étude sur du polyéthylène de basse densité (PEBD), matériau faiblement cristallin qui permet une bonne visualisation de l'arborescence pendant sa croissance. Au cours de cette étude nous avons utilisé trois PEBD fournis par la Société BOREALIS. Parmi ces trois matériaux l'un est dépourvu de tout additif, PE1, les deux autres PE1S et PE5S contiennent des stabilisants (A et B respectivement) [59].

3.1.3 – Fabrication des éprouvettes

Les éprouvettes sont réalisées par injection dans un appareil mis au point au LEMD-CNRS de Grenoble. Un moule spécialement conçu, muni d'une aiguille métallique avec caractéristiques bien contrôlées, permet la réalisation de l'éprouvette. Les conditions de moulage choisies sont les suivantes :

- ❖ température du four égale à 180 °C ;
- ❖ température du moule pendant l'opération : 17 à 20 °C ;
- ❖ temps de maintien de la pression du PEBD dans le moule : 15 secondes ;
- ❖ temps total pendant lequel l'éprouvette reste dans le moule : 30 secondes.

Les éprouvettes obtenues par injection sont ensuite analysées par microscopie afin d'éliminer celles qui présentent des défauts (écart du rayon de courbure par rapport à la valeur souhaitée $10 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$, bulles d'air, imperfections de l'empreinte de la pointe, lignes de moulage etc.). Suite à cette analyse minutieuse, les éprouvettes répondant à nos exigences sont dégazées sous vide pendant 12 heures à la température ambiante. Afin de minimiser les contraintes mécaniques résiduelles les éprouvettes subissent ensuite un traitement thermique ou recuit sous atmosphère inerte (N_2) selon le cycle de température décrit ci-dessous (figure 3.2).

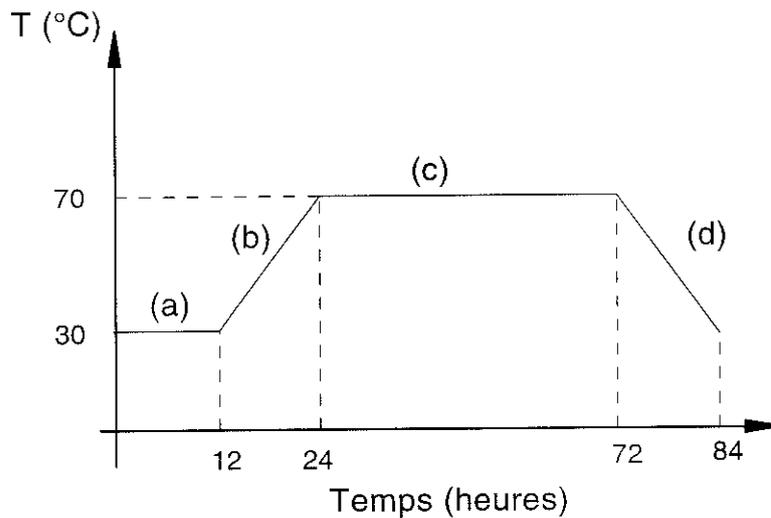


Fig. 3.2. Traitement des éprouvettes

- (a) dégazage sous vide ($T=30^\circ\text{C}$; durée de 12 h)
- (b) croissance de la température de 30°C à 70°C (durée de 12 h)
- (c) température constante (durée de 48 h)
- (d) décroissance de la température de 70°C à 30°C (durée de 12 h)
- (b) à (d) étuve sous azote (pression 1 bar)

A la suite de cette opération, les éprouvettes sont de nouveau observées sous microscope optique pour éliminer celles qui comporteraient encore des défauts.

L'ensemble de ces étapes est nécessaire pour assurer la bonne reproductibilité des résultats.

3.2. Méthodes de développement accéléré des arborescences d'eau

Afin d'accélérer le développement des arborescences d'eau en laboratoire, les éprouvettes sont soumises à des tensions alternatives et des fréquences plus élevées que celles utilisées dans les câbles électriques en fonctionnement [60]. Le réservoir de l'éprouvette est rempli avec une solution aqueuse, dont la concentration en sel est connue. Les études faites en fonction de la fréquence ont montré que l'application d'une fréquence trop élevée (supérieure à 20 voir 35 kHz suivant la tension) engendre l'apparition d'arborescences électriques, ce qui enlève tout intérêt à ces conditions d'accélération. D'autre part, plus la fréquence est élevée, plus les conditions s'éloignent de celles du fonctionnement des câbles (50 Hz).

Dans le cadre de cette étude nous avons choisi deux fréquences d'accélération: 1500 Hz et 12000 Hz. La tension à 1500 Hz est de 7 kV. A 12000 Hz elle a été abaissée à 5 kV pour limiter le risque d'arborescences électriques.

Les montages utilisés vont être décrits dans les paragraphes suivants.

3.2.1. Développement accéléré à 7 kV et 1500 Hz

Le montage utilisé pour générer et appliquer la haute tension aux éprouvettes est présenté dans la figure 3.3 et il se compose comme suit: d'un générateur de fréquence (1), d'un amplificateur (2), d'un transformateur élévateur de tension 24 V / 7000 V (4) (une résistance de 5 Ω est mise en série au primaire); la tension arrive sur le porte-échantillon (5) où sont disposés les échantillons à tester. Pour chaque essai, on utilise entre 10 et 14 éprouvettes identiques, ce qui permet de faire une étude statistique.

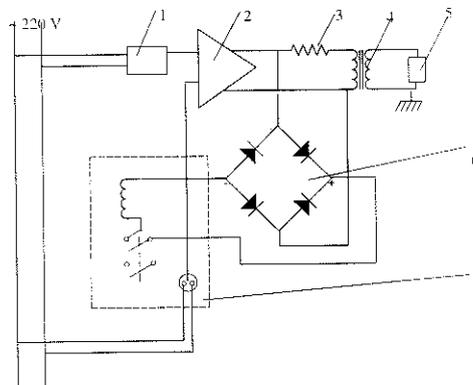


Fig 3.3. Montage utilisé pour le développement des arborescences à 1500 Hz (1 – générateur de tension et fréquence ; 2 – amplificateur ; 3 – résistance ; 4 – transformateur élévateur ; 5 – port échantillon ; 6 – pont de diodes ; 7 – disjoncteur)

3.2.2. Développement accéléré à 5 kV et 12 kHz

Pour un développement plus rapide des arborescences d'eau, la fréquence de la tension appliquée ($U = 5 \text{ kV}$) sur les échantillons a été obtenue à l'aide d'un oscillateur de puissance en haute fréquence LC permettant de travailler dans la gamme de fréquence de 10 à 14 kHz.

3.3. Caractérisation des arborescences d'eau par leur longueur

Il y a plusieurs façons de caractériser le développement des arborescences d'eau en fonction du temps. Nous avons choisi de caractériser les arborescences, qui se présentent, en général, comme une zone plus opaque que le reste de l'éprouvette, par leur longueur (notée L) définie suivant l'axe de l'aiguille d'eau (qui est l'axe principal de propagation) à partir d'un point de référence - le bout de l'aiguille d'eau ; la longueur caractérise donc l'arborescence dans une seule direction (voir figure 3.4).

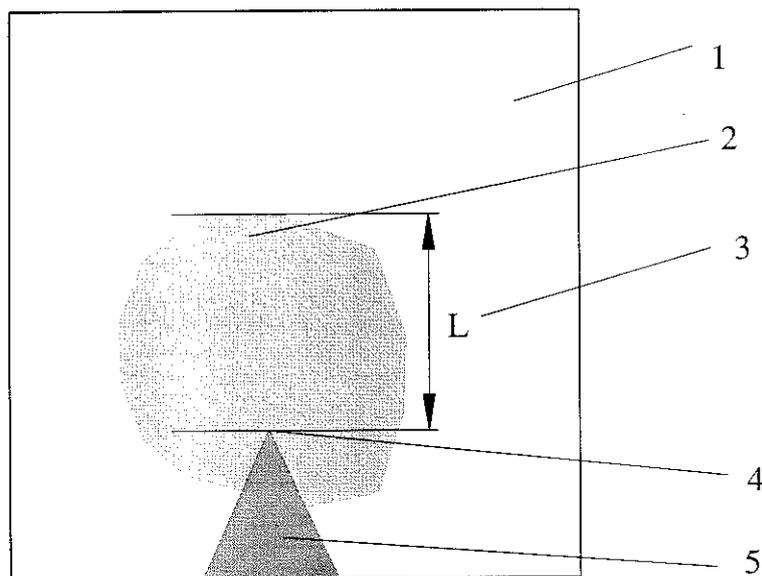


Fig. 3.4. Définition de la longueur d'une arborescence d'eau

1 - polyéthylène ; 2 - arborescence d'eau ; 3 - longueur de l'arborescence ; 4 - point de référence ; 5 - aiguille d'eau.

La mesure de la longueur peut se faire de deux manières : manuelle ou automatique. Dans le premier cas, la mesure est fondée sur le contraste visible à l'œil entre la zone définie par l'arborescence et le polymère (dans notre cas, le polyéthylène) ; la distance entre le point

de référence et la limite entre les deux zones représente la longueur mesurée de l'arborescence. Le montage optique utilisé est présenté sur la figure 3.5. Ce type de mesure, effectué par un opérateur, devient délicat en présence de grandes arborescences, car leur développement sur l'aiguille rend difficile le repérage de la pointe.

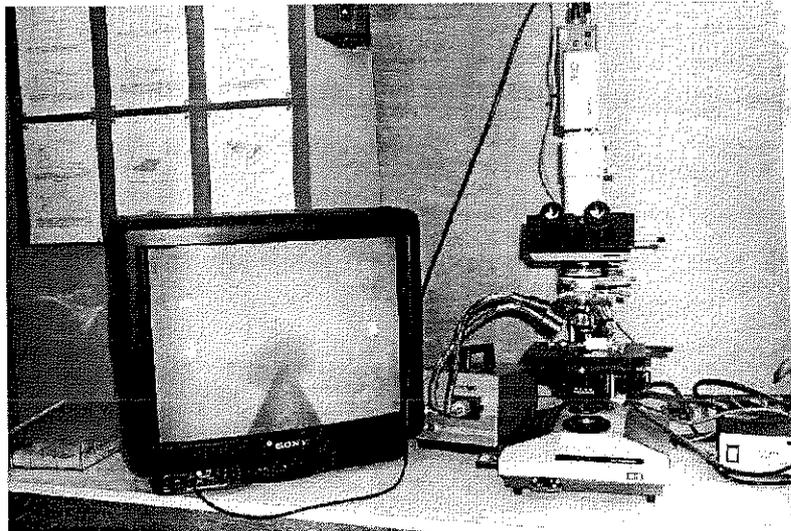


Fig. 3.5. Montage optique utilisé pour mesurer la longueur de l'arborescence

Un système plus performant (l'Arborimètre) a été développé au LEMD de Grenoble [45]. L'Arborimètre (figure 3.6.) est un système automatique qui est composé principalement de 3 unités : A - système optique et mécanique ; B - source de tension et C - moniteur de contrôle.

Le système optique (noté A sur la figure 3.6) est composé d'une source de lumière rouge (a), un microscope (b) et une caméra vidéo CCD (c). La source de tension (B) est constituée d'un générateur de signal de basse fréquence, un amplificateur de puissance et un transformateur haute-tension ; à l'aide d'un câble haute-tension, les éprouvettes sont soumises à une tension de 7 kV et une fréquence de 1500 Hz. Le déplacement du porte-échantillon est assuré par deux tables à déplacement micrométrique munies de moteurs pas à pas, commandées par un ordinateur. La troisième partie de l'Arborimètre concerne le contrôle (C). Le signal vidéo obtenu à la sortie de la caméra vidéo est mémorisé par une interface vidéo et envoyé vers le micro-ordinateur; pour faciliter la visualisation de la zone de l'arborescence, on dispose en parallèle un moniteur.

Ce système permet le suivi continu de la croissance des arborescences d'eau sous tension. La mesure de la longueur se fait en analysant les images périodiquement acquises;

avant la mise sous tension des images de référence seront prises sur tous les échantillons. Pendant le développement des arborescences, la différence entre l'image de référence et l'image actuelle permet de déterminer la longueur de l'arborescence d'eau et, en fin d'expérience, l'appareil donne les variations de la longueur en fonction du temps : un exemple de cette variation est donné par la figure 3.7.

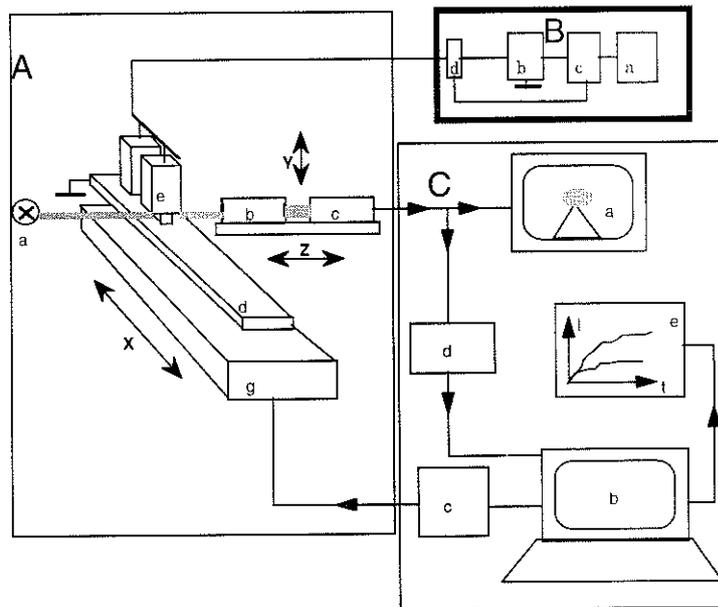


Fig. 3.6. Schéma général de l'arborimètre : A - partie optique et mécanique ; B - source de tension ; C - partie de contrôle.

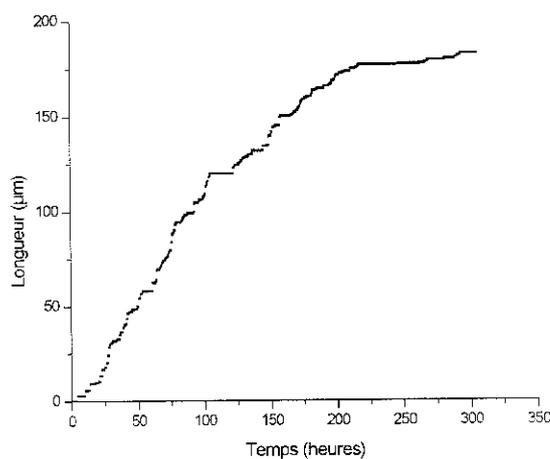


Fig. 3.7. Variation de la longueur de l'arborescence dans le temps, donnée par l'Arborimètre

3.4. Caractérisation des arborescences d'eau par leur opacité

3.4.1. Notion d'opacité des arborescences d'eau

Comme nous venons de le voir, une arborescence d'eau, observée au microscope sur nos éprouvettes de laboratoire, se présente, en général, comme une zone plus opaque que le reste de l'éprouvette. La visualisation de l'arborescence d'eau par microscopie optique est, en effet, possible suite à la diffusion de la lumière visible au niveau des microcavités qui constituent l'arborescence. Nous utiliserons le terme d'opacité pour désigner le caractère plus ou moins foncé de l'arborescence par rapport au polymère qui l'entoure.

Plusieurs façons de quantifier l'opacité ont été envisagées. Comme nous l'avons vu au chapitre II, l'opacité des arborescences a été proposée comme un moyen de comparer la résistance des matériaux aux arborescences d'eau et un "coefficient d'opacité" k_o a été défini pour quantifier cette opacité [43].

Considérons un faisceau lumineux perpendiculaire au plan médiateur (OY) de l'éprouvette qui passe par l'axe de la pointe (figure 3.8 a). Appelons $I_0(y)$ l'intensité lumineuse qui traverse l'éprouvette en l'absence d'arborescence en un point M d'abscisse y de l'axe OY de la pointe, et $I(y)$ l'intensité lumineuse au même endroit en présence d'arborescence. Ce coefficient d'opacité $k(y)$ est défini par :

$$k(y) = \frac{I_0(y) - I(y)}{I_0(y)} \quad (3.1)$$

Comme on le voit sur la figure 3.8 b), l'intensité $I(y)$ dépend beaucoup de y et, par convention, pour la comparaison des matériaux [43] on a défini un coefficient d'opacité k_o correspondant au point $M(y_0)$ où l'intensité lumineuse transmise $I(y)$ est la plus faible (I_{min}) ; I_0 est l'intensité lumineuse transmise en l'absence de l'arborescence :

$$k_o = \frac{I_0 - I_{min}}{I_0} \quad (3.2)$$

k_o est donc la valeur maximale du coefficient d'opacité, valeur de référence relativement commode à définir.

Dans notre étude nous désignerons par k le coefficient d'opacité défini par (3.1) et par k_o le coefficient d'opacité "maximal" (défini par (3.2)) utilisé pour la caractérisation des matériaux.

L'avantage de l'utilisation de ce coefficient est que l'influence de la nature du matériau est écartée par la soustraction des intensités. Notons que l'intensité transmise dépend de l'épaisseur x de l'arborescence traversée par le faisceau lumineux, donc de la taille de l'arborescence.

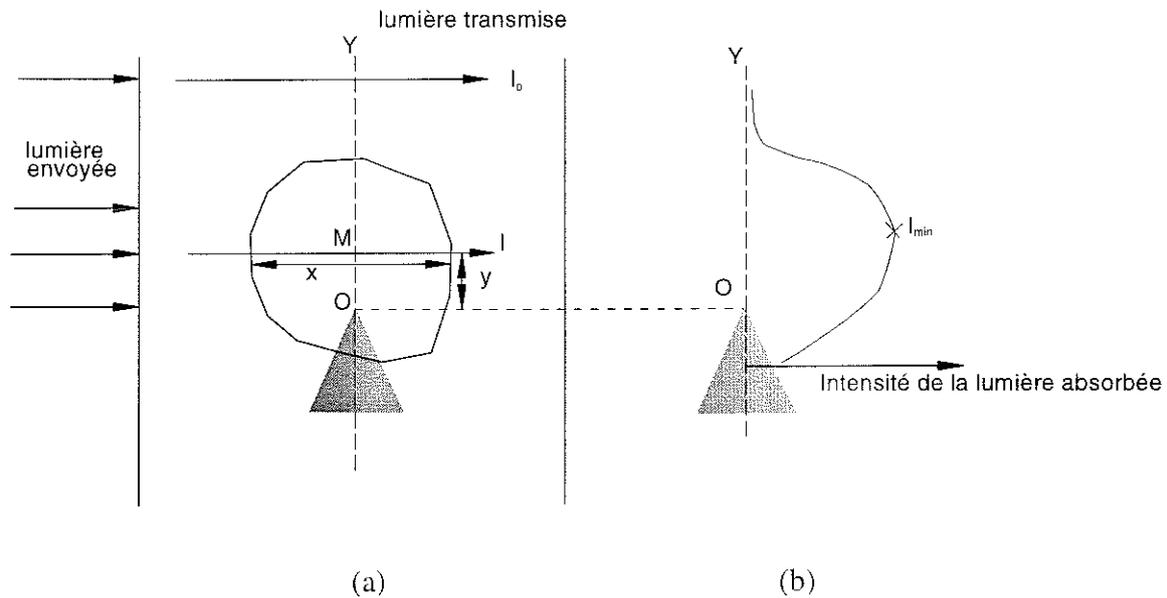


Fig. 3.8. Correspondance *arborescence* ↔ *opacité*

- (a) I_0 – lumière transmise à l'extérieur de l'arborescence ; I – lumière transmise à travers l'arborescence à la distance y de l'aiguille ; x – distance parcourue à l'intérieur de l'arborescence ;
- (b) Variation de l'intensité lumineuse absorbée par l'arborescence au long de l'axe OY ;
 I_{min} – intensité maximale absorbée (donc, intensité minimale transmise)

Nous allons présenter maintenant les deux méthodes que nous avons utilisées pour l'analyse de l'opacité : l'une met en œuvre l'Arborimètre, l'autre met en œuvre une carte d'analyse d'image "statique", méthode que nous avons appelé méthode Photo-Densitométrique.

3.4.2. Méthodes de caractérisation de l'opacité des arborescences

❖ La méthode de l'Arborimètre

L'Arborimètre permet de caractériser l'opacité des arborescences pendant leur croissance. Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe 3.3, le système optique dont l'Arborimètre est muni permet d'acquérir des images numériques de l'arborescence périodiquement. Les pixels qui forment l'image contiennent des informations proportionnelles à l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon; à l'aide d'un logiciel de traitement d'image, nous pouvons calculer l'intensité lumineuse transmise, notée I_{dif} (pour chaque pixel de l'image). L'intensité lumineuse transmise prend des valeurs entre 0 et 255, 0 correspondant à la lumière transmise minimale (lumière absorbée maximale) et 255 à une lumière transmise maximale (lumière absorbée minimale).

Remarque

L'image numérique, obtenue avec la carte d'acquisition de l'Arborimètre, est divisée en surfaces élémentaires appelées pixels. Les dimensions d'un pixel sont $22\mu\text{m} \times 6,94\mu\text{m}$, une image contenant 11880 pixels.

Avec ces valeurs, nous pouvons analyser la répartition de l'intensité lumineuse transmise en fonction de la longueur de l'arborescence (voir figure 3.9) ou en fonction du temps. Pour un temps donné, on retrouve le coefficient d'opacité maximale décrit ci-dessus :

$$k_a = \frac{I_0 - (I_{dif})_{\min}}{I_0} \quad (3.3)$$

où I_0 représente l'intensité lumineuse à l'extérieur de l'arborescence et $(I_{dif})_{\min}$ – l'intensité lumineuse transmise par l'arborescence, à l'endroit où elle est minimale.

En utilisant l'arborimètre nous pouvons nous limiter, pour l'étude de l'opacité, à la variation de I_{dif} , car l'arborimètre est muni d'un système d'asservissement de la lumière envoyée vers l'éprouvette et donc, I_0 est presque constante pour toutes les éprouvettes. Pour faciliter la lecture des graphiques, nous travaillerons par la suite avec l'intensité lumineuse absorbée, sachant que plus sa valeur est réduite, plus l'arborescence est claire ou transparente. Dans ce cas, le coefficient d'opacité devient :

$$k(y) = \frac{I_{abs}(y)}{I_0(y)} \quad (3.4)$$

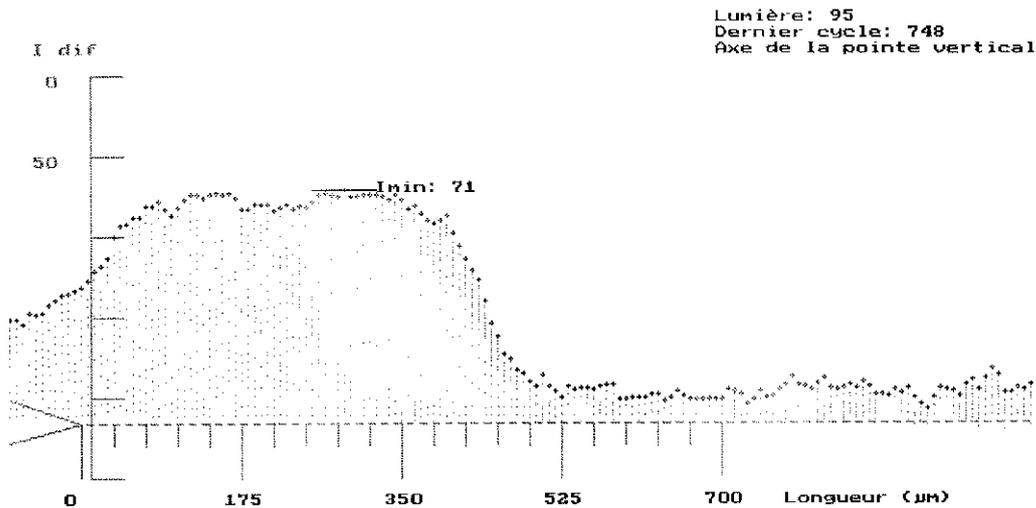


Fig. 3.9. Intensité lumineuse transmise en fonction de longueur, pour l'axe central de la pointe. Le zéro de l'échelle correspond à la valeur minimale de la lumière transmise

❖ La méthode Photo-Densitométrique (Carte MAPP)

La méthode photo-densitométrique permet de caractériser une image unique d'une arborescence. En opposition à l'Arborimètre qui permet d'analyser les images suivant leur évolution dans le temps, par cette méthode nous analysons l'image statique d'une éprouvette qui contient l'arborescence à étudier, l'arborescence ayant été produite indépendamment du système d'analyse.

Un système optique permet l'acquisition d'une image numérique de l'arborescence, divisée en un certain nombre de pixels qui contiennent des valeurs proportionnelles à l'intensité lumineuse qui traverse l'éprouvette. Si la valeur de référence $I_0(y)$ ne peut pas être prise avant l'apparition de l'arborescence, on choisit l'intensité transmise à l'abscisse y considérée, mais en dehors de l'arborescence. Si nous prenons la valeur minimale de l'intensité lumineuse sur l'axe central de l'aiguille ou sur un axe perpendiculaire à l'axe centrale, nous pouvons calculer le coefficient d'opacité maximale avec la formule (3.2).

Remarque

L'image numérique, obtenue avec la carte d'acquisition MAPP, est divisée en surfaces élémentaires appelées pixels. Les dimensions d'un pixel sont $1,88\mu\text{m} \times 2,63\mu\text{m}$, une image contenant 131072 pixels.

3.5. Spectroscopie infrarouge

Nous avons caractérisé les arborescences d'eau par leur longueur et leur coefficient d'opacité. Mais que représente l'opacité d'une arborescence? Est-elle uniquement liée à la présence d'eau ? Est-il possible de corrélérer concentration en eau et valeur d'opacité ? Quel est la distribution en eau et en ions dans une arborescence d'eau ? Pour tenter de répondre à ces questions, il est nécessaire d'analyser du point de vue chimique l'arborescence. Ainsi la microscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) nous a permis d'analyser de façon qualitative et quantitative les composés présents dans les arborescences.

3.5.1. Généralités

La spectroscopie InfraRouge est basée sur l'étude des interactions entre la matière et le rayonnement infrarouge, ce dernier étant compris entre 1 et 1000 μm . L'absorption dans cette région spectrale correspond à des transitions dans le domaine des énergies de vibrations moléculaires.

Une représentation imagée des molécules covalentes peut être fournie par un modèle physique simple : une molécule est un assemblage de sphères (les atomes) qui sont reliés par des ressorts de forces variables (les covalences) (voir la figure 3.10). L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer cet assemblage en modifiant les distances inter atomiques ou les angles normaux de liaisons Θ .

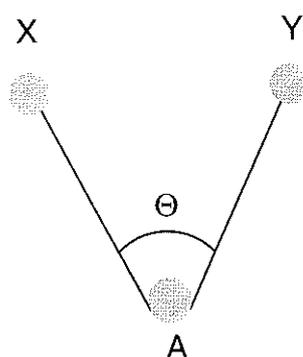


Fig. 3.10. Représentation schématique d'un groupement triatomique covalent A, X, Y

L'enregistrement de l'énergie absorbée ou transmise en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde constitue le spectre d'absorption du composé dans la région spectrale étudiée. Normalement, un spectre devrait se présenter comme une succession de raies fines.

En fait, il existe pour une même molécule, une succession d'états énergiquement proches les uns des autres, d'où l'obtention de *pics* ou de *bandes* d'absorption plus ou moins larges.

Les résultats quantitatifs des mesures d'absorption en spectroscopie InfraRouge sont exprimés, en ce qui concerne les solutions, par la loi expérimentale de Beer – Lambert. Cette loi est définie par l'équation (3.5.):

$$I = I_0 \cdot e^{-k l c} \quad (3.5)$$

ou I représente l'intensité de la radiation après absorption;

I_0 : intensité de la radiation incidente;

k : coefficient molaire d'absorption, caractéristique pour chaque molécule, pour une longueur d'onde donnée;

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant (l'épaisseur de l'échantillon);

c : concentration des molécules, pour une longueur d'onde donnée.

On peut définir deux grandeurs caractérisant l'intensité de l'absorption:

- la transmittance T : $T = \frac{I}{I_0} \quad [\%]$ (3.6)

- l'absorbance A (ou densité optique D_0): $A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{1}{T} = k l c \log_{10} e$ (3.7)

On note $\varepsilon = 0,434 \cdot k$ et on l'appelle coefficient d'absorbance ; la loi de Beer – Lambert s'écrit alors:

$$A = \varepsilon l c \quad (3.8)$$

3.5.2. Appareillage

Nous avons utilisé un microspectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier de type Nicolet 510 couplé à un microscope Spectra-Tech IR Plan, équipé d'un détecteur MCT refroidi avec de l'azote liquide. Ce spectromètre permet de travailler dans le domaine du moyen infrarouge, c'est-à-dire entre 2,5 et 25 μm , soit entre 4000 et 400 cm^{-1} .

3.5.3. Echantillonnage

La partie active de l'éprouvette (voir figure 3.11) qui contient l'arborescence d'eau ne peut être analysée dans sa globalité par cette technique. En effet le signal est trop atténué en

sortie d'échantillon en raison de son épaisseur (3 mm) pour permettre une caractérisation correcte. Pour remédier à cet inconvénient majeur, la partie active est découpée à l'aide d'un microtome en tranches de 80 μm d'épaisseur. La découpe est réalisée de façon à obtenir 40 μm de part et d'autre de la pointe d'eau. Cette découpe, qui contient l'arborescence, est analysée par pas de 50 μm au moyen d'une fenêtre de 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ à partir du bout de la pointe et ceci jusqu'au front de l'arborescence (voir figure 3.12). Le spectre final est obtenu en moyennant 200 spectres de façon à obtenir une résolution satisfaisante. Dans tous les cas, le spectre du polyéthylène vierge est soustrait du spectre final, ainsi les bandes d'absorption visualisées correspondent uniquement aux modifications dues au développement de l'arborescence d'eau dans l'échantillon.

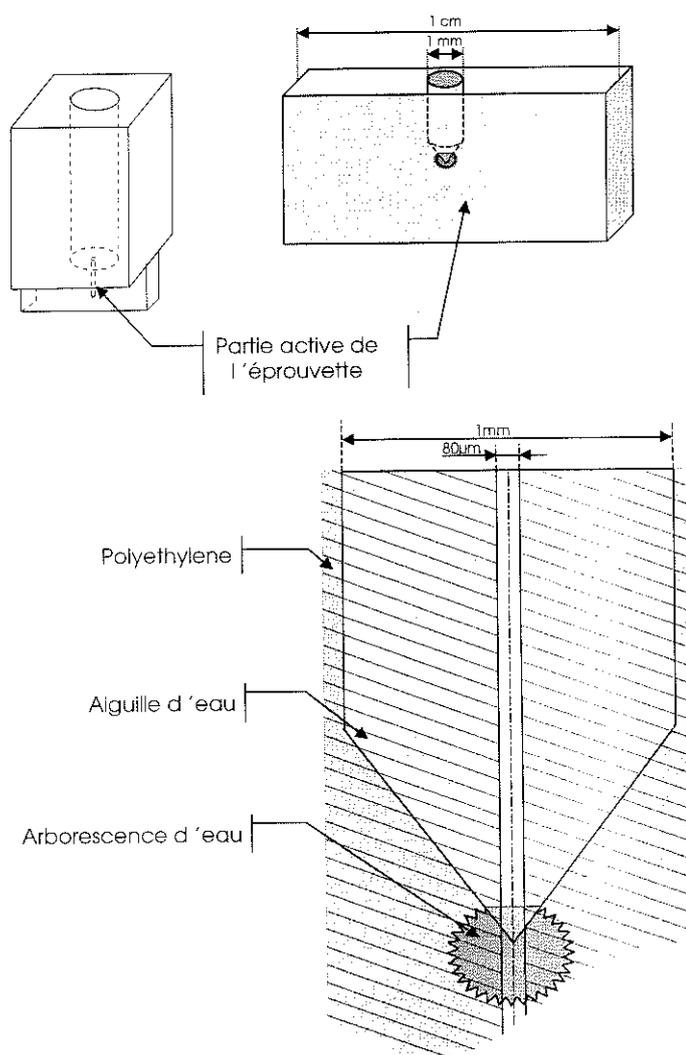


Fig. 3.11. Explicatif pour la découpe d'éprouvette en vue de l'analyse par IR

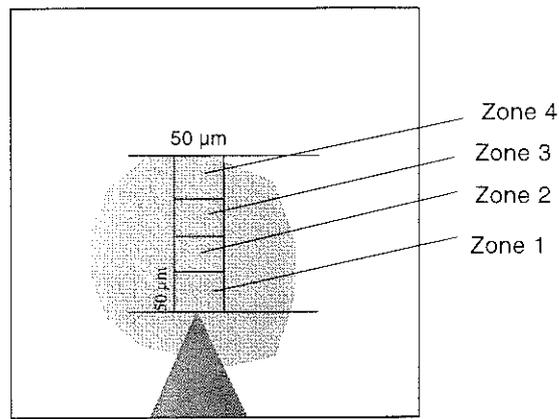


Fig. 3.12. Représentation schématique de l'analyse par spectroscopie IR d'une arborescence d'eau

L'analyse InfraRouge est basée sur l'étude des bandes correspondant aux vibrations de liaison O-H (3400 cm^{-1} et 1640 cm^{-1}), liaison S-O (1100 cm^{-1}), liaison N-O (1240 cm^{-1}) relatives aux composés tel que l'eau H_2O , les ions sulfates SO_4^{2-} et les ions nitrites NO_2^- respectivement.

Un spectre infrarouge est présenté dans la figure 3.13, obtenu pour une arborescence d'eau. Sur ce spectre sont indexés les pics correspondant à l'absorption de la liaison O-H (1640 cm^{-1}) et S-O (1100 cm^{-1}). La liaison OH est aussi détectée à 3400 cm^{-1} , mais l'absorption étant trop élevée pour une analyse quantitative nous avons choisi d'exploiter uniquement la bande à 1640 cm^{-1} .

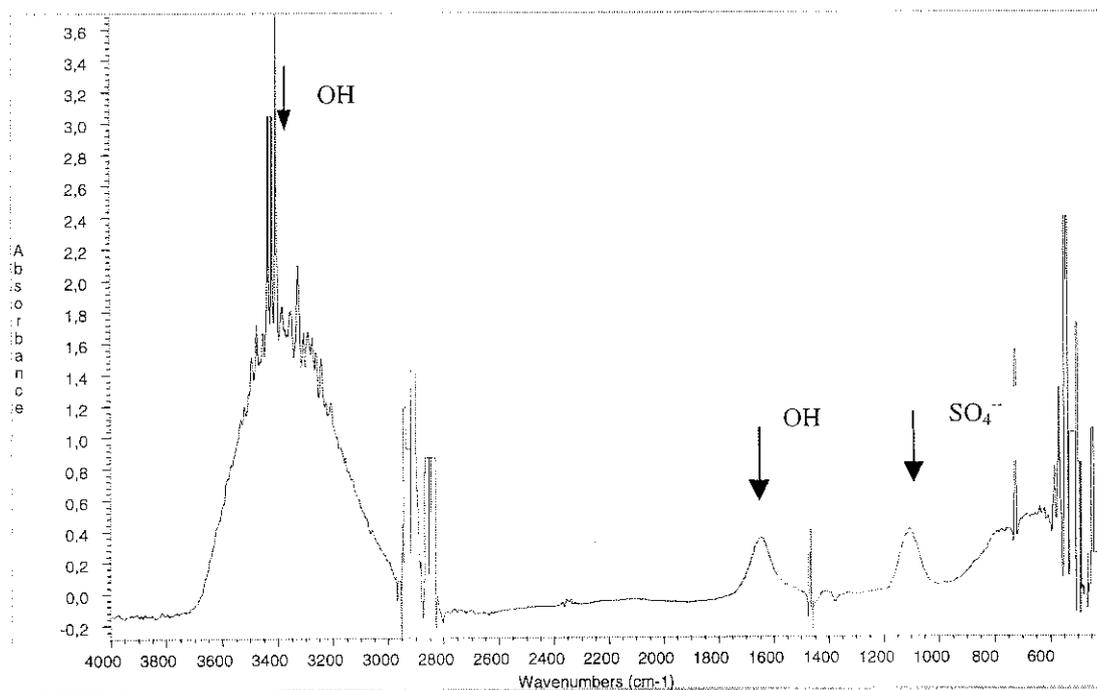


Fig. 3.13. Le spectre infrarouge pour une arborescence d'eau (1,5 kHz; 7 kV; 0,1M CuSO_4)

CHAPITRE IV

DEVELOPPEMENT ET OPACITE DES ARBORESCENCES D'EAU

<u>4.1. L'opacité des arborescences pendant leur croissance</u>	65
4.1.1. Variation de l'opacité à l'intérieur de l'arborescence.....	65
Variation dans l'espace.....	65
Variation dans le temps.....	67
4.1.2. L'influence des ions sur l'opacité.....	70
Travaux antérieurs.....	70
Etude en fonction de la nature de l'ion.....	70
A. La nature des sels.....	70
B. La concentration.....	73
C. La fréquence de la tension appliquée.....	74
<u>4.2. L'opacité des arborescences d'eau pendant leur régression</u>	77
4.2.1. Observations antérieures.....	77
« Disparition » des arborescences hors champ électrique.....	77
« Disparition » des arborescences sous champ électrique.....	77
4.2.2. Régression des arborescences en absence de champ électrique.....	78
4.2.3. Régression des arborescences sous champ électrique.....	79
Régression en utilisant une solution de chlorure de sodium.....	79
Régression en utilisant une solution de sulfate de cuivre.....	79

CHAPITRE IV

DEVELOPPEMENT ET OPACITE DES ARBORESCENCES D'EAU

Dans ce chapitre nous nous proposons de caractériser l'opacité des arborescences et de concevoir et réaliser des expériences permettant de faire varier l'opacité dans le but d'analyser l'arborescence à différents niveaux d'opacité et, par suite, d'examiner les corrélations possibles entre opacité et teneur en eau et/ou concentration en ions par mesures par spectroscopie IRTF.

4.1. L'opacité des arborescences pendant leur croissance

Les observations faites avec un microscope optique durant la croissance des arborescences d'eau montrent que l'opacité des arborescences change: au début elles apparaissent claires puis elles deviennent de plus en plus foncées.

Ces observations nous ont amené à analyser la variation de l'opacité à l'intérieur de l'arborescence, par l'intermédiaire de l'intensité lumineuse transmise ou absorbée, en examinant, en particulier, l'influence de la longueur de l'arborescence sur l'opacité, sachant que cette longueur est fonction entre autre de la nature et de la concentration de l'électrolyte mais aussi de la fréquence de la tension appliquée.

4.1.1 Variation de l'opacité à l'intérieur de l'arborescence

L'utilisation de l'Arborimètre permet de corréler l'opacité avec la croissance des arborescences. L'analyse d'image se fait sur un axe vertical dont l'origine est la pointe de l'aiguille d'eau ; on rappelle que les longueurs seront toujours rapportées à cette origine.

❖ Variation dans l'espace

L'étude que nous présentons ici concerne deux types d'arborescences : les arborescences dites " petites ", dont la longueur est inférieure à environ 150 μm (voir figure 4.1-a) et les arborescences dites " grandes " (voir figure 4.1-b), lorsqu'elles ont une longueur supérieure à environ 200 μm (dans ce cas des branches partent aussi des parties latérales de l'aiguille d'eau).

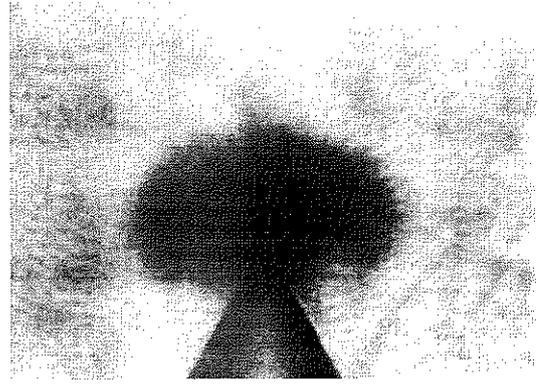
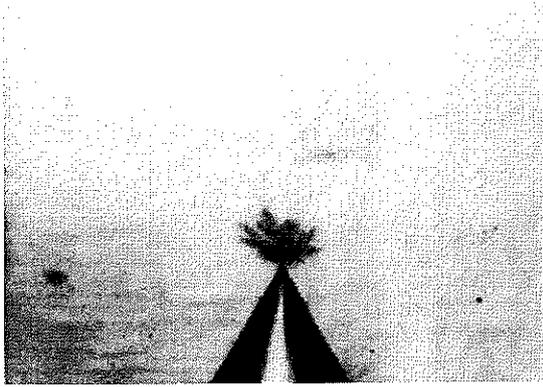
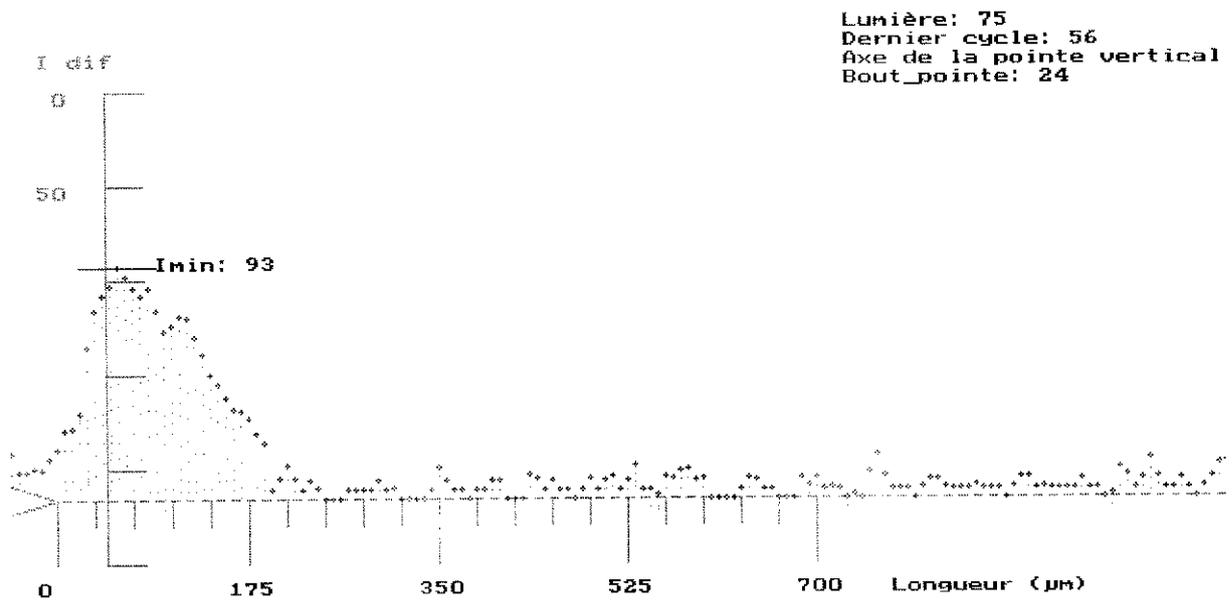
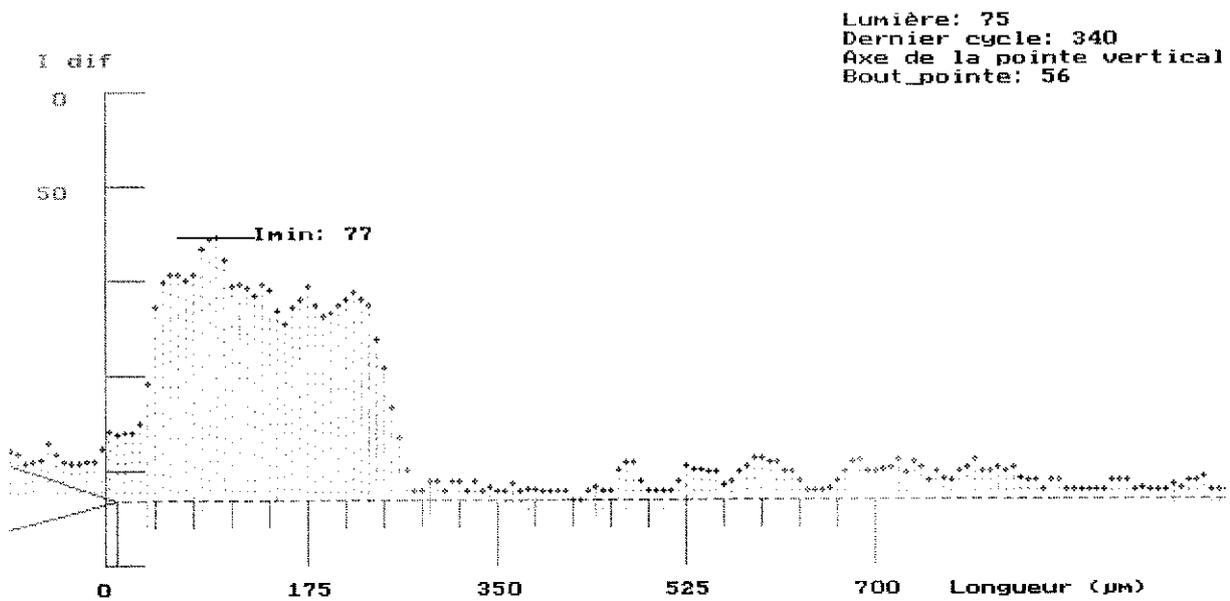


Fig. 4.1. (a) Arborescence "petite" (100 μm) (b) Arborescence "grande" (250 μm)

Dans le cas d'une "petite" arborescence, on observe que l'opacité (déterminée en rapport avec la lumière absorbée) augmente à peu près régulièrement sur les 40 premiers microns et ensuite elle diminue lentement pour revenir dans le bruit de fond (voir figure 4.2 a). Pour une "grande" arborescence, l'opacité semble varier peu lorsqu'on se déplace depuis la pointe de l'aiguille d'eau vers l'extrémité de l'arborescence (voir figure 4.2 b). Ces deux analyses montrent que l'estimation de la longueur d'une arborescence à partir de l'opacité est mieux définie dans le cas des grandes arborescences car l'opacité au front de celles-ci décroît avec une pente plus raide, ce qui permet donc de déterminer plus précisément leurs frontières.



(a)



(b)

Fig. 4.2. Exemple typique de la variation de l'intensité transmise I_{dif} le long de l'arborescence (dans l'axe central de la pointe) pour (a) une "petite" arborescence ; (b) une "grande" arborescence

❖ Variation dans le temps

Le système d'acquisition de l'Arborimètre nous permet de faire non seulement une analyse de l'opacité (par l'intermédiaire de l'intensité lumineuse absorbée) dans l'espace mais aussi dans le temps; nous avons ainsi suivi l'évolution des différents pixels, situés à des distances comprises entre 50 et 300 μm par rapport à la pointe, pour une grande arborescence (figure 4.3).

Nous observons que pour des temps de développement inférieurs à 50 heures, il y a une évolution décroissante rapide de l'intensité lumineuse absorbée depuis la pointe de l'aiguille d'eau vers le front de l'arborescence, tandis que pour des temps plus longs l'intensité lumineuse absorbée devient presque constante sur toute la longueur analysée.

Suite à cette première étude, nous pouvons dire qu'une bonne sensibilité de mesure se situe dans une zone comprise entre 50 et 100 μm de l'aiguille d'eau, donc cette zone sera considérée représentative pour les mesures en IR.

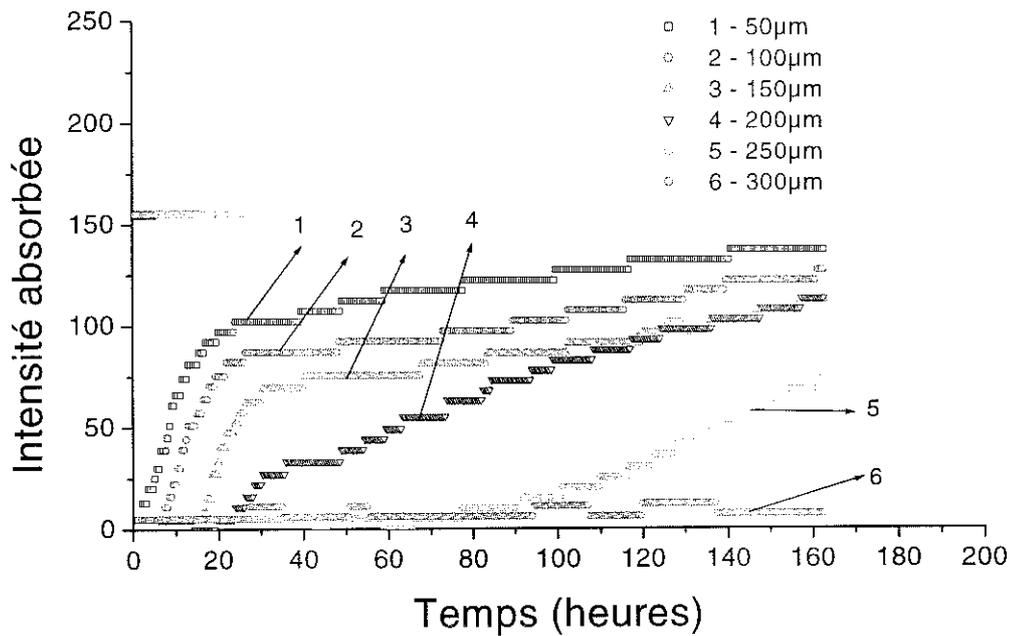
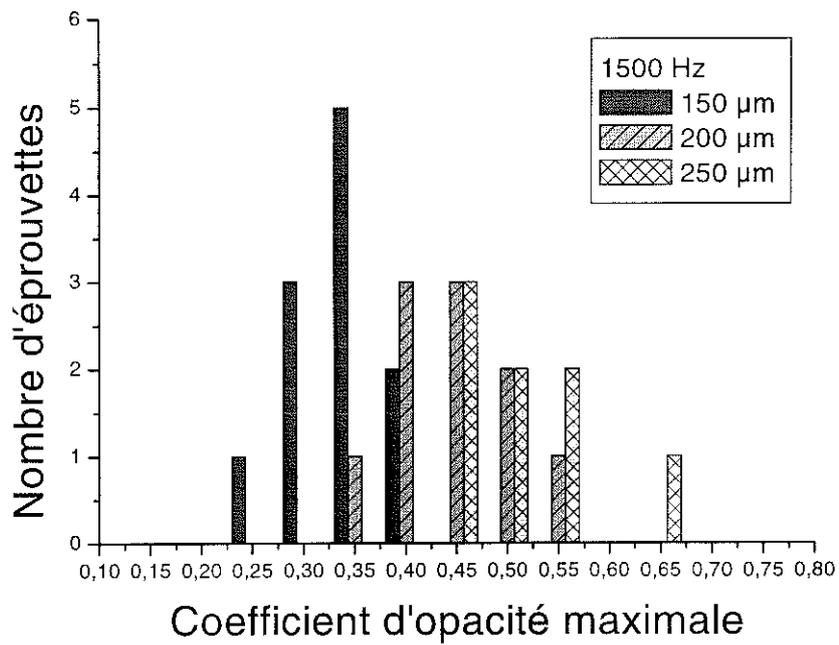


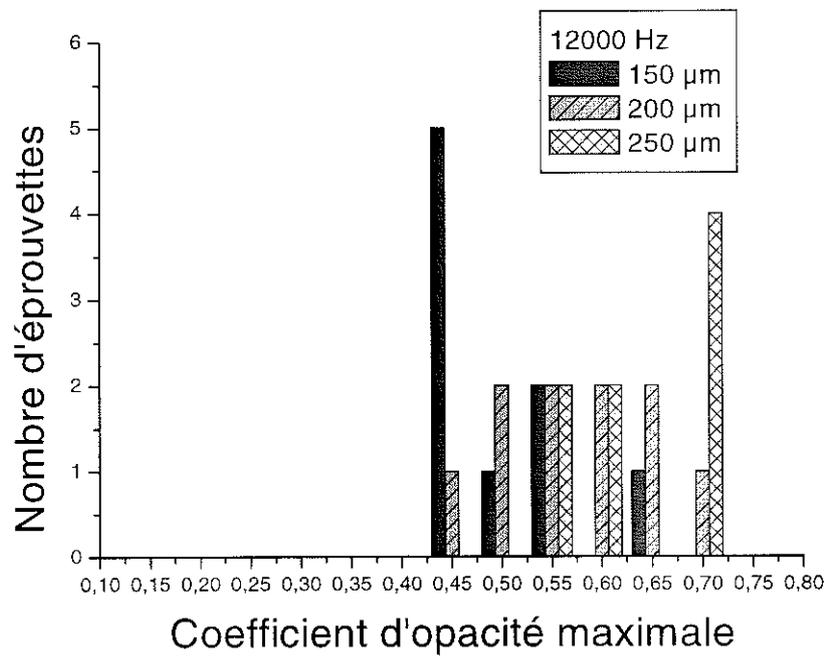
Fig. 4.3. Variation de l'intensité de la lumière absorbée dans le temps en des points situés dans l'axe de l'aiguille à différentes distances de la pointe

Sur la figure 4.4 nous présentons les résultats obtenus suite à l'analyse faite avec la Carte Mapp. Les arborescences ont été développées à 12 kHz et à 1500 Hz avec une solution 0,1M CuSO_4 . Nous observons que plus la longueur est grande, plus le coefficient d'opacité maximale augmente, résultat valable pour les deux fréquences étudiées.

L'étude ci-dessus montre que l'on peut parler de l'opacité de l'arborescence (malgré ses variations internes) et justifie donc les travaux antérieurs qui ont été faits : détermination du coefficient d'opacité à partir de la valeur maximale de l'intensité transmise et étude sur des arborescences suffisamment développées [38, 43].



(a)



(b)

Fig. 4.4. Comparaison des coefficients d'opacité maximale pour 3 longueurs des arborescences développées avec une solution CuSO_4 à 0,1M à (a) 1500 Hz et (b) 12000 Hz

4.1.2 Influence des ions sur l'opacité

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, l'opacité des arborescences semble être influencée par divers facteurs ; parmi eux, l'eau et les ions jouent visiblement un rôle clé. Nous avons ainsi envisagé de faire une étude plus approfondie concernant le rôle des ions et de l'eau sur l'opacité en utilisant les techniques décrites dans le chapitre III.

❖ Travaux antérieurs

Le rôle des ions sur l'opacité des arborescences a été observé la première fois par Chen [4, 24, 41] lors de l'analyse des photos des arborescences développées avec diverses solutions électrolytiques, telles que NaCl, CuSO₄ et FeCl₃. Ainsi, les arborescences développées avec NaCl semblaient plus foncées que celles développées avec FeCl₃. Radu [47] a comparé les opacités des arborescences développées avec deux types d'électrolytes, NaCl et CuSO₄, en utilisant un système d'acquisition et d'analyse d'image. Leurs résultats montrent que les ions interviennent dans l'opacité des arborescences. Mais quel est leur rôle exact ? Nous avons essayé, dans l'étude qui suit, d'examiner l'influence des ions sur l'opacité, en faisant varier leur nature et leur concentration.

❖ Etudes en fonction de la nature de l'ion

Nous avons choisi d'analyser le développement des arborescences et leur opacité, en utilisant les sels suivants :

- **NaCl** : ce sel est considéré comme une référence dans l'étude des arborescences, car c'est un sel abondant dans la nature;
- **CuSO₄** et **NaNO₂** : ces deux sels ont été choisis en sachant qu'ils peuvent être détectés par la spectroscopie IRTF (les ions SO₄²⁻ et NO₂⁻ ont des bandes d'absorption caractéristiques) ;
- **FeCl₃** car il se distingue par le fait que les arborescences sont très claires.

4.1.2.A La nature des sels

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus en développant des arborescences d'eau avec divers sels (NaCl, CuSO₄, NaNO₂, FeCl₃) à une concentration de 0,1M. La variation de la longueur moyenne des arborescences dans le temps (7 kV, 1500 Hz)

est présentée sur la figure 4.5; elle montre un comportement des arborescences d'eau bien différent selon la solution électrolytique.

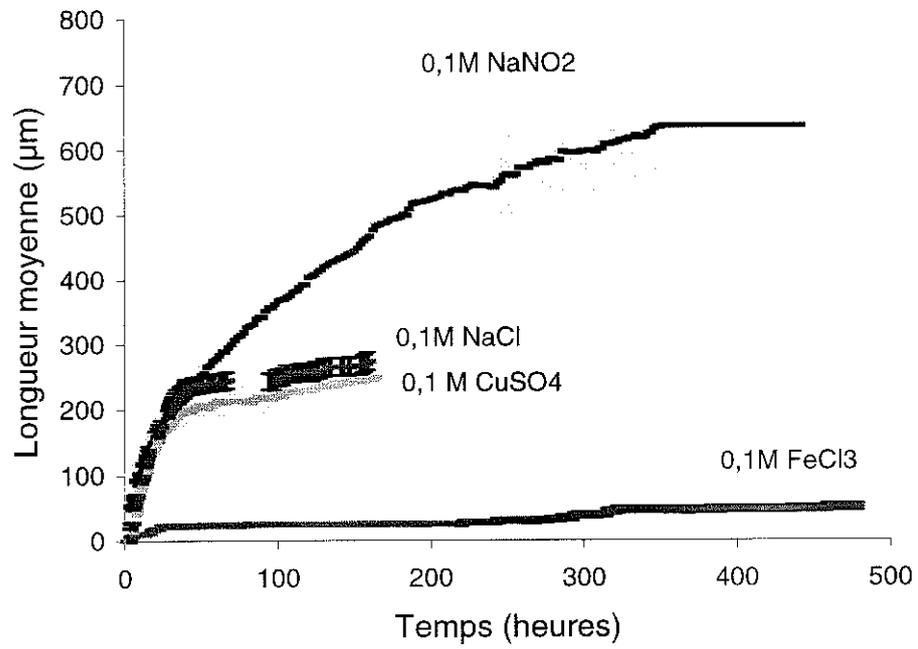


Fig. 4.5. Variation de la longueur moyenne des arborescences d'eau dans le temps (7 kV, 1500 Hz, PE1S)

Sur la figure 4.6, nous représentons l'intensité de la lumière absorbée en fonction de la distance à la pointe de l'aiguille d'eau, pour un temps de développement de 21 heures. On observe pour les trois sels une tendance similaire quant à l'évolution de l'opacité. Toutefois, les longueurs de ces différentes arborescences n'étant pas identiques (30 µm pour FeCl₃, 160 µm pour CuSO₄ et 220 µm pour NaNO₂), l'intensité absorbée étant fortement influencée par la longueur de l'arborescence traversée par le faisceau de lumière, ce résultat ne suffit pas pour conclure.

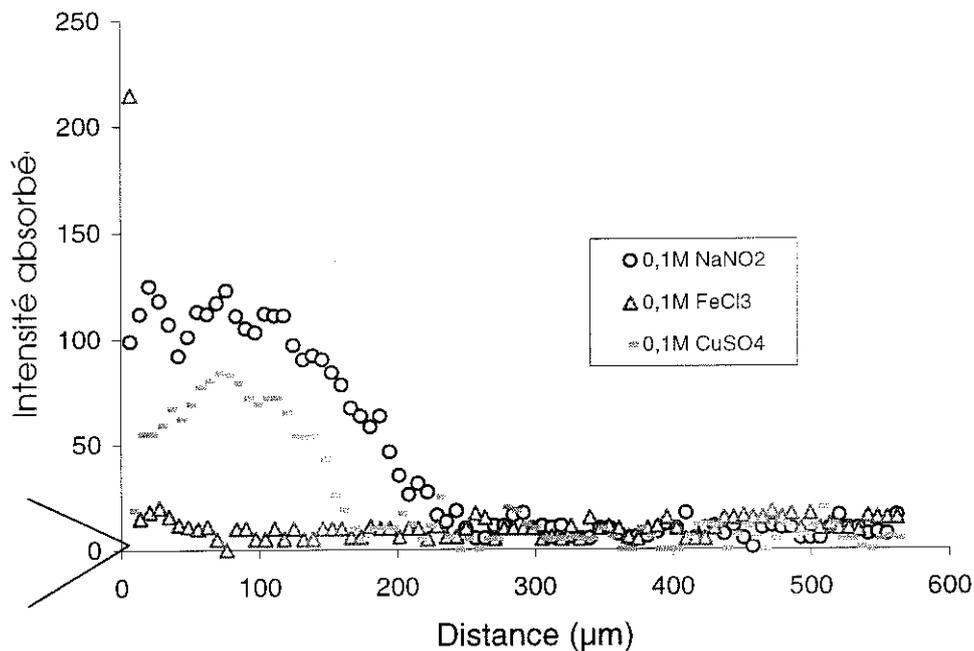


Fig. 4.6. Intensité de la lumière absorbée en fonction de la distance à l'aiguille d'eau, pour des arborescences développées avec 0,1M NaNO₂, FeCl₃ et CuSO₄ (7 kV, 1500 Hz, PEIS, 21 h)

La figure 4.7 présente la variation du coefficient d'opacité en fonction de la longueur de l'arborescence pour différentes solutions électrolytiques, le développement étant fait à 5 kV et 12 kHz. Ici les valeurs de l'opacité ont été déterminées en un point situé à 30 μm de la pointe, à partir des images acquises avec la carte MAPP (voir chapitre III). Cette fois-ci des comparaisons sont possibles pour des arborescences de même longueur (150 et 200 μm) et on peut affirmer que la solution de FeCl₃ donne les arborescences de plus faible opacité et, qu'à la précision près des mesures, celles de NaNO₂ et CuSO₄ sont identiques. Il y a donc une influence de la nature du sel sur l'opacité.

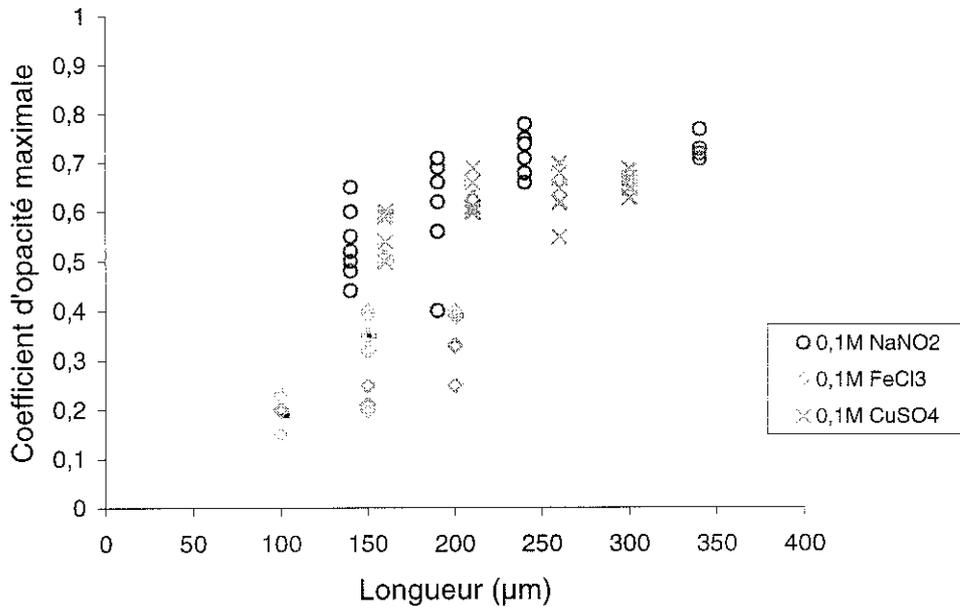


Fig. 4.7. Le coefficient d'opacité des arborescences en fonction de leurs longueurs (plusieurs éprouvettes), pour 3 solutions CuSO_4 , NaNO_2 et FeCl_3 à 0,1M (5 kV, 12 kHz, PEIS). Nous avons décalé en longueur les points de mesure à 150, 200 et 250 μm pour une meilleure visualisation

4.1.2.B La concentration

L'effet de la concentration sur l'opacité a été étudié pour la solution de CuSO_4 pour 3 concentrations (0,1 ; 0,05 et 0,01M), le développement des arborescences étant réalisé en basse fréquence (7 kV à 1,5 kHz). Sur la figure 4.8 nous présentons la variation de l'intensité absorbée dans le temps, pour un pixel situé à 100 μm de l'aiguille dans l'axe de l'aiguille. Les essais ont été interrompus dès que les arborescences ont atteint $160 \pm 10 \mu\text{m}$. Pour cette longueur de 160 μm , identique pour les 3 concentrations étudiées, il n'y a pas de différence d'opacité notable.

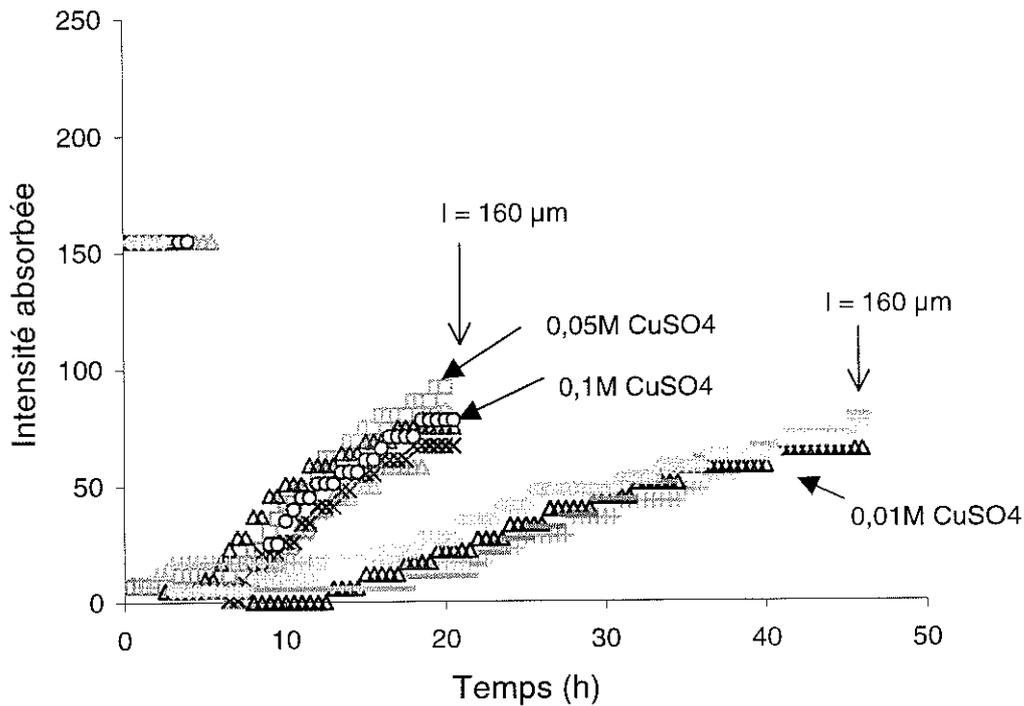
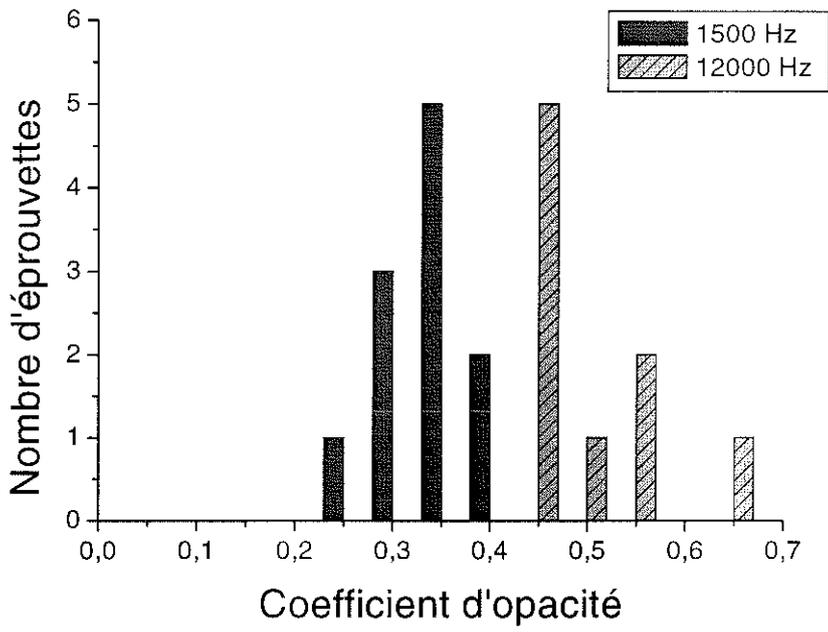


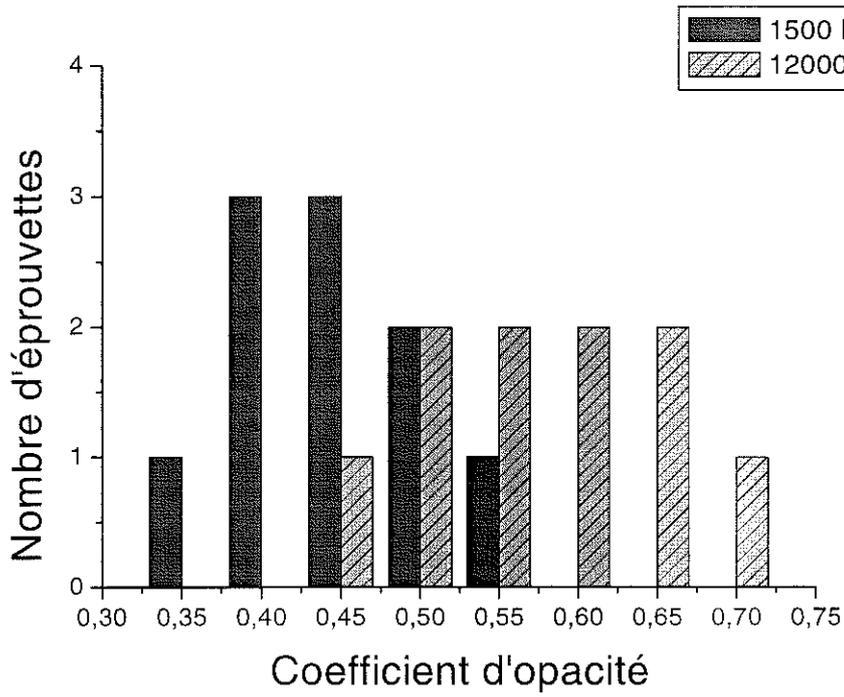
Fig. 4.8. Intensité absorbée en fonction du temps, pour une longueur de 160 μm des arborescences développées en BF (7 kV, 1500 Hz, PEIS) avec 3 concentrations différentes : 0,1M, 0,05M et 0,01M CuSO_4

4.1.2.B La fréquence de la tension appliquée

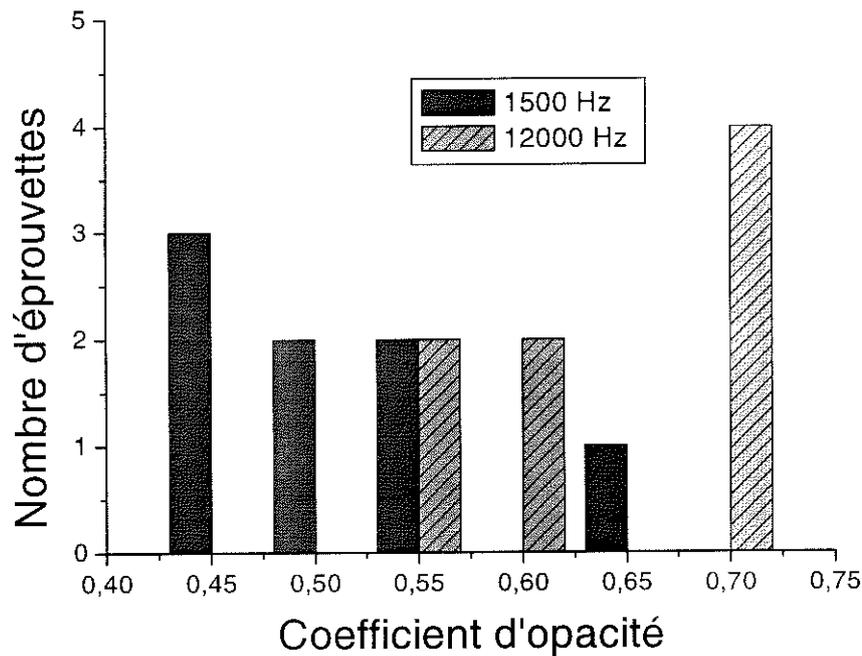
Les figures 4.9 (a), (b) et (c) montrent une réelle influence de la fréquence sur l'opacité des arborescences. En effet, pour les arborescences développées à 12 kHz, les opacités sont plus importantes, quelle que soit la longueur analysée. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait qu'à 12 kHz, le phénomène d'arborescence est accéléré, et peut-être une quantité plus importante de l'eau et des ions pénètrent dans l'arborescence.



(a) arborescences de 150 μm



(b) arborescences de 200 μm



(c) arborescences de 250 μm

Fig. 4.9. Le coefficient d'opacité pour différentes longueurs des arborescences développées à 12 kHz ou 1,5 kHz (PE1S, 0,1M CuSO_4). Méthode Photo-densitométrique

Ces études nous permettent de faire quelques remarques :

- L'opacité varie à l'intérieur de l'arborescence : pour des arborescences petites, la variation est importante, tandis que pour les grandes arborescences, l'opacité sature ;
- L'opacité nous permet d'évaluer la longueur de l'arborescence avec d'autant plus de sensibilité que l'arborescence est grande ;
- L'opacité varie en fonction du sel utilisé ; selon la nature du sel il est possible, dans certains cas, d'observer une variation d'opacité.

4.2 L'opacité des arborescences d'eau pendant leur régression

Deux observations antérieures ont mis en évidence une régression des arborescences hors champ [48] et sous champ [49]. Ces observations ont attiré notre attention et nous avons pensé qu'elles pourraient être exploitées dans notre étude pour apporter une réponse au rôle de l'eau et les ions dans l'opacité des arborescences. Elles nous ont guidé pour mettre au point de nouvelles expériences qui se sont révélées décisives dans notre approche du problème.

4.2.1. Observations antérieures

❖ « Disparition » des arborescences hors champ électrique

Les premières études des arborescences étaient réalisées sur des échantillons découpés directement dans l'isolation du câble ou encore dans des éprouvettes qu'il était malgré tout nécessaire de découper pour l'observation. Il a ainsi pu être observé que l'arborescence d'eau laissée à l'air libre devenait de plus en plus transparente et/ou que son front reculait vers la pointe. L'évaporation de l'eau contenue dans l'arborescence a été retenue comme explication de ce phénomène. Mais depuis, la disparition plus ou moins complète des arborescences a été également observée dans les éprouvettes de laboratoire type LEMD, en absence du champ électrique, avec ou sans eau dans leur réservoir et qui, de plus, n'avaient pas été découpées. Dans ce cas, on avait supposé que l'eau « revenait » dans le réservoir par relaxation des contraintes mécaniques auxquelles avait été soumis le polymère lors de la pénétration de l'eau sous champ [15].

❖ « Disparition » des arborescences sous champ électrique

Une observation surprenante a été faite en 1992 au LEMD [49]. Des arborescences d'eau avaient été développées à 12 kHz (5 kV, PE1, solution de NaCl à 0,1M) pendant 500 heures, temps assez long pour permettre aux chercheurs d'observer un phénomène étonnant et intéressant à la fois : les arborescences d'eau régressent sous tension, c'est à dire que leurs longueurs diminuent ! Cela signifie-t-il que dans des conditions particulières, les arborescences d'eau peuvent régresser et/ou devenir plus transparentes ?

Ces deux observations, nous ont permis de faire des expériences bien contrôlées que nous présenterons par la suite.

4.2.2. Régression des arborescences en absence de champ électrique

Les premières manipulations que nous avons faites concernent le suivi de la régression des arborescences d'eau en absence du champ électrique. Nous avons choisi un temps court de développement pour éviter l'endommagement irréversible du matériau pendant l'application de la tension et aussi pour que la régression des arborescences se fasse dans un intervalle de temps exploitable, la longueur des arborescences étant relativement réduite.

Ainsi, de petites arborescences d'eau (150 à 180 μm) ont été développées sous tension pendant 21 heures (à 1500 Hz en utilisant l'Arborimètre, solution de CuSO_4 à 0,1M) puis nous avons coupé la tension ; pendant les 330 heures d'observation (dont 309 heures hors tension), nous avons effectué des acquisitions d'images des arborescences afin de déterminer l'évolution de leurs opacités ainsi que leurs longueurs. Cette expérience de visualisation optique sera complétée par des mesures par IRTF que nous présenterons dans le chapitre suivant, en vue de l'analyse du contenu de l'arborescence avant et après régression.

Sur les figures 4.10 et 4.11, nous présentons les résultats de cette expérience : nous observons bien la croissance des arborescences pendant les 21 heures sous tension puis une décroissance hors tension ; l'opacité suit exactement la même évolution.

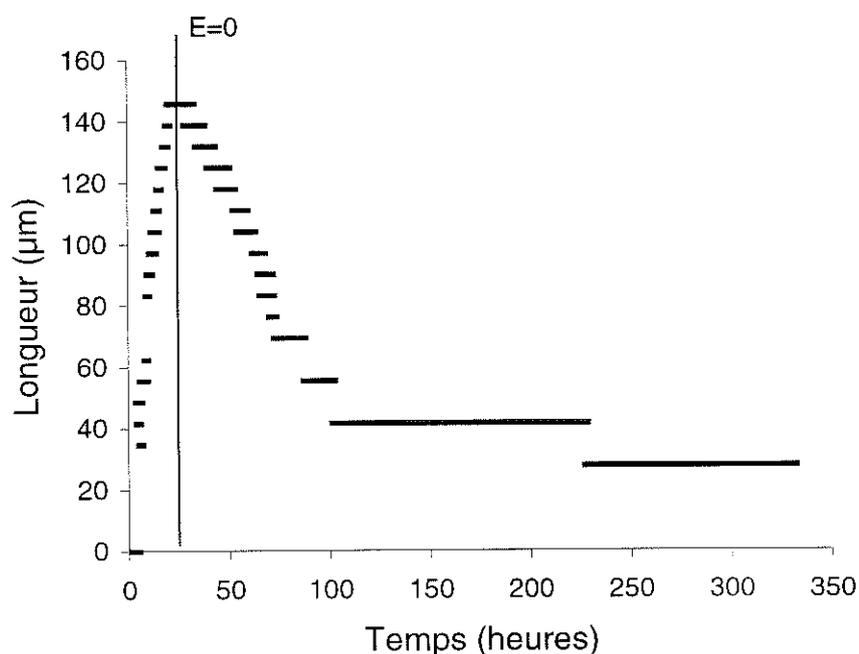


Fig. 4.10. La variation de la longueur d'une arborescence en fonction du temps : 21 h sous tension (7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO_4 , PE1S) et 309 h hors tension

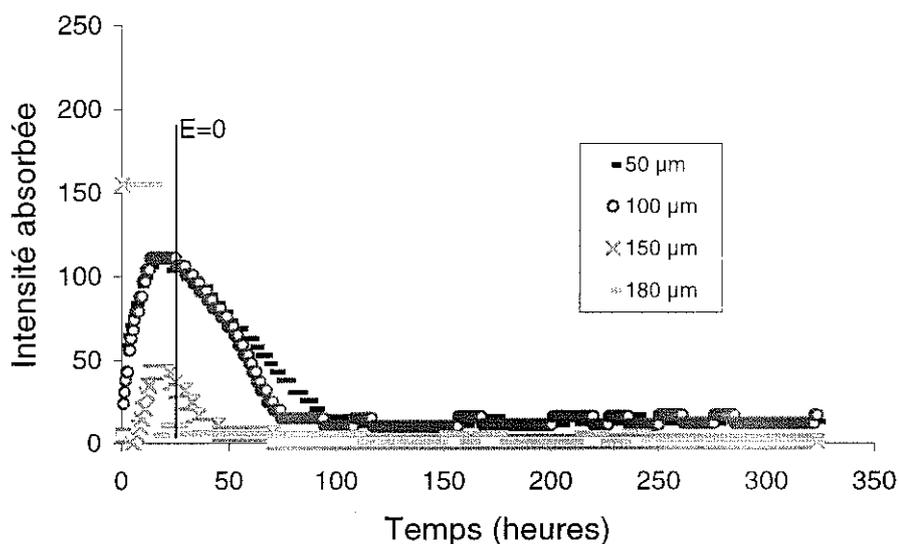


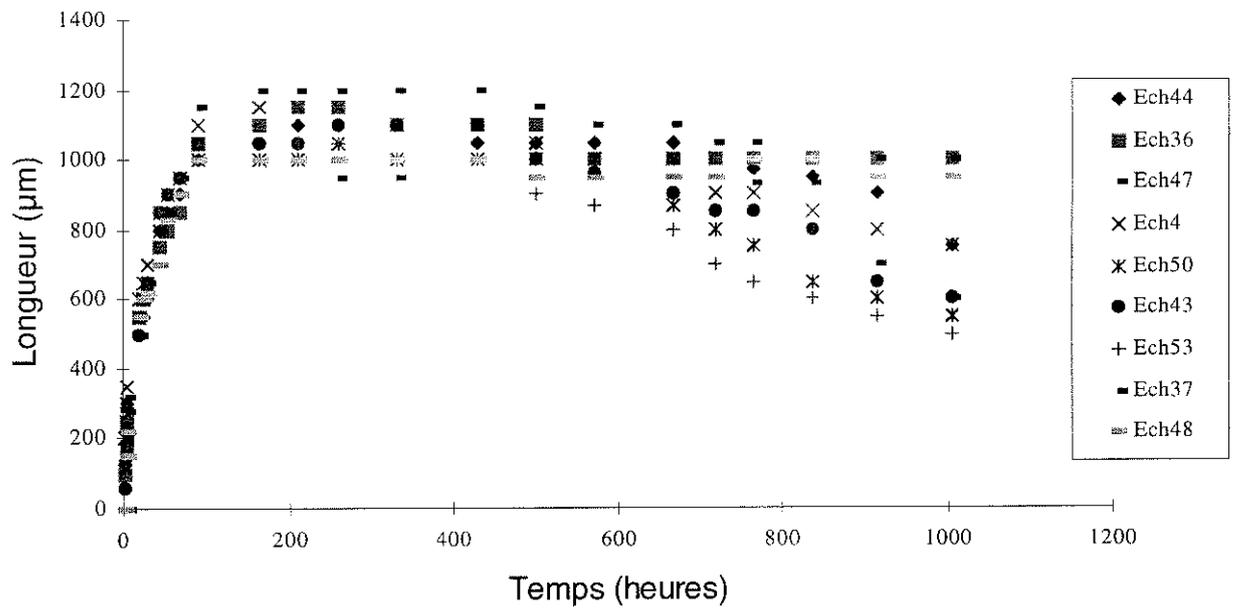
Fig. 4.11. La variation de l'intensité absorbée dans le temps pour une arborescence développée pendant 21 h sous tension (7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO₄, PE1S) et suivi de 309 h hors tension

4.2.3. Régression des arborescences sous champ électrique

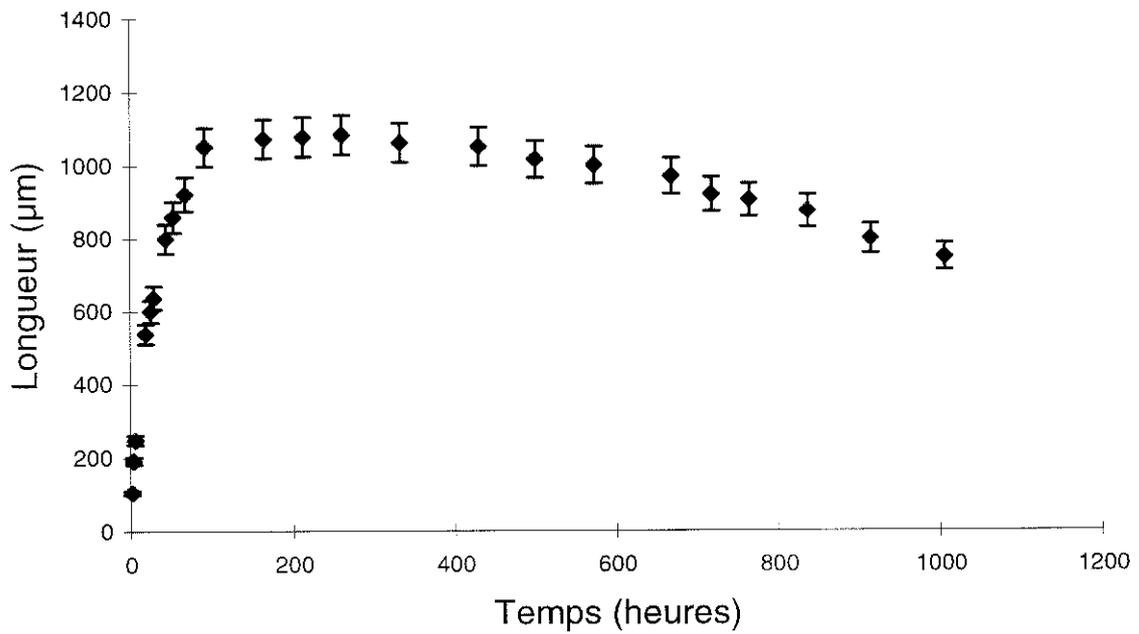
Nous avons repris les conditions d'expérience qui ont permis en 1992 l'observation de la régression des arborescences sous tension de façon à visualiser ce phénomène surprenant. Que se passe-t-il, y a-t-il réellement régression, peut-on associer ce phénomène à une disparition des éléments constituant cette zone opaque apparue lors de la croissance ? Pour apporter une réponse à nos interrogations, nous avons choisi une caractérisation chimique du phénomène par IRTF. Pour cela nous avons aussi réalisé une expérience complémentaire, cette fois-ci avec une solution électrolytique de CuSO₄ sachant que nous pourrions ainsi suivre l'évolution des ions dans le polymère.

❖ Régression en utilisant une solution de chlorure de sodium

Nous avons développé des arborescences d'eau à 5 kV et 12 kHz, avec une solution électrolytique de NaCl à 0,1M, sur 9 éprouvettes. Après 500 heures sous tension, nous avons observé, comme dans les travaux antérieurs, que la longueur des arborescences diminuait dans certaines éprouvettes. La variation de la longueur des arborescences en fonction du temps est présentée sur la figure 4.12.



(a)



(b)

Fig. 4.12. Développement des arborescences d'eau dans le temps (5 kV, 12 kHz ; 0,1M NaCl, PE1) pour (a) toutes les éprouvettes ; (b) longueur moyenne avec barre d'erreur à 10%

Sur la figure 4.13 nous présentons deux photos d'une même arborescence, avant et après régression, ainsi que l'évolution de sa longueur dans le temps.

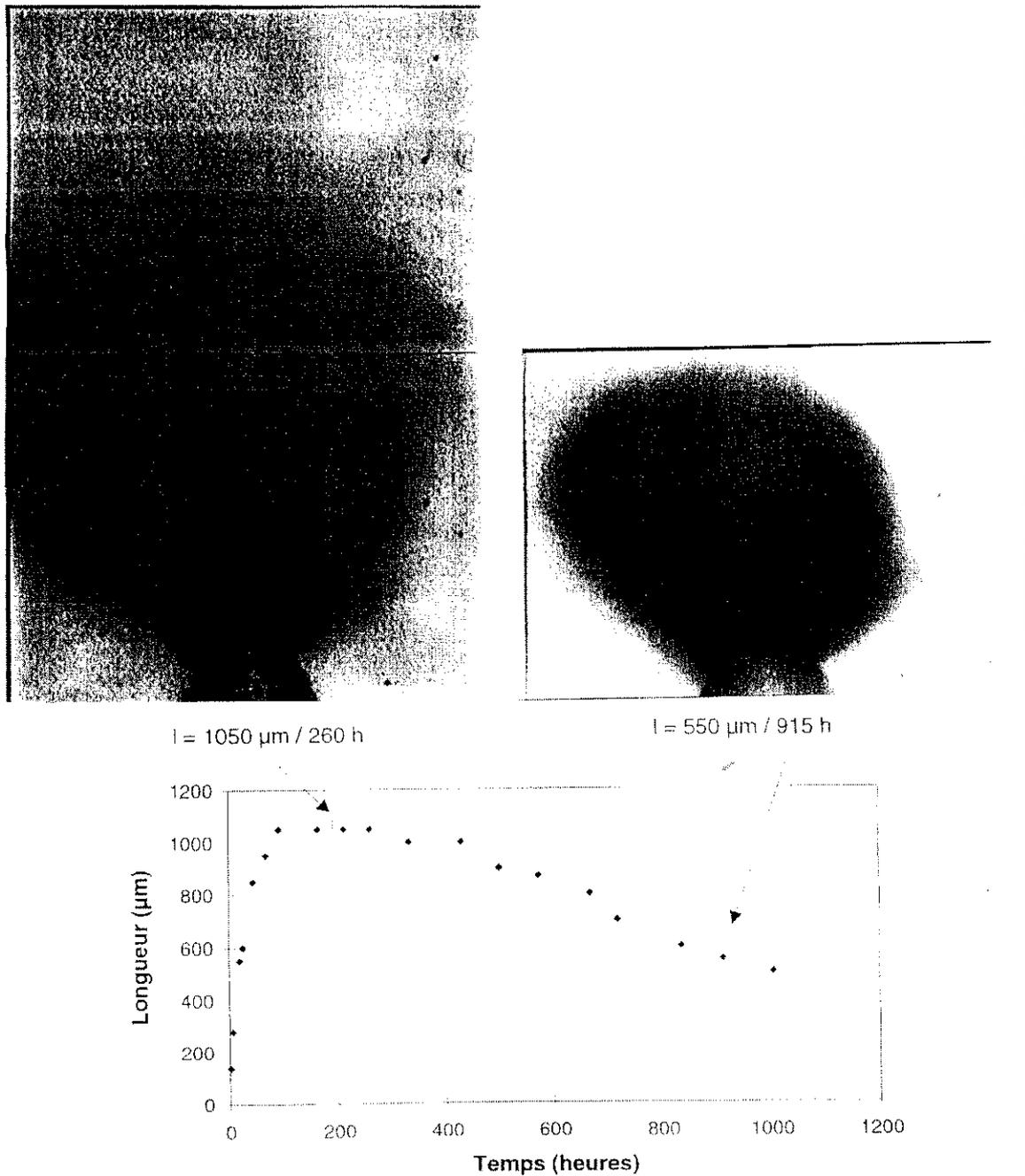


Fig. 4.13. Arborescence d'eau avant et après régression sous tension (5 kV, 12 kHz, 0,1M NaCl, PE1). Même échelle pour les deux photos.

Nous avons refait une nouvelle expérience sur 10 éprouvettes en PE1, soumises sous tension dans des conditions similaires (5 kV, 12 kHz, 0,1M NaCl). Cette fois, la régression a été observée sur 5 éprouvettes.

❖ Régression en utilisant une solution de sulfate de cuivre

En utilisant une solution électrolytique de CuSO_4 à 0,1M et des conditions identiques à celles de l'expérience avec NaCl (5 kV, 12 kHz) nous avons développé des arborescences d'eau pendant 600 heures, sans toutefois obtenir une régression visible de l'arborescence. L'évolution de la longueur des arborescences dans le temps est présentée sur la figure 4.14.

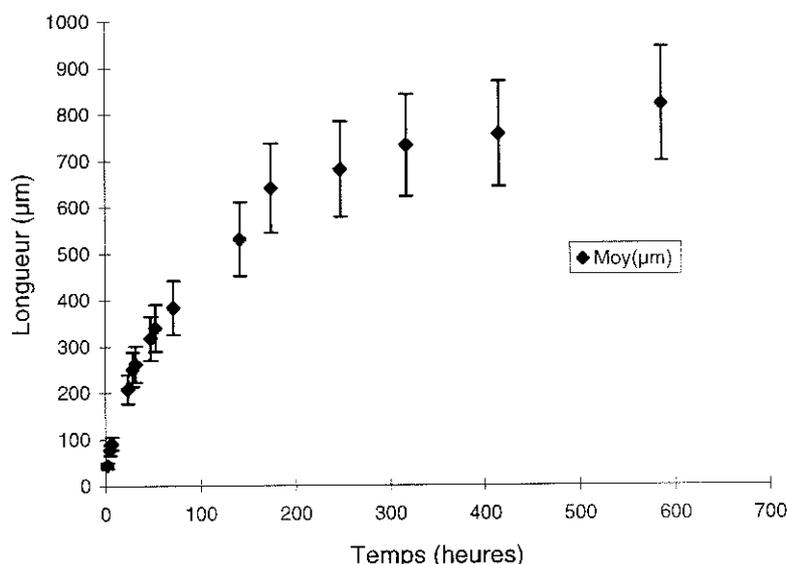


Fig. 4.14. La variation de la longueur des arborescences d'eau dans le temps (5 kV, 12 kHz, 0,1M CuSO_4 , PE1)

Même si les longueurs des arborescences atteignent presque 800 μm en moyenne, la régression des arborescences n'a pas eu lieu pendant le temps de l'expérience. En comparant les deux expériences (celle avec NaCl et celle avec CuSO_4), nous avons envisagé deux hypothèses :

- soit le temps de développement n'a pas été suffisamment long pour que la régression ait lieu ;
- soit la régression des arborescences sous tension se produit dans des conditions limites (nature du matériaux, type d'ions présents, concentration d'électrolyte, quantité sel et/ou eau dans l'arborescence).

De façon à accélérer le phénomène, plutôt que de réaliser l'expérience sur des temps plus longs, nous avons décidé d'augmenter la concentration de la solution électrolytique de 0,1M à 1M, donc 10 fois (sachant qu'une augmentation de la concentration entraîne une croissance plus rapide de l'arborescence [24]). Cette nouvelle expérience nous a permis d'observer effectivement la régression des arborescences (voir figures 4.15 et 4.16).

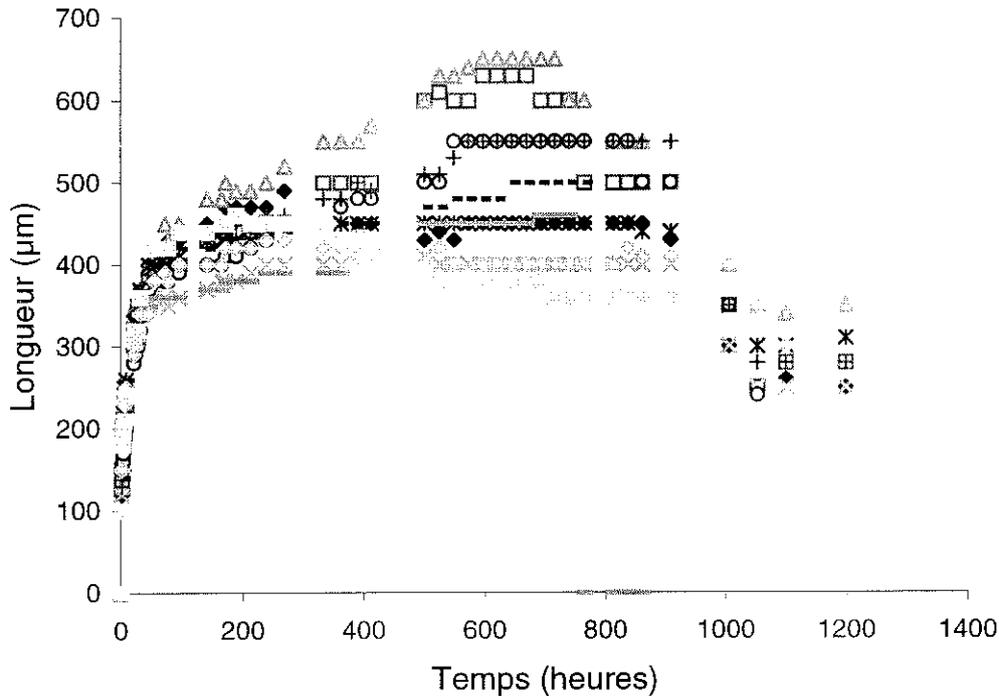


Fig. 4.15. Evolution des arborescences dans le temps (5 kV, 12 kHz, 1M CuSO₄, PE1)

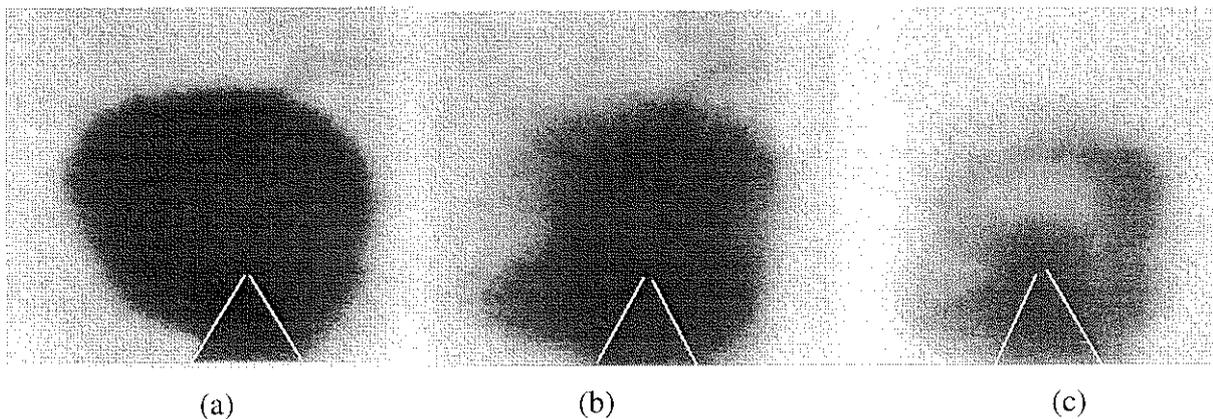


Fig. 4.16. Régression d'une arborescence sous tension (5 kV, 12 kHz, 1M CuSO₄, PE1)

(a) 400 heures ; (b) 500 heures ; (c) 934 heures

Toutefois, la présence de bulles formées au cours de l'expérience près de l'aiguille et le fait que nous étions près de la limite de solubilité de la solution électrolytique (autour de

1,6M), nous a conduit à recommencer une nouvelle expérience, cette fois ci avec une solution à 0,5M.

L'évolution de la longueur des arborescences en fonction du temps est présentée sur la figure 4.17. Nous pouvons observer l'évolution croissante des arborescences pendant 550 h (quand la longueur atteint en moyenne 450 μm), une courte stabilisation en longueur durant environ 150 h suivi d'un éclaircissement des arborescences cumulé avec le début de la régression. Après 900 h sous tension, les arborescences ont alors régressé de 50 μm en moyenne et ce dans un temps de l'ordre de 300 h. Après ceci, les longueurs semblent se stabiliser entre 200 et 300 μm ; toutefois, nous pouvons remarquer que les arborescences se sont éclaircies dans l'ensemble.

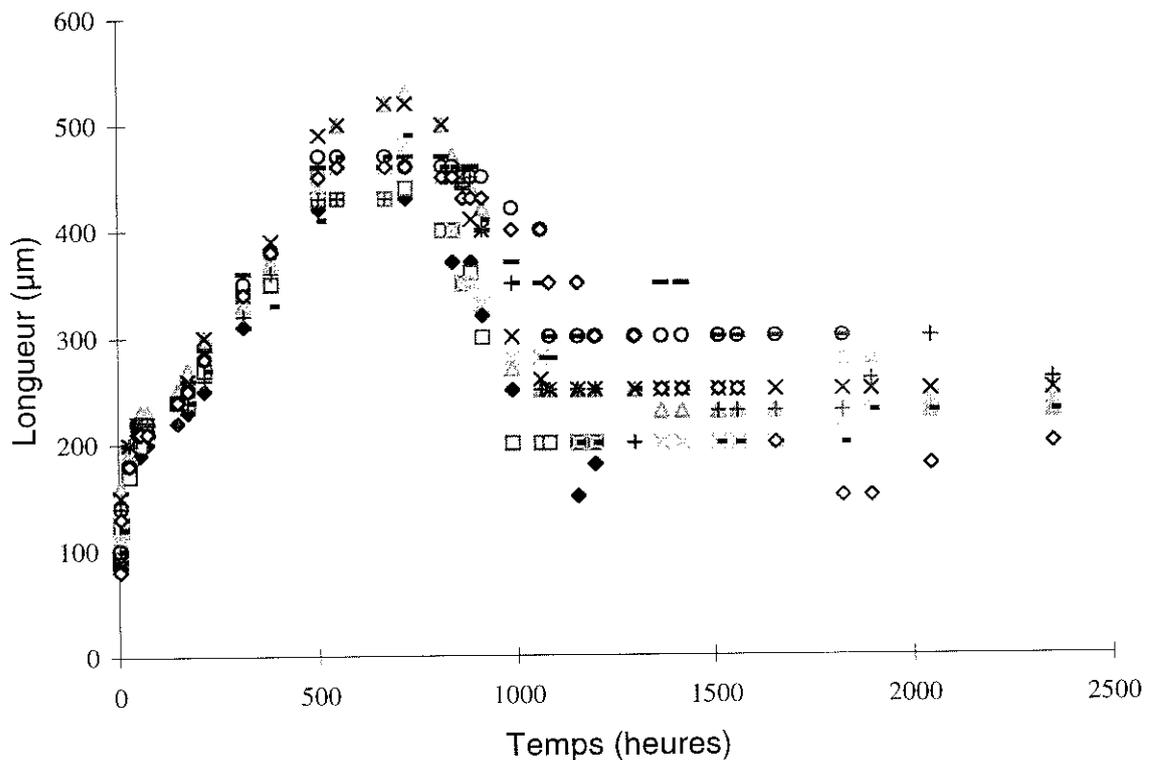


Fig. 4.17. Variation de la longueur des arborescences d'eau en fonction du temps (5 kV, 12 kHz, 0,5M CuSO₄, PE1S)

Nous présentons sur la figure 4.18 quelques photos avec des arborescences d'eau pour lesquelles le front a diminué.

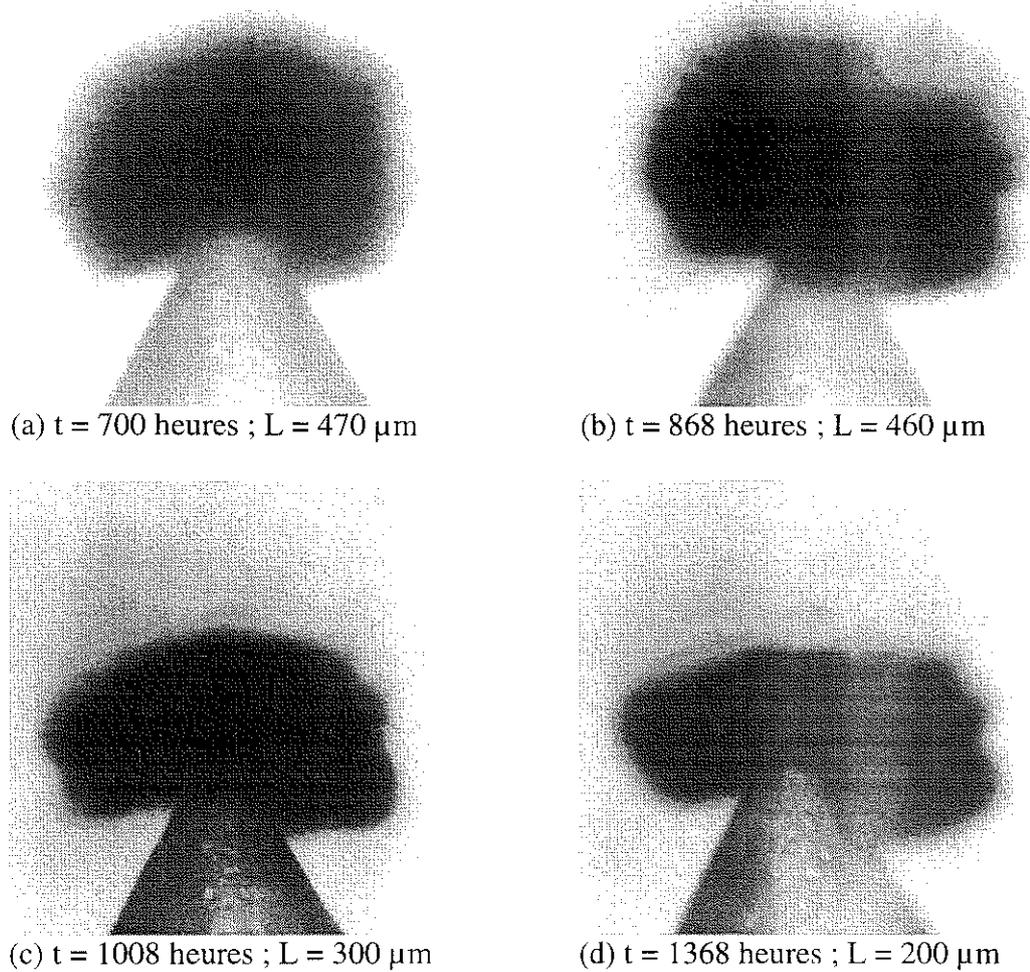


Fig.4.18. Photos des arborescences d'eau développées avec une solution de CuSO_4 à 0,5M en HF (5 kV, 12 kHz, PE1S). Les arborescences sont à une même échelle

Les résultats obtenus avec cette nouvelle solution ont été très concluants car nous avons observé le phénomène de régression des arborescences sous tension sur l'ensemble des éprouvettes, ce qui allait nous permettre de poursuivre notre investigation sur la compréhension du phénomène en utilisant la spectroscopie IRTF.

CHAPITRE V

L'EAU ET LES IONS DANS LES ARBORESCENCES D'EAU

<u>5.1. Définition des conditions expérimentales optimales.</u>	
<u>Analyse des spectres d'absorption dans l'infrarouge.....</u>	89
<u>5.2. Distribution de l'eau et des ions pendant le développement des arborescences d'eau.....</u>	94
5.2.1 Distribution à l'intérieur de l'arborescence.....	94
A. Distribution de l'eau et des ions dans l'espace.....	94
B. Distribution de l'eau et des ions dans le temps.....	99
5.2.2. Influence de divers paramètres.....	105
A. La concentration de l'électrolyte.....	105
B. La nature du sel.....	108
C. La fréquence de la tension appliquée.....	110
<u>5.3. Distribution de l'eau et les ions dans les arborescences d'eau pendant leur régression..</u>	114
5.3.1. Régression en absence du champ électrique.....	114
5.3.2. Régression sous champ électrique.....	119
<u>5.4. Discussion.....</u>	130
5.4.2. Migration de l'eau et des ions pendant la formation des arborescences d'eau.	130
5.4.2. Validation de la méthode de caractérisation des matériaux par l'opacité des arborescences.....	141

CHAPITRE V

L'EAU ET LES IONS DANS LES ARBORESCENCES D'EAU

Nous avons vu dans le chapitre IV que les arborescences d'eau peuvent être caractérisées par leurs longueurs et leurs opacités ; en particulier, si nous regardons l'évolution de l'opacité dans l'espace, nous remarquons qu'elle augmente systématiquement jusqu'à une valeur limite, puis diminue, délimitant ainsi la longueur maximale de l'arborescence. Ces résultats nous amènent à nous poser les questions suivantes : quels sont les constituants qui rendent les arborescences visibles ? Retrouve-t-on ces mêmes constituants dans une arborescence qui a régressé ? Quelle est l'influence de divers paramètres tels que la nature et la concentration de l'électrolyte, sur l'évolution de l'arborescence ?

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons choisi d'analyser nos éprouvettes par micro spectroscopie infrarouge IRTF (voir chapitre III), dans le but de déterminer la distribution de l'eau et des ions dans les arborescences.

5.1 Définition des conditions expérimentales optimales. Analyse des spectres d'absorption dans l'infrarouge

L'étude par IRTF implique un certain nombre de contraintes, dont les trois principales sont :

- le choix de l'électrolyte qui doit absorber dans le domaine des Infra Rouges ;
- le choix de l'épaisseur de l'échantillon analysé qui doit permettre une analyse quantitative, ceci impliquant une intensité d'absorption des bandes analysées inférieure à 1 ;
- le choix du temps d'analyse durant lequel l'échantillon analysé ne présente pas d'évolution, évaporation ou autre).

Après plusieurs essais préliminaires, nous avons adopté, pour les mesures dans l'infrarouge, les conditions expérimentales suivantes:

- *Types d'électrolyte* : CuSO_4 , NaNO_2 , AgNO_3 , NaCl et FeCl_3 ; ces deux derniers ne permettent pas d'analyser la distribution des ions (pas d'absorption dans le domaine IR), mais ils sont considérés comme sels de référence et donc il s'avérerait nécessaire de les étudier notamment pour observer la distribution de l'eau.

- *Épaisseur de l'échantillon* : nous avons choisi de faire des découpes de 80 μm centrées dans l'axe de l'aiguille (voir figure 3.11). Les premiers essais ont été faits avec une épaisseur de 320 μm afin de pouvoir analyser des arborescences d'eau entières (sans les couper), mais les résultats obtenus n'ont pas permis une analyse quantitative de l'eau ou des ions car leurs bandes d'absorption caractéristiques étaient "saturées" ($A \gg 1$), c'est à dire que nous étions en dehors de la zone de linéarité du détecteur. On rappelle qu'en effet l'absorbance est directement proportionnelle à l'épaisseur traversée et à la concentration du milieu qui absorbe à la longueur d'onde analysée. Nous avons alors diminué l'épaisseur à 160 μm , mais même dans certains cas, cette épaisseur donnait une absorbance trop importante ($A > 1$). Donc, nous avons diminué une fois de plus l'épaisseur et avons finalement décidé de travailler sur des coupes de 80 μm d'épaisseur.
- *Temps d'analyse* : celui-ci ne doit pas dépasser 2 h pour éviter l'évaporation de l'eau. Cette évaporation est illustrée ci-dessous par l'étude réalisée sur trois échantillons contenant de grandes arborescences. La zone analysée est celle située entre 50 et 100 μm (zone 2 sur la fig.3.12) par rapport à la pointe de l'aiguille d'eau. On observe ainsi sur la figure 5.1 que l'absorbance correspondant à l'absorption de la bande O-H varie faiblement au début puis baisse fortement après deux heures tandis que l'absorbance de la bande S-O ne varie pratiquement pas pendant ce temps. Donc cet essai nous a permis de déterminer le temps durant lequel notre analyse était représentative. Nous noterons cependant que la quantité d'eau analysée durant les 2 premières heures est quelque peu sous estimée.

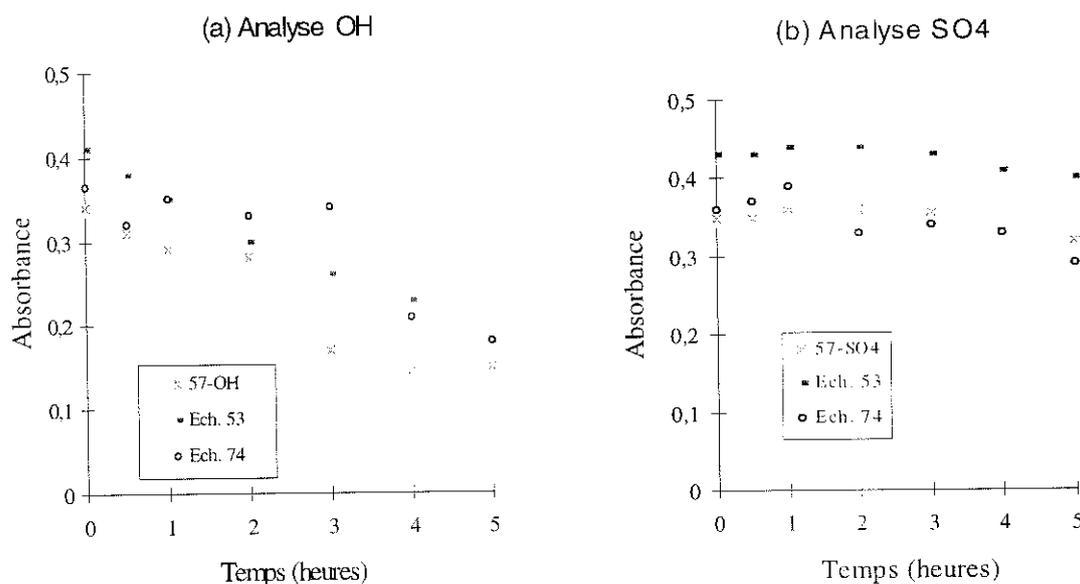


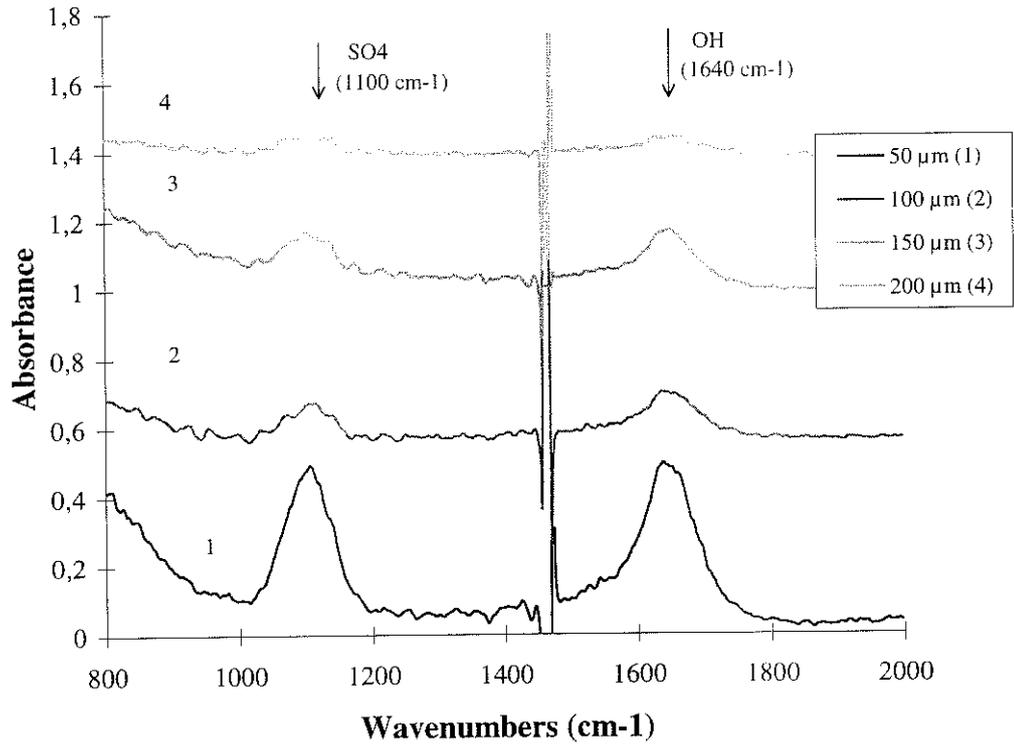
Fig. 5.1. Choix du temps d'analyse de l'absorbance correspondant à l'absorption des bandes O-H (a) et S-O (b), pour la zone 50-100 μm de l'arborescence

❖ *Analyse des spectres d'absorption dans l'infrarouge*

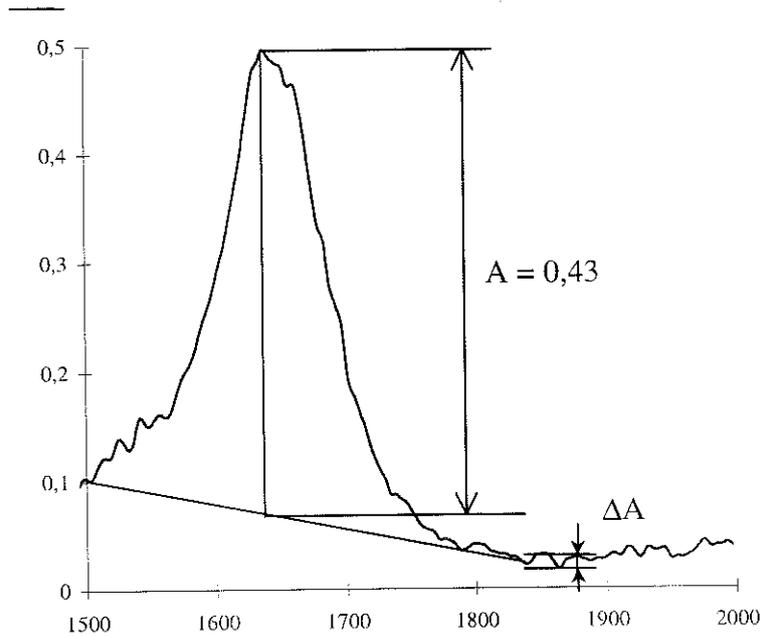
Les spectres réalisés pour une arborescence de 160 μm obtenue en un temps relativement court (21 heures, 7 kV, 1500 Hz, CuSO_4 à 0,1M) sont présentés sur la figure 5.2. Pour ne pas surcharger la figure, nous avons choisi de ne pas représenter les spectres de chacun des échantillons analysés, mais de donner seulement l'absorbance de chacun des pics qui nous intéressent (voir schéma de la figure 5.2). Nous avons fait, pour tous les spectres qui seront présentés, une soustraction du spectre du polyéthylène de "base", ainsi les variations observées sur le spectre final sont liées à la croissance de l'arborescence.

L'évaluation de l'absorbance A présente une source d'erreur ; en effet, pour déterminer A à partir de la courbe spectrale, on a besoin d'une ligne de référence qui correspond théoriquement à l'absorbance zéro, or comme on peut le voir sur la figure 5.2, d'une part le signal obtenu de part et d'autre du pic est bruité (amplitude ΔA) et d'autre part nous avons une dérive de la ligne de base. L'erreur calculée correspond ainsi au rapport signal (A) sur bruit (ΔA) : sur les cent premiers microns l'erreur calculée est inférieure à 5% tandis que vers le front de l'arborescence (où l'absorbance A est inférieure à 0,1), l'erreur calculée est comprise entre 5 et 15%. L'erreur liée au temps de mesure n'a pas été ici prise en compte or celle-ci conduit, comme on l'a vu ci-dessus, à une sous-évaluation de la concentration de l'eau : afin de minimiser cette erreur, les mesures sont faites immédiatement après la découpe de l'échantillon, néanmoins cette erreur est évaluée au maximum à 8%. Toutes les valeurs des absorbances sont déterminées à partir des spectres desquels le spectre de PE de départ a été soustrait.

Afin de comparer plusieurs échantillons entre eux, nous avons donc tracé, à partir des courbes spectrales, la courbe de variation de l'absorbance en fonction de la distance par rapport à la pointe de l'aiguille d'eau (voir figure 5.3) : on observe une grande dispersion de l'absorbance sur les quatre échantillons analysés. Cette dispersion est, en partie, liée à la croissance de l'arborescence qui ne se fait pas systématiquement suivant l'axe central de la découpe. Les barres d'erreur indiquées sur ces courbes étant largement inférieures à la dispersion, elles ne seront plus reproduites par la suite. Le nombre d'échantillons analysés varie entre 4 et 8 pour un ensemble de mesures ; ce nombre n'est pas suffisant pour faire une étude statistique, mais la durée des expériences, relativement longue, a limité le nombre d'échantillons à analyser.



(a)

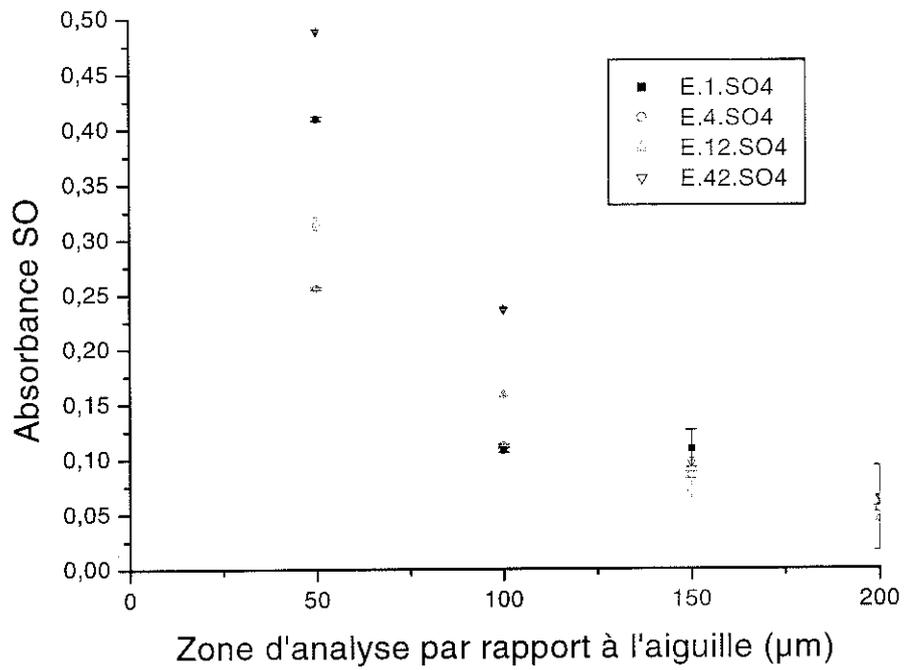


(b)

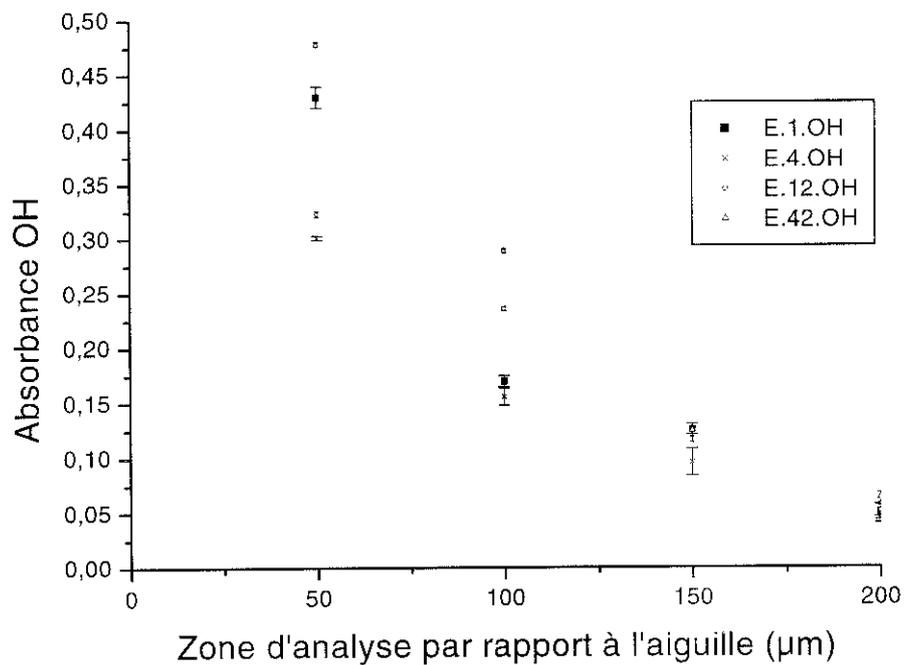
Fig. 5.2. (a) Spectres correspondants aux 4 zones analysées à partir de l'aiguille d'eau (sur une découpe de 80 μm) pour une arborescence de 160 μm (7 kV, 1500 Hz, 0.1M CuSO_4)

Remarque : Les 4 spectres ont été décalés vers le haut du graphique pour une meilleure comparaison

(b) Schéma représentant la méthode d'évaluation graphique de l'absorbance et calcul d'erreur



(a)



(b)

Fig. 5.3. Variation de l'absorbance SO (a) et OH (b) en fonction de la distance à l'aiguille d'eau pour une arborescence « petite »

5.2. Distribution de l'eau et des ions pendant le développement des arborescences d'eau

5.2.1. Distribution à l'intérieur de l'arborescence

Dans le chapitre IV nous avons observé que l'évolution de l'opacité en temps se manifestait différemment selon qu'on étudiait une petite ou une grande arborescence. Cette opacité et, par conséquent, son évolution dans l'espace et dans le temps est-elle directement liée à la présence plus ou moins importante d'eau et/ou d'ions ?

Afin de tenter d'apporter une réponse à cette première question (qui en suscitera forcément d'autres) nous avons utilisé la micro spectroscopie IRTF pour une analyse approfondie de la présence de chacun des éléments présents dans l'arborescence d'eau.

A. Distribution de l'eau et des ions dans l'espace

Sur la figure 5.4 nous présentons la cinétique de développement des arborescences d'eau à 1500 Hz pour une solution électrolytique de CuSO_4 à 0,1M. Sur la figure 5.5 nous présentons l'intensité de la lumière absorbée par l'arborescence (valeurs obtenues avec l'Arborimètre) en fonction du temps. Nous voyons que la longueur et l'intensité absorbée par l'arborescence ont une évolution similaire : croissance sur les premières 25 heures, intervalle de temps pour lequel l'arborescence est considérée comme petite (environ 150 – 180 μm), puis cette croissance est très fortement ralentie jusqu'à atteindre une quasi-stabilisation. Les arborescences étudiées en fin d'expérience (160 heures) sont considérées comme grandes. Dans le chapitre IV nous avons étudié la répartition dans l'espace de l'opacité dans chacun de ces deux cas. Dans la suite de ce chapitre nous allons faire de même en ce qui concerne l'analyse IR.

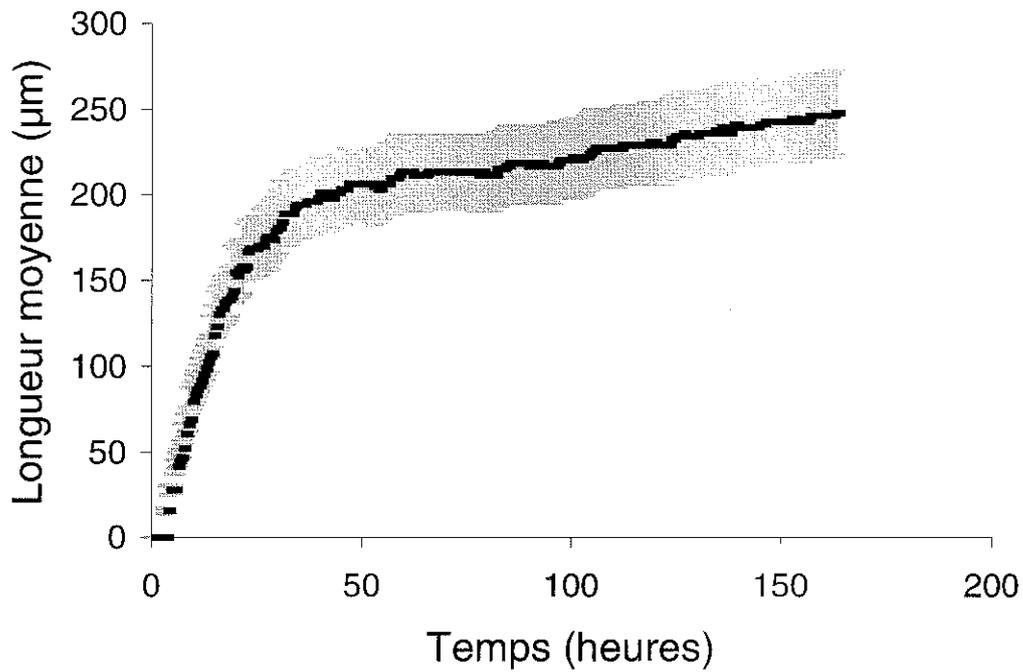


Fig. 5.4. Evolution de la longueur moyenne des arborescences d'eau (avec niveau de confiance de 95%) dans le temps (7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO₄, PEIS)

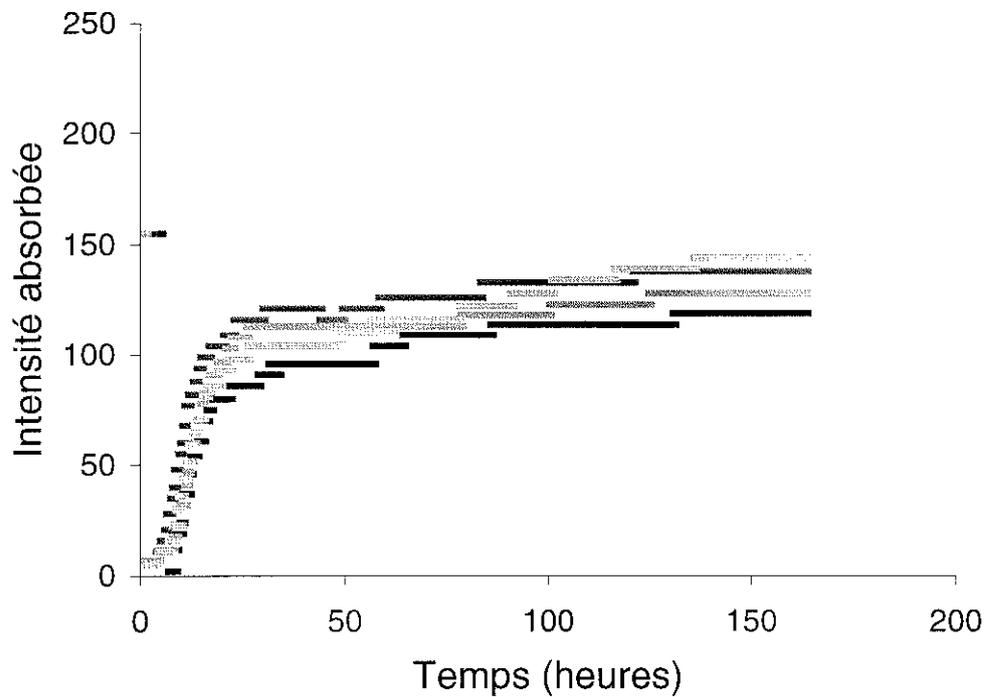
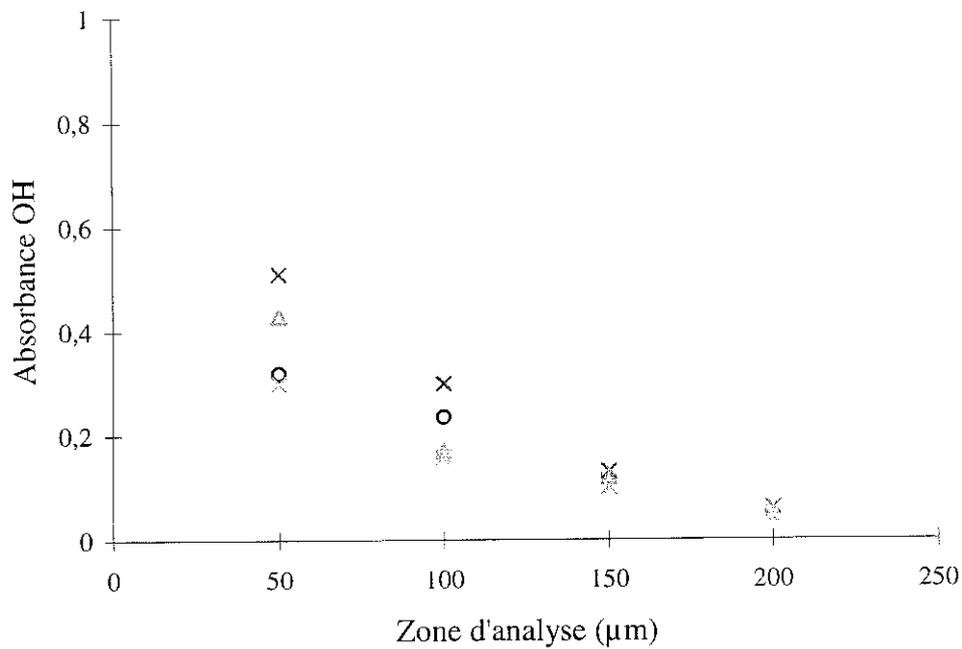


Fig. 5.5. Intensité de lumière absorbée par l'arborescence en fonction du temps, pour un pixel situé à 80 μm de l'aiguille d'eau (7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO₄, PEIS) – 4 éprouvettes

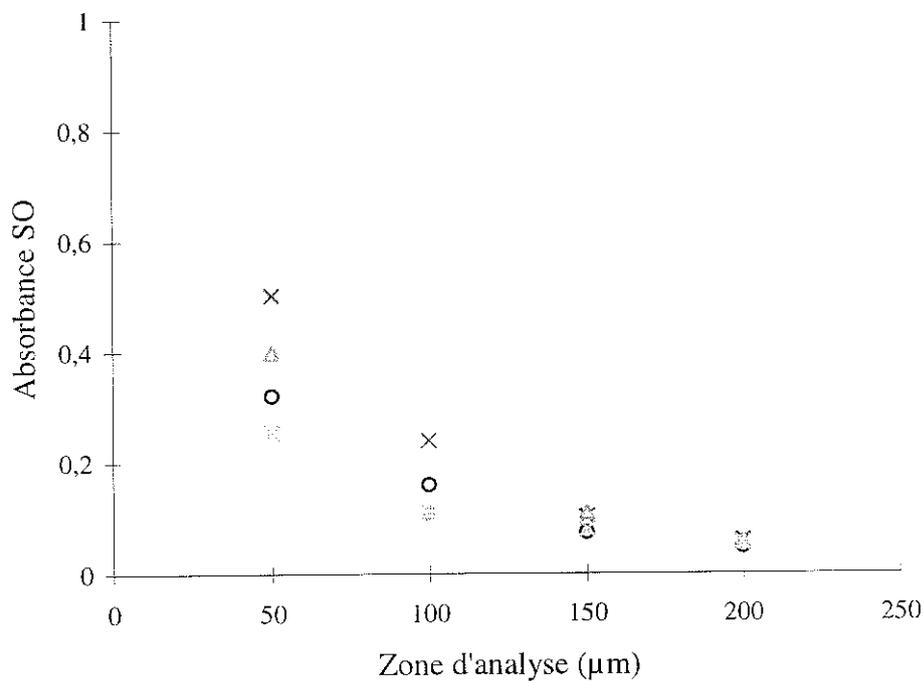
Etudions d'abord le cas de petites arborescences. Sur la figure 5.6 nous avons représenté l'évolution de l'intensité d'absorption dans l'IR des bandes O-H (a) et S-O (b). A l'aide de ces données nous pouvons en déduire l'évolution de la présence de l'eau et des ions SO_4^{2-} à l'intérieur de l'arborescence par pas de 50 μm le long de l'axe de l'arborescence. Dans le cas des petites arborescences, l'évolution est décroissante de la pointe vers le front de l'arborescence. Nous rappellerons que l'opacité, pour une petite arborescence, diminue lentement depuis son maximum situé dans la zone 0 – 50 μm de la pointe de l'aiguille (voir figure 4.2(a)).

Sur la figure 5.7, nous présentons la variation de l'intensité d'absorption des bandes O-H (a) et S-O (b) pour des grandes arborescences. Cette fois-ci, l'intensité d'absorption des bandes O-H et S-O est quasi constante à partir d'une distance de 50 μm de la pointe jusqu'au front de l'arborescence. Ce résultat est en concordance avec ceux obtenus lors de l'étude de l'opacité (figure 4.2 (b)) où nous avons constaté que l'évolution de l'opacité d'une grande arborescence était quasi constante.

La constatation ci-dessus fait abstraction des points d'analyse situés entre 0 et 50 μm de la pointe. En effet ces points ont de fortes chances d'être entachés d'une erreur car le positionnement exact de la fenêtre d'analyse IR à partir de l'extrémité de la pointe est délicat et il est fort probable que sur les premiers 50 μm nous analysons une petite partie de la solution électrolytique qui se trouve encore dans le bout de la pointe d'eau (figure 5.8).

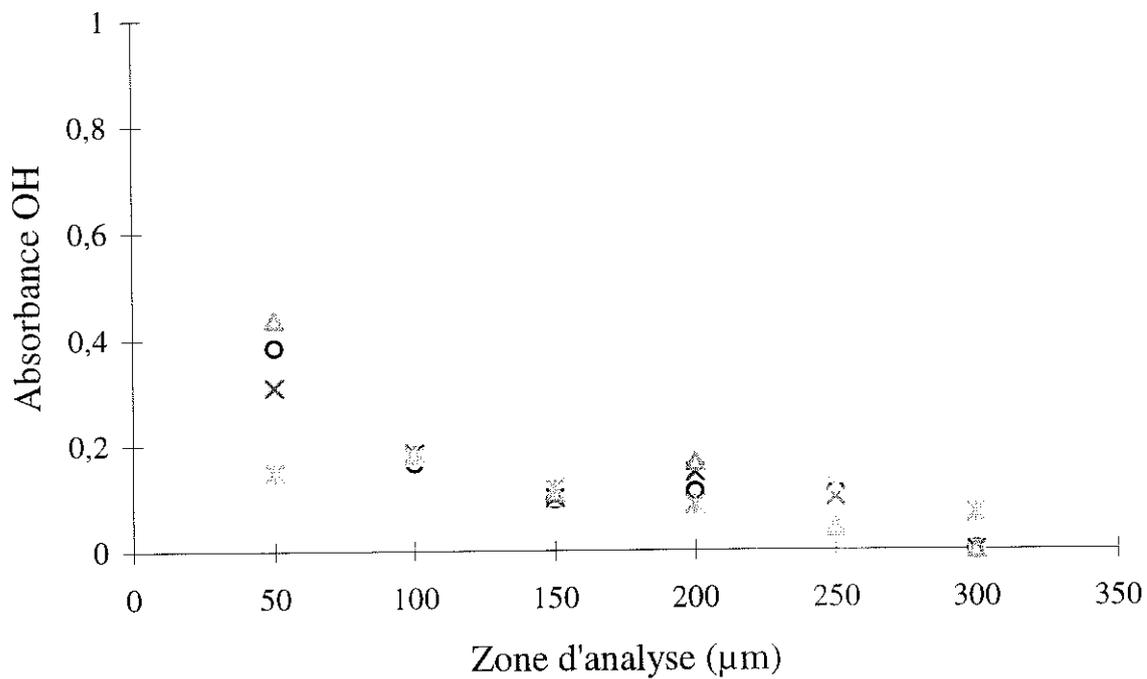


(a)

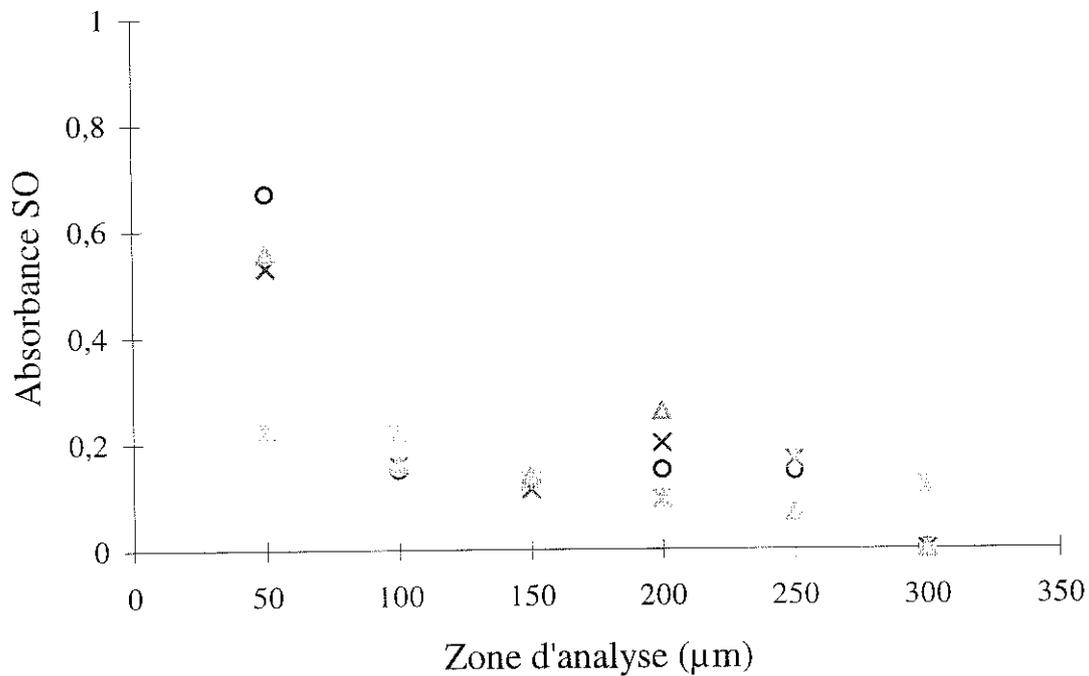


(b)

Fig. 5.6. Variation de l'intensité d'absorption des bandes OH (a) et SO (b) en fonction de la distance à l'aiguille d'eau, pour des "petites" arborescences (7 kV, 1500 Hz, 21h, longueurs des arborescences de 160-180 μm, 0,1M CuSO₄) – 4 éprouvettes



(a)



(b)

Fig. 5.7. Variation de l'intensité d'absorption des bandes OH (a) et SO (b) en fonction de la distance à l'aiguille d'eau, pour des "grandes" arborescences (7 kV, 1500 Hz, 21h, longueurs des arborescences 230-250 μm, 0,1M CuSO₄) – 4 éprouvettes

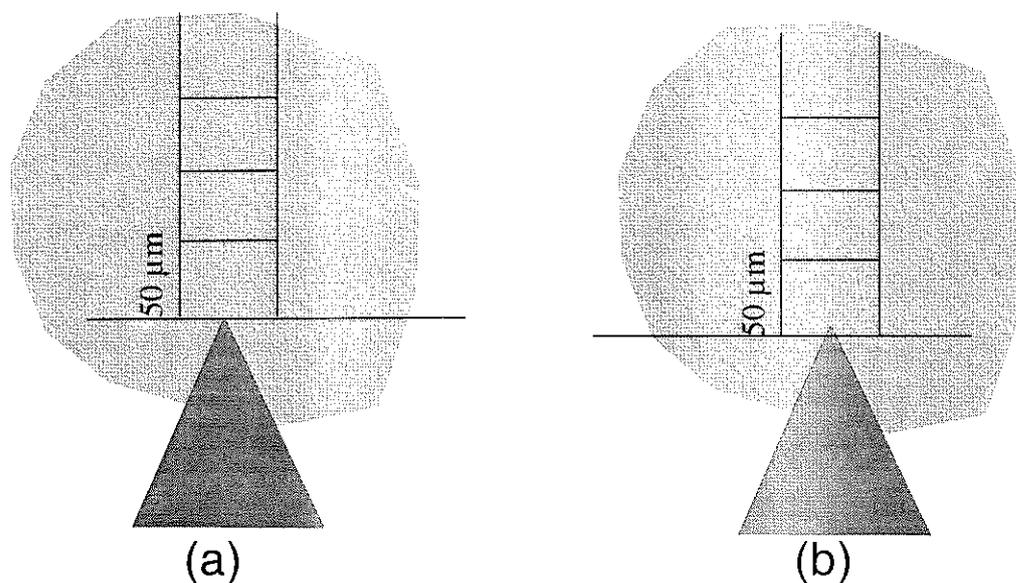


Fig. 5.8. Positionnement de fenêtre d'analyse IR : (a) bon positionnement ; (b) positionnement erroné car la fenêtre couvre le bout de la pointe

B. Distribution de l'eau et des ions dans le temps

La distribution de l'eau et des ions a été analysée pour différents temps de développement des arborescences (donc, différentes longueurs). Tout d'abord nous présenterons les résultats obtenus pour une solution de CuSO_4 à 0,1M, pour deux temps de développement : 21 heures (longueurs des arborescences comprises entre 160 – 180 μm) et 163 heures (longueurs de 230 – 260 μm). Sur la figure 5.9 est présentée l'évolution de l'absorbance correspondant à la bande O-H le long de l'axe de l'arborescence (pour différentes zones d'analyse), pour 4 éprouvettes à 21 h et 3 éprouvettes à 163h. Nous remarquons peu de différence entre les arborescences à 21 h et à 163 h. On peut expliquer cela de la façon suivante : soit les longueurs sont trop proches (même si l'écart de temps est important), la figure 5.4 montre en effet qu'à 21 h les arborescences ont déjà atteint les 2/3 de leur taille à 163 h, soit la zone d'analyse IR de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ne permet pas une distinction nette entre les valeurs. Si nous nous référons à la figure 5.5, nous observons que l'intensité absorbée par l'arborescence ne varie pas beaucoup à partir de 25 h, ce qui est en accord avec le peu de différence observé concernant l'absorbance de OH.

L'absorbance de SO présente aussi peu de différence pour les deux temps d'analyse, sauf pour la première zone d'analyse, pour laquelle l'absorbance SO à 163 h est plus importante qu'à 21 h. La courbe de variation de l'absorbance de la bande S-O au long de l'axe de l'arborescence est présentée dans l'annexe.

Dans l'attente d'une différence notable de longueur nous avons fait une deuxième expérience avec une solution à 0,05 M.

Les résultats concernant la variation de l'absorbance OH dans le temps, pour la zone comprise entre 50 et 100 μm de l'aiguille, pour les arborescences développées avec une solution de CuSO_4 à 0,05 M sont présentés sur la figure 5.10. De nouveau, on observe peu de différence pour 21 h, 141 h et 237 h.

Sur les figures 5.11 nous présentons la cinétique de développement des arborescences (7 kV, 1500 Hz, 0,05 M CuSO_4 , PE1S), les résultats correspondant à l'intensité absorbée pour un pixel situé à 100 μm de l'aiguille sont présentés sur la figure 5.12. Nous pouvons ainsi observer qu'à 21 heures les longueurs des arborescences ont atteint presque 2/3 de leur longueur atteinte à 200 heures et que l'opacité des arborescences semble se saturer après 50 heures. Donc il existe une bonne corrélation entre la variation de la longueur, l'opacité et la distribution de l'eau.

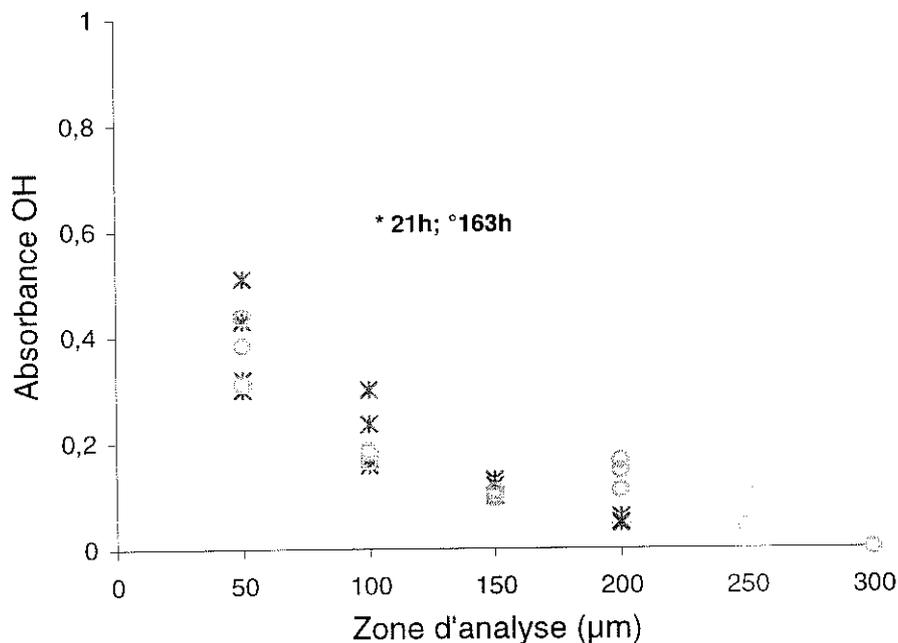


Fig. 5.9. Variation de l'absorbance de OH en fonction de la distance à l'aiguille d'eau, pour 2 temps de développement des arborescences 21 h et 163 h (7 kV, 1500 Hz, 0,1 M CuSO_4 , PE1S)

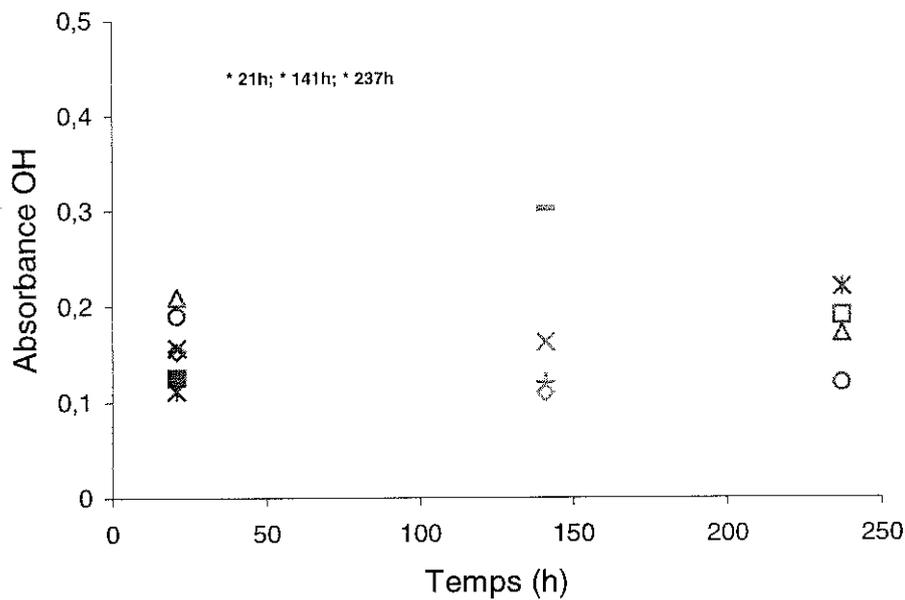


Fig. 5.10. Variation de l'absorbance de OH en fonction du temps de développement des arborescences : 21 h, 141 h et 237 h, pour la zone d'analyse située entre 50 et 100 μm de l'aiguille (7 kV, 1500 Hz, 0,05 M CuSO_4 , PEIS)

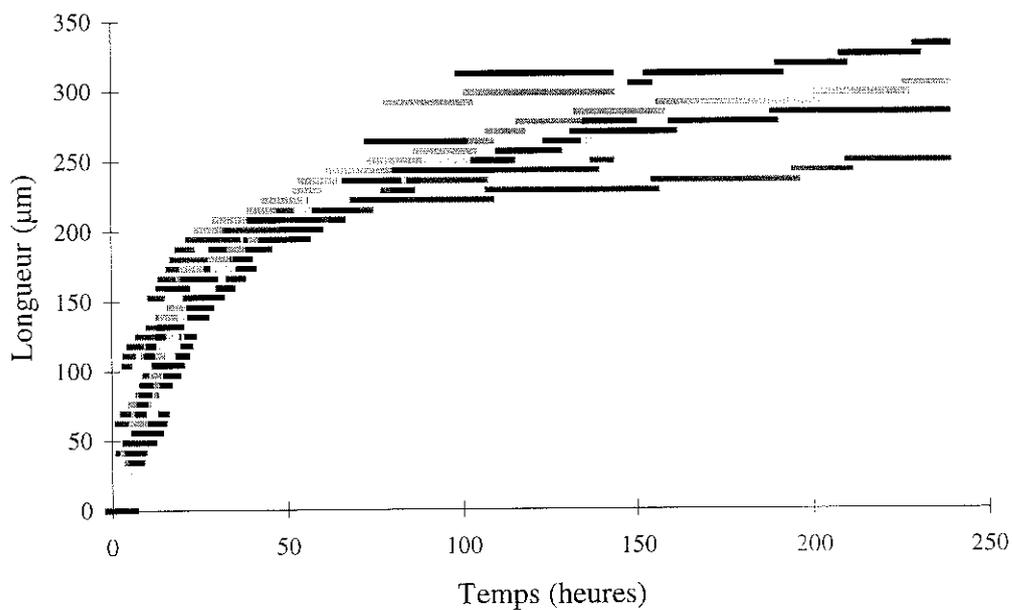


Fig. 5.11. Cinétique de propagation des arborescences d'eau (7 kV, 1500 Hz, 0,05 M CuSO_4 , PEIS)

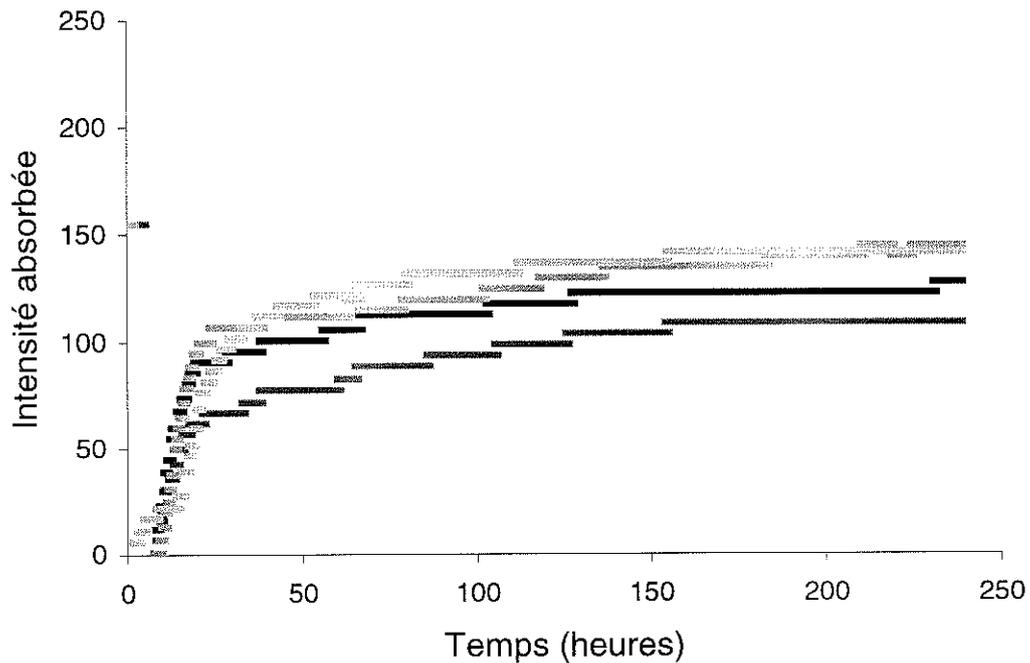


Fig. 5.12. Intensité absorbée en fonction du temps, pour un pixel à 100 μm de l'aiguille d'eau (7 kV, 1500 Hz, 0,05 M CuSO_4 , PE1S) – 4 éprouvettes

Une troisième tentative a été réalisée en faisant l'étude avec une solution électrolytique de plus faible concentration à savoir 0,01 M. Sur la figure 5.13 est présentée la variation de l'absorbance correspondant à la bande O-H dans le temps pour la concentration de 0,01 M d'une solution de CuSO_4 . Malgré la dispersion des résultats, nous pouvons enfin observer une différence entre les valeurs de l'absorbance obtenues pour un temps court de développement des arborescences (21 h) et un temps plus long.

L'étude de la distribution de l'eau et des ions dans le temps confirme donc la corrélation observée avec la croissance de l'arborescence en longueur, mais aussi avec l'évolution de l'opacité.

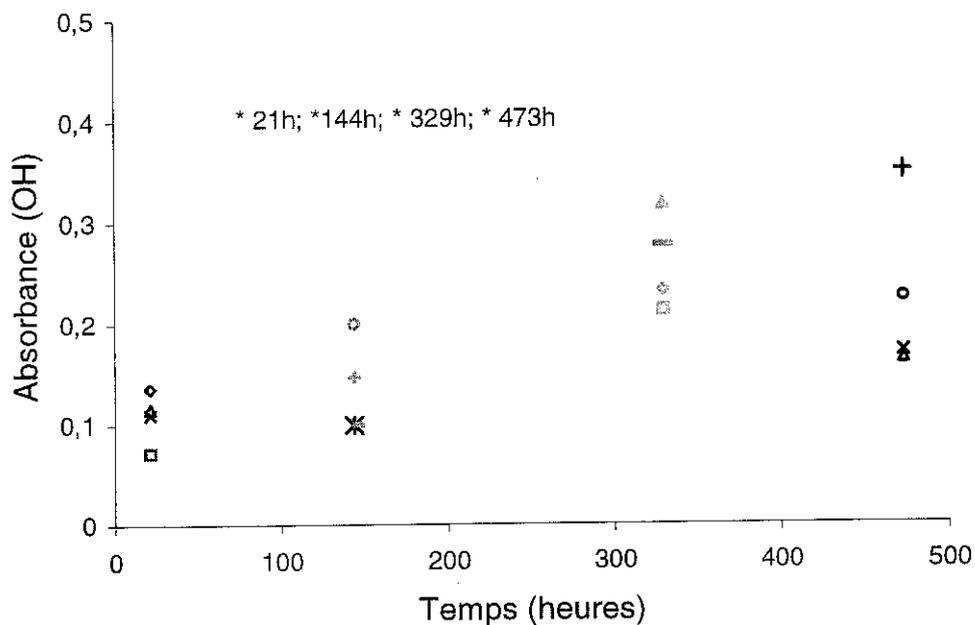


Fig. 5.13. Variation de l'absorbance de OH en fonction du temps de développement des arborescences : 21 h, 141 h, 329 h et 473 h, pour la zone d'analyse située entre 50 et 100 μm de l'aiguille (7 kV, 1500 Hz, 0,01 M CuSO_4 , PE1S)

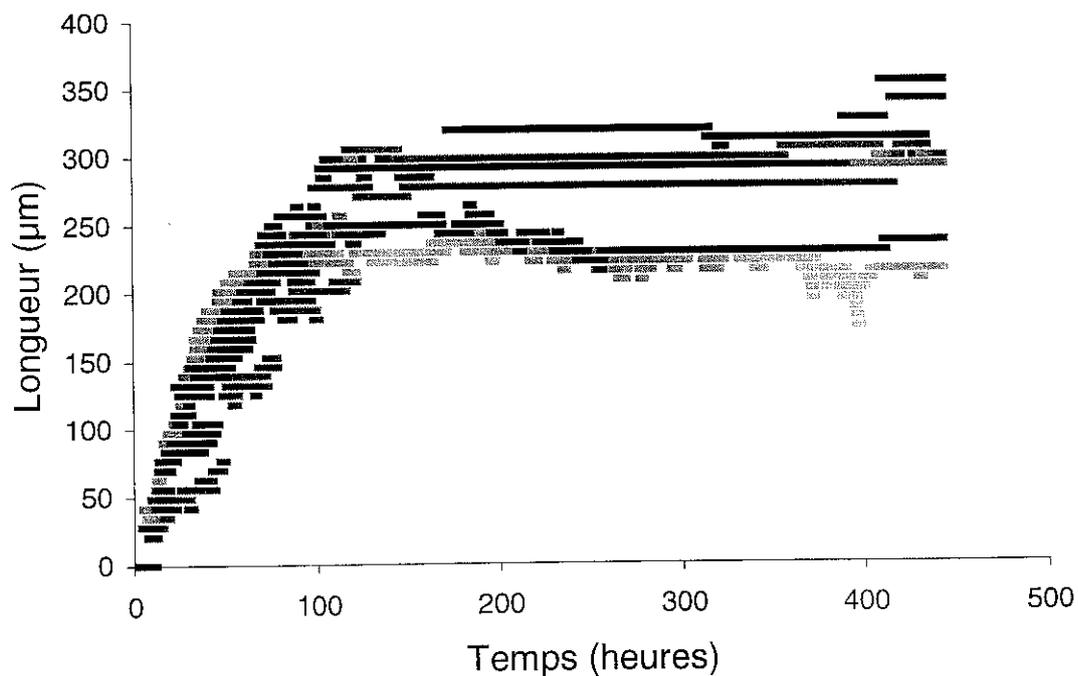


Fig. 5.14. Longueur des arborescences d'eau en fonction du temps (7 kV, 1500 Hz, 0,01 M CuSO_4 , PE1S)

Suite à tous ces résultats nous pouvons conclure que pour les temps longs, pour lesquels une quasi-saturation en longueur se produit, il n'y a pas de variation de la distribution de l'eau dans l'arborescence. Les temps courts (< 20 h) pourront permettre de mieux observer l'évolution de l'eau et des ions, mais comme le temps court correspond à une arborescence petite, notre système d'analyse, basé sur une fenêtre de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, limitera les zones possibles d'analyse de l'arborescence (à une voire à deux !).

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'opacité est influencée par divers paramètres. Est-ce que la distribution de l'eau et des ions varie aussi suivant la nature du sel, la concentration de l'électrolyte ou la fréquence ? Nous avons regardé ci-après quelle pouvait être l'influence de ces paramètres sur la distribution de l'eau et des ions.

5.2.2. Influence de divers paramètres

A. La concentration de l'électrolyte

Nous savons que la concentration de l'électrolyte joue un rôle important dans le développement de l'arborescence et, en particulier, dans la cinétique de son développement [24]. Nous cherchons ici à savoir dans quelle mesure les diverses concentrations de la solution initiale ont un impact sur la solution contenue dans l'arborescence. Une réponse à cette question devrait nous permettre de mieux comprendre le rôle que jouent les ions dans la formation de l'arborescence d'eau.

Nous avons fait des analyses IRTF sur des petites arborescences de longueur de 160-200 μm , développées à 1500 Hz avec une solution de CuSO_4 à 0,1 ; 0,05 ; 0,01 et 0,001M.

Sur la figure 5.16, nous présentons les résultats obtenus pour la zone située entre 50 et 100 μm de l'aiguille pour l'absorbance des bandes O-H (a) et S-O (b). Alors que nous nous attendions à trouver des valeurs différentes pour les absorbances, étant donné que les concentrations initiales sont très différentes, l'ordre décroissant de nos concentrations initiales de 0,1 à 0,01 M se traduit par une légère décroissance des absorbances de O-H et S-O dans l'arborescence sans toutefois présenter une proportionnalité dans les écarts d'absorbance.

La concentration de la solution 0,001 M présente une évolution différente. Une hypothèse possible est le fait que le temps nécessaire pour atteindre la longueur choisie dans cette analyse (150-200 μm) est bien plus long (voir figure 5.15) que celui nécessaire pour les concentrations plus élevées (dans le cas d'une concentration $c = 0,001$ M le temps t est de l'ordre de 100 h et pour $c = 0,1$ M il est de l'ordre de 20 h). Donc, même si au final les longueurs sont à peu près identiques pour les 4 concentrations, plus le temps est long, plus de nouvelles branches peuvent se former à partir de la pointe et on peut s'attendre à ce que l'arborescence contienne une concentration en eau et en ions plus grande. Nous avons vu que pour une longueur d'environ 160 μm on est encore dans une zone de la cinétique correspondant à la propagation rapide, où il y a encore une évolution de la concentration en eau et ions dans le temps (ce qui n'est plus le cas pour les grandes arborescences, c'est à dire dans la zone de quasi-saturation).

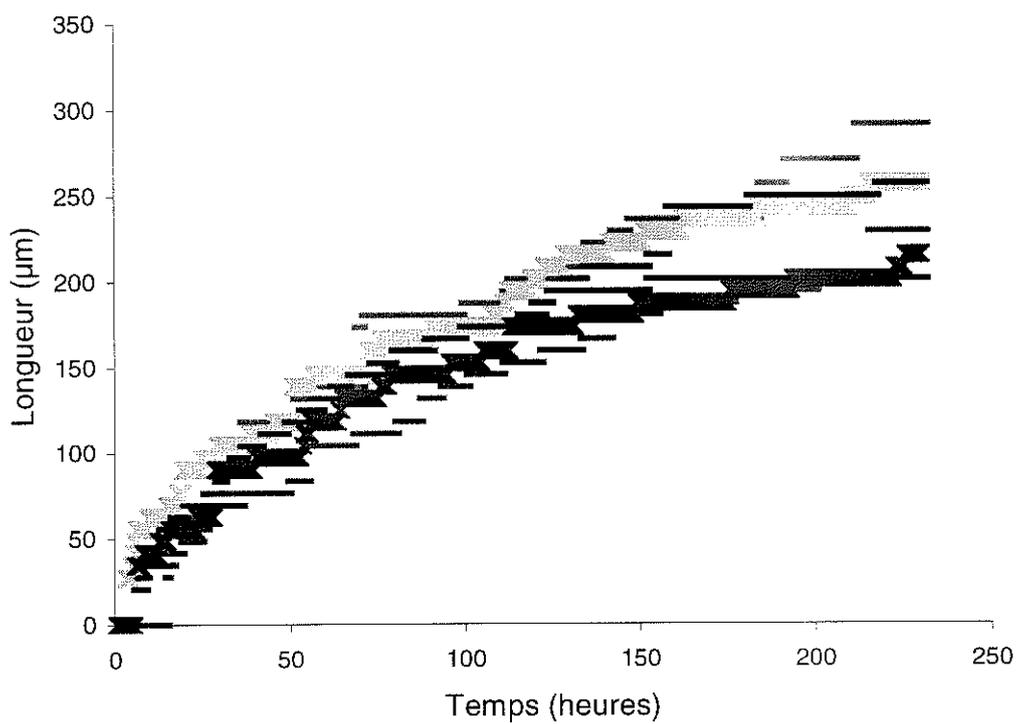
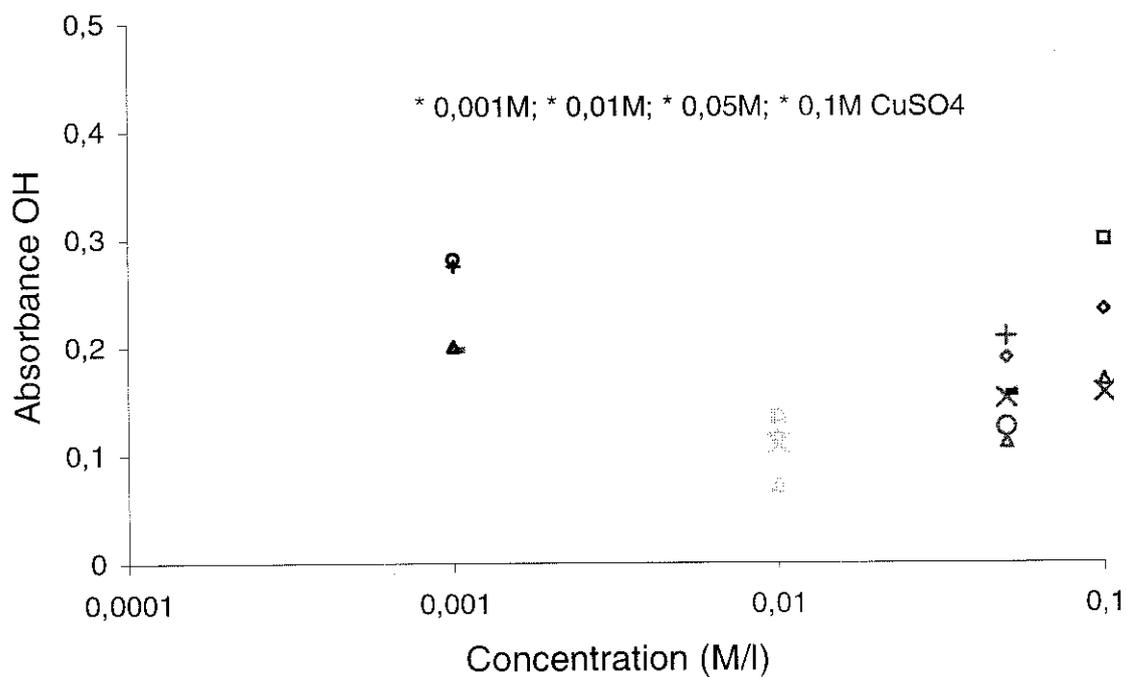
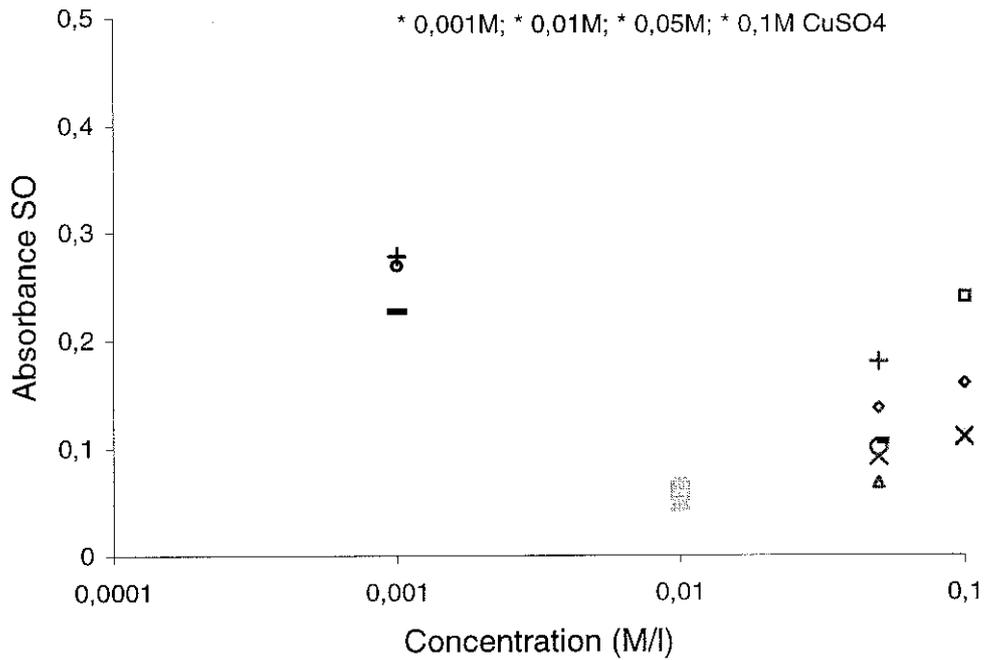


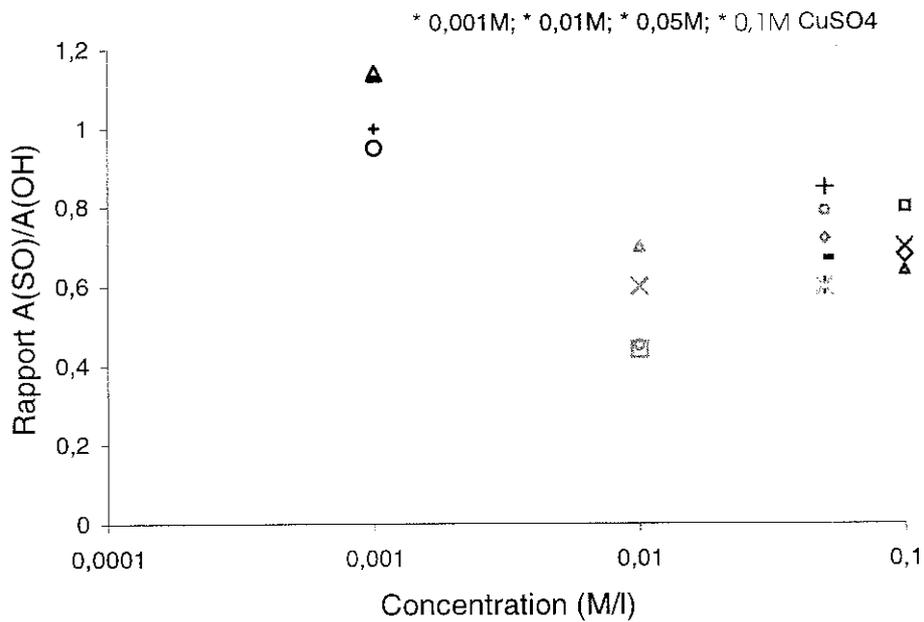
Fig. 5.15. Propagation des arborescences d'eau dans le temps (7 kV, 1500 Hz, 0,001 M CuSO₄, PEIS)



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.16. Variation de l'absorbance de OH (a), SO (b) et du rapport Absorbance (SO)/Absorbance (OH) (c) en fonction de la concentration de l'électrolyte: 0,1 ; 0,05 ; 0,01 et 0,001 M, pour la zone d'analyse située entre 50 et 100 μm de l'aiguille (7 kV, 1500 Hz, CuSO_4 , PEIS). Les longueurs des arborescences sont comprises entre 160 et 200 μm

Si nous considérons seulement les 3 concentrations (0,1 ; 0,05 et 0,01 M) et si nous analysons la variation du rapport des absorbances des bandes S-O et O-H ($A(\text{SO})/A(\text{OH})$), nous pouvons remarquer (voir figure 5.16(c)) que ce rapport reste, dans la limite d'une incertitude de 15%, à peu près constant ($0,8 \pm 0,2$). Donc même si la concentration de la solution de départ a été diminuée de 10 fois, le rapport des deux absorbances diminue très peu. Comme nous l'avons vu ci-dessus, la concentration de 0,001 M n'a pas, apparemment, le même comportement ; dans ce cas, le rapport $A(\text{SO})/A(\text{OH})$ est d'environ $1 \pm 0,1$. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que l'absorbance de la bande S-O pour une concentration de 0,001 M est supérieure à celle obtenue pour une concentration de 0,1 M, parce que le temps de développement nécessaire pour atteindre une longueur identique est très différent.

B. La nature du sel

Nous avons étudié l'influence de la nature de l'électrolyte sur la distribution de l'eau et des ions, pour des arborescences de longueur $L = 160-190 \mu\text{m}$. Sur la figure 5.17 nous présentons les résultats IR obtenus pour 2 solutions de même concentration (0,1M) de CuSO_4 et NaNO_2 . Pour une comparaison plus facile, nous présentons sur la figure 5.18 les valeurs obtenues dans la zone située entre 50 et 100 μm de l'aiguille, zone considérée comme représentative et comportant moins de causes d'erreur que les autres. Malgré la grande dispersion des résultats, il semble que l'absorbance de la bande O-H pour la solution NaNO_2 soit plus grande que l'absorbance de OH correspondante pour les éprouvettes avec CuSO_4 . Sur la figure 5.19 nous présentons aussi les résultats pour les absorbances correspondantes aux ions NO_2^- et SO_4^{2-} ; dans ce cas, il faut tenir compte du fait que les valeurs du coefficient d'absorbance ϵ sont différentes. Ainsi, nous avons déterminé le coefficient d'absorbance de NO_2^- avec $\epsilon_{\text{NO}} \approx 250$ et de SO_4^{2-} avec $\epsilon_{\text{SO}} \approx 800$; ceci montre que l'ion SO_4^{2-} absorbe presque 3 fois plus dans l'IR que l'ion NO_2^- . En comparant les valeurs d'absorbance présentées sur la figure 5.19, nous pouvons remarquer, qu'en moyenne, les ions NO_2^- ($A_{\text{NO}} = 0,0705$) sont plus nombreux dans l'arborescence que le ions SO_4^{2-} ($A_{\text{SO}} = 0,155$), pour des longueurs identiques d'arborescences.

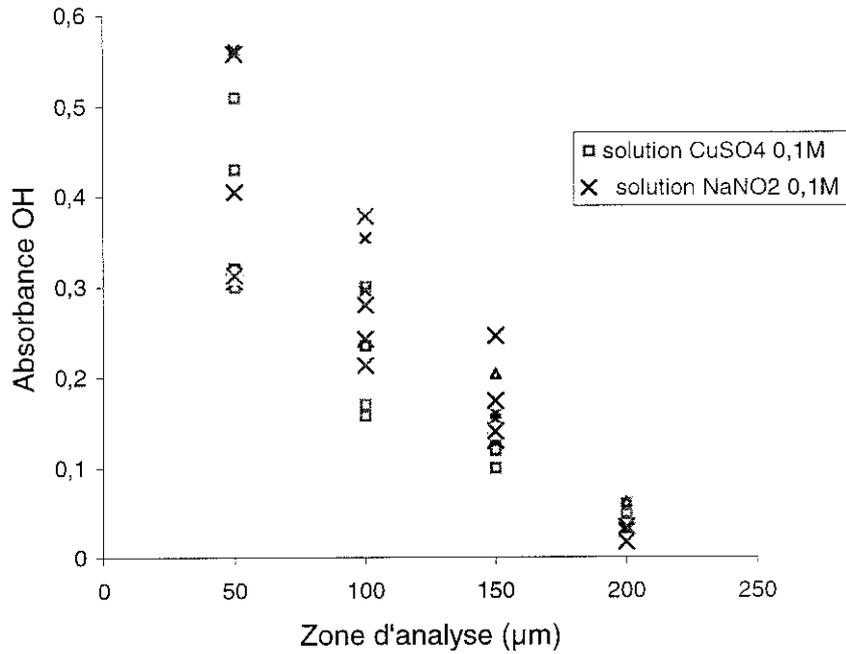


Fig. 5.17. Absorbance de OH en fonction de la distance à l'aiguille pour 2 solutions 0,1M CuSO_4 et 0,1M NaNO_2 , pour des arborescences de 150-190 μm longueur (7 kV, 1500 Hz, PEIS)

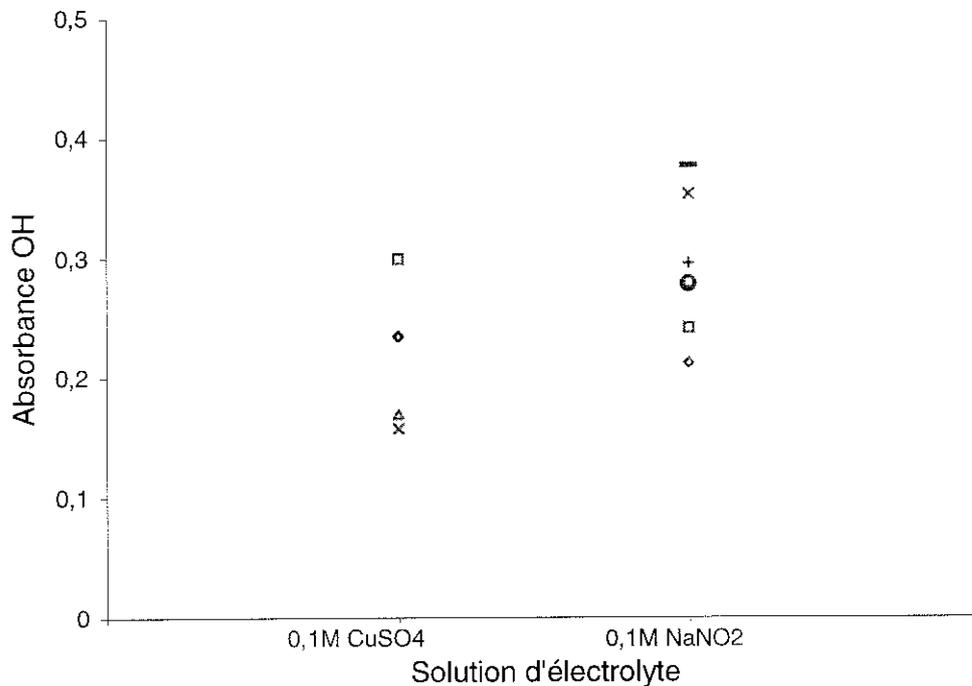


Fig. 5.18. Absorbance de OH pour la zone d'analyse 50-100 μm de l'aiguille, pour 2 solutions 0,1M CuSO_4 et 0,1M NaNO_2 , pour des arborescences de 150-190 μm longueur (7 kV, 1500 Hz, PEIS)

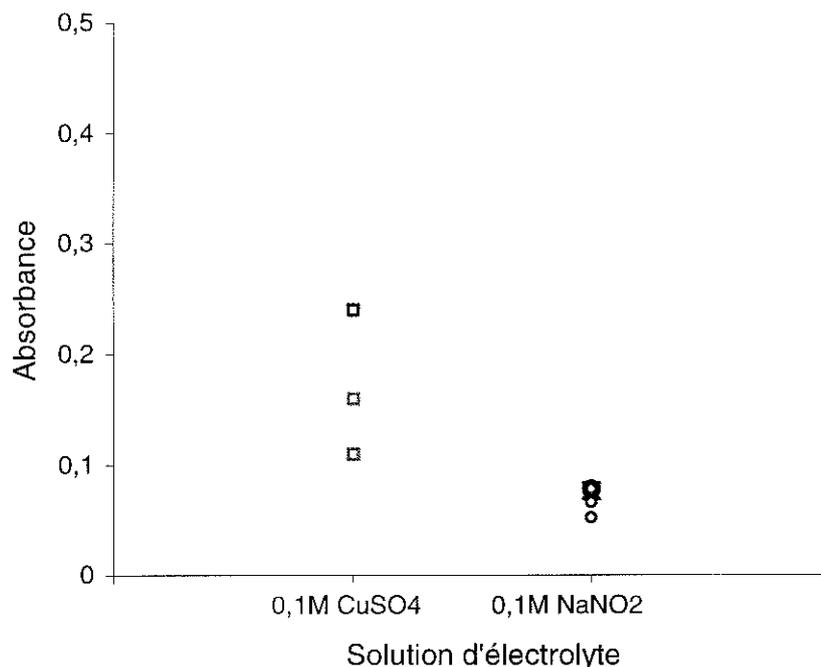
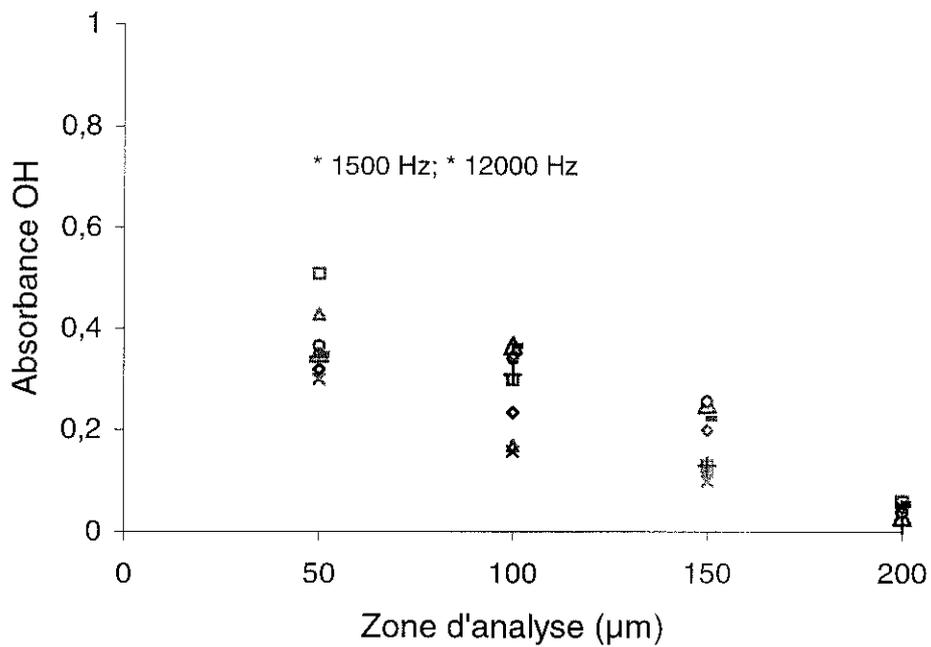


Fig. 5.19. Absorbance de SO (carré bleu) et NO (cercle rouge) pour la zone d'analyse 50-100 μm de l'aiguille, pour 2 solutions 0,1M CuSO_4 et 0,1M NaNO_2 , pour des arborescences de 150-190 μm longueur (7 kV, 1500 Hz, PE1S)

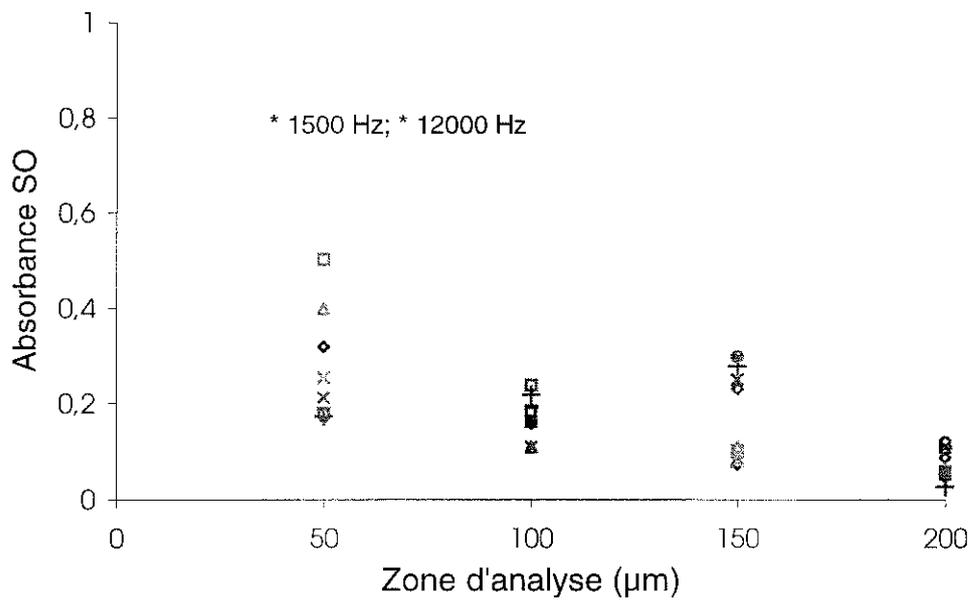
C. La fréquence de la tension appliquée

Nous avons aussi étudié la distribution de l'eau et des ions pour deux fréquences : 1,5 kHz et 12 kHz, avec la solution électrolytique de CuSO_4 à 0,1M.

Sur la figure 5.20 nous présentons les absorbances OH (a) et SO (b) pour des petites arborescences (150 à 180 μm de longueur), pour différentes zones. Pour les deux absorbances, une première remarque que nous pouvons faire est qu'à 12 kHz les valeurs semblent varier de la même manière le long de l'arborescence qu'à 1,5 kHz (les deux absorbances décroissent de l'aiguille vers le front de l'arborescence). Quant à la comparaison 12 kHz et 1,5 kHz, la dispersion des résultats ne rend pas possible une distinction majeure entre l'absorbance OH à 12 kHz par rapport à celle mesurée à 1,5 kHz, mais toutefois on remarque que l'absorbance OH à 12 kHz est un peu plus grande que celle obtenue dans le cas de 1500 Hz (un écart relatif de 40 %).



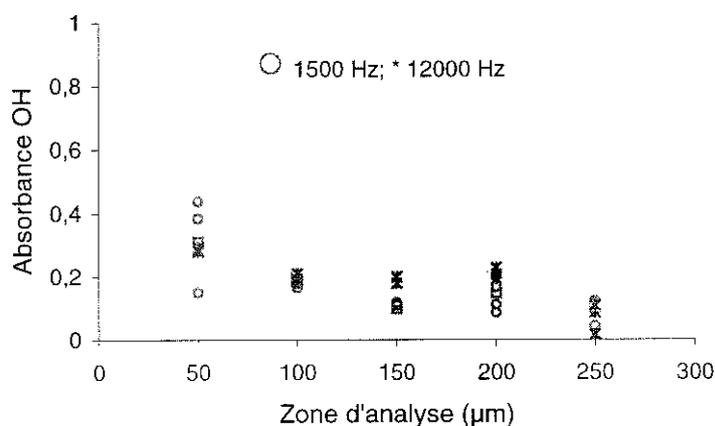
(a)



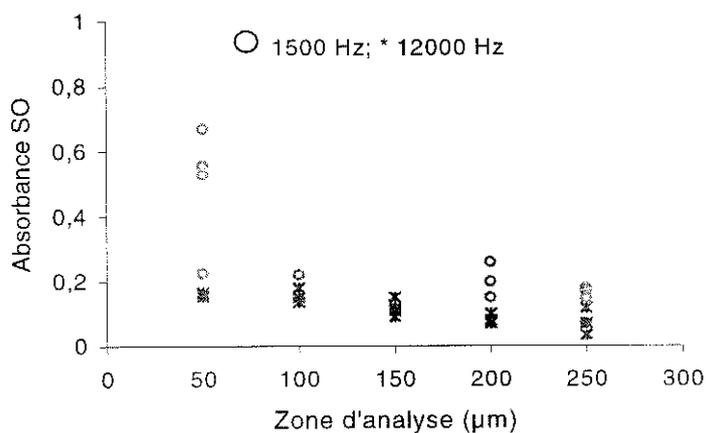
(b)

Fig. 5.20. Absorbance de OH (a) et SO (b) en fonction de la longueur, pour 2 fréquences 1,5 kHz et 12 kHz, pour des arborescences petites (150-190 μm en longueur, 0,1M CuSO₄, PE1S)

Dans le cas des grandes arborescences (figure 5.21), nous remarquons aussi des valeurs presque constantes pour les absorbances OH et SO le long de l'arborescence, pour les 2 types d'arborescence (développée à 12 kHz ou à 1,5 kHz). En ce qui concerne l'absorbance OH, les différences entre 1,5 kHz et 12 kHz ne sont pas majeures, on constate toutefois que les valeurs obtenues pour les arborescences développées à 12 kHz sont un peu plus grandes que celles obtenus pour un développement à 1,5 kHz (un écart relatif de 45% pour la zone comprises entre 100 et 200 μm de l'aiguille et de l'ordre de 10% pour les autres zones). En ce qui concerne l'absorbance SO, à 1,5 kHz elle semble être supérieure à celle obtenue à 12 kHz seulement pour les derniers 100 μm analysés (entre 150 et 250 μm de l'aiguille).



(a)



(b)

Fig. 5.21. Absorbance de OH (a) et SO (b) en fonction de la longueur, pour 2 fréquences 1,5 kHz et 12 kHz, pour des arborescences grandes (230-250 μm en longueur, 0,1M CuSO_4 , PEIS)

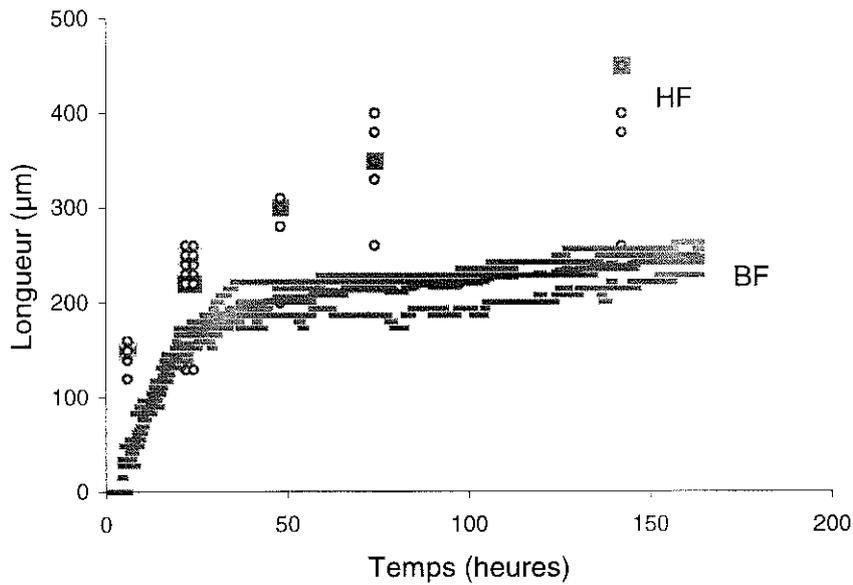


Fig. 5.22. Evolution de la longueur des arborescences d'eau dans le temps (0,1M CuSO_4 , PEIS) pour 2 fréquences : 1,5 kHz et 12 kHz

Les résultats obtenus sur la distribution de l'eau et des ions sur des arborescences d'eau développées à 1,5 kHz et 12 kHz ne permettent pas d'observer une différence nette entre les deux fréquences, mais on constate toutefois que les absorbances OH et SO sont un peu plus importante à 12 kHz qu'à 1,5 kHz.

5.3. Distribution de l'eau et des ions dans les arborescences d'eau pendant leur régression

Nous venons de présenter la distribution de l'eau et des ions pendant la croissance des arborescences d'eau, en faisant varier divers paramètres tels que la concentration ou la nature de l'électrolyte, la fréquence de la tension appliquée. Nous avons ainsi prouvé qu'il existe bien une corrélation entre l'opacité de l'arborescence et la distribution de l'eau et des ions dans l'arborescence. Mais ces résultats ne nous permettent pas de dire quel élément de l'arborescence (l'eau et/ou les ions) rend celle-ci visible. Pour tenter de trouver une réponse, nous reprenons les expériences présentées dans le chapitre IV concernant la régression des arborescences en absence ou en présence de champ électrique et nous discuterons les résultats issus des analyses IR sur les éprouvettes dans lesquelles les arborescences avaient régressé.

5.3.1. Régression en absence du champ électrique

Nous avons présenté dans le paragraphe 4.2.2, une des expériences qui nous a permis de suivre la régression des arborescences d'eau en absence du champ électrique. Reprenons brièvement l'expérience décrite dans le paragraphe mentionné : après 21 h sous tension à 7 kV et 1500 Hz, avec une solution de CuSO_4 à 0,1M, les petites arborescences formées (dont les longueurs sont comprises entre 150 et 200 μm) ont été ensuite laissées hors champ électrique pendant 141 h ou 309 h. Pendant toute la durée de l'expérience, les acquisitions d'images des éprouvettes ont permis d'analyser l'évolution de la longueur et de l'opacité qui augment simultanément sous tension et décroissent lorsque la tension est coupée (figures 4.10 et 4.11) : au bout de 140 heures hors tension, l'arborescence a complètement disparu.

Ces observations ont été complétées par des analyses par spectroscopie IRTF dans le but d'examiner si la zone de l'arborescence dont l'opacité a entièrement disparu contient encore de l'eau et des ions.

Au cours de l'expérience nous avons donc prélevé à différents temps des éprouvettes parmi les 14 qui avaient été mises simultanément sous tension :

- quatre éprouvettes au moment de la mise hors tension de l'ensemble;
- trois éprouvettes après 141 h hors tension ;
- quatre éprouvettes après 309 h hors champ.

Sur la figure 5.23 nous présentons l'absorbance de la bande O-H en fonction de la distance à l'aiguille pour les 3 temps d'analyses. Dans chacune des 4 zones analysées l'absorbance de la bande O-H a fortement diminué. Pour une meilleure visualisation, nous avons représenté sur la figure 5.24 l'absorbance de la bande O-H pour les 3 temps d'analyse, pour la zone située entre 50 et 100 μm de la pointe. Ainsi, si au moment de la mise hors tension on avait une valeur en absorbance OH de $0,22 \pm 0,08$, après 141 h ou 309 h hors tension on retrouve seulement $0,027 \pm 0,005$. Donc, l'absorbance a diminué d'au moins 4 fois, voire 6 fois, entre l'instant zéro de l'arrêt de la tension et 141 h hors tension.

Cette forte diminution se retrouve dans les 3 autres zones analysées, malgré la dispersion des résultats. Nous considérons que le niveau du bruit de fond est inférieur à 0,01.

Nous pouvons tirer une première conclusion de ces mesures : la disparition de l'opacité de l'arborescence après coupure de la tension s'accompagne de la quasi-disparition de l'eau de l'arborescence. Il est donc fort probable que l'eau soit responsable de l'opacité de l'arborescence.

Quelle est la distribution en ions pour les mêmes points d'analyse ? Sur la figure 5.25 est présentée l'absorbance de la bande S-O en fonction de la distance à l'aiguille. Dans ce cas, la diminution est moins forte, elle est presque inexistante pour les dernières zones analysées (entre 100 et 200 μm de l'aiguille). Si on se réfère de nouveau à la zone situé entre 50 et 100 μm de la pointe (figure 5.26), au moment de la coupure de la tension l'absorbance de la bande S-O est d'environ $0,15 \pm 0,06$ tandis qu'après 141 h hors tension on la retrouve autour de $0,11 \pm 0,03$ ou $0,09 \pm 0,03$ pour 309 h hors tension.

Donc l'absorbance de la bande S-O se réduit après l'arrêt de la tension, mais cette réduction est faible : au maximum de 1,5 fois entre le moment de l'arrêt de la tension et la disparition visuelle de l'arborescence sur une distance entre 0 et 100 μm de l'aiguille et dans les autres zones, la réduction est encore plus faible.

Une image plus fine de ces résultats est présentée sur la figure 5.27. Nous y avons représenté les spectres obtenus pour 2 échantillons : (a) au moment de l'arrêt de la tension (après 21 h sous tension) et (b) après 309 h hors tension. Les bandes caractéristiques de la vibration des liaisons S-O (à 1100 cm^{-1}) et O-H (à 1640 cm^{-1}) montrent la faible diminution de la concentration en ions SO_4^{2-} après l'arrêt de la tension et la forte diminution de la quantité de l'eau, qui se trouvent dans l'arborescence.

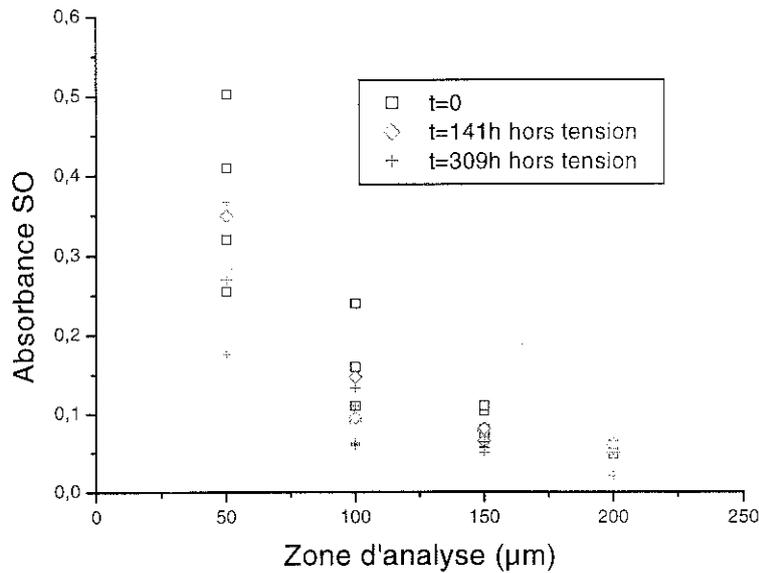


Fig.5.25. Variation de l'absorbance SO en fonction de la distance à l'aiguille, pour différents temps t ($t = 0$, $t = 141$ h hors tension et $t = 309$ h hors tension). Arborescences développées sous 7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO_4 , pendant 21 heures.

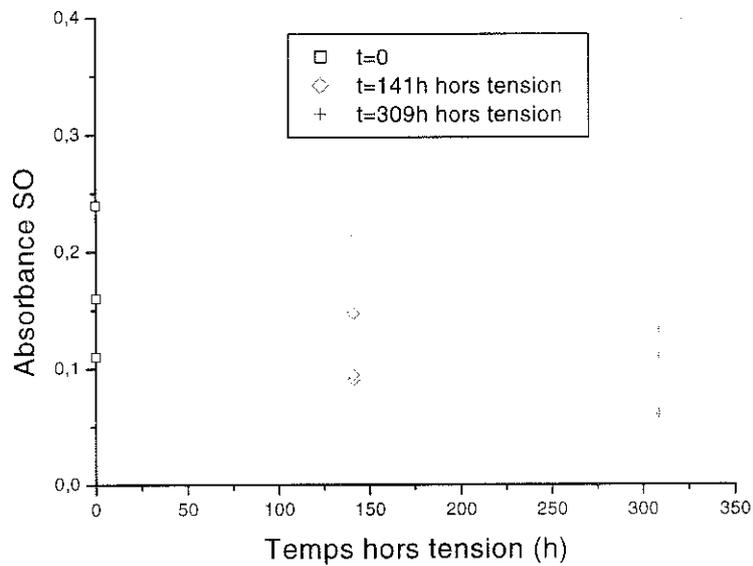
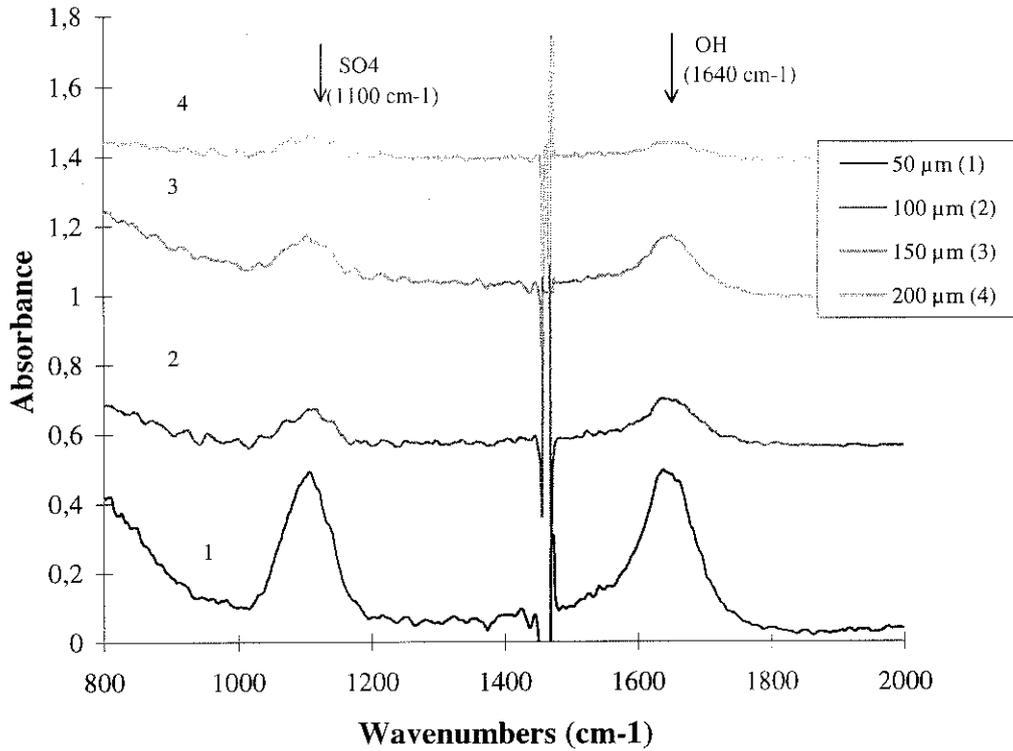
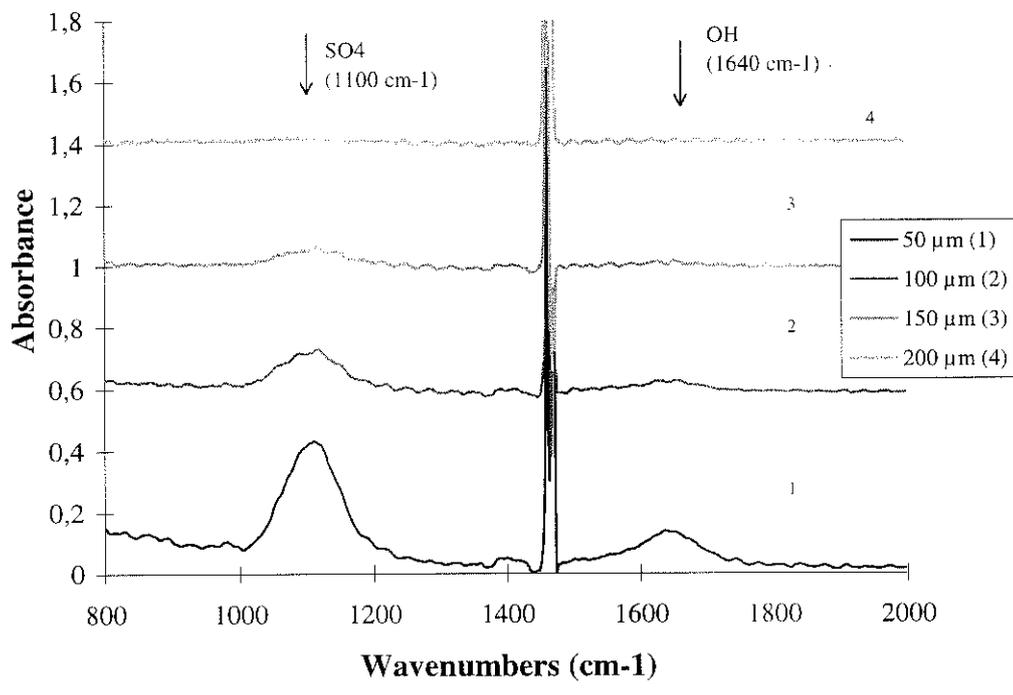


Fig.5.26 Variation de l'absorbance SO pour la zone située entre 50 et 100 μm de l'aiguille, pour différentes valeurs du temps t ($t = 0$, $t = 141$ h hors tension et $t = 309$ h hors tension). Arborescences développées sous 7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO_4 , pendant 21 heures.



(a)



(b)

Fig. 5.27. (a) Spectres correspondants à une éprouvette avec arborescence d'eau de $160 \mu\text{m}$ (21 h sous tension 7 kV à 1500 Hz) ; (b) Spectres correspondants à une éprouvette avec arborescence d'eau laissée 309 h hors champ après 21 h d'application de la tension (7 kV à 1500 Hz)

Remarque : Les spectres ont été décalés vers le haut du graphique pour une meilleure comparaison

Les ions SO_4^{2-} , dans leur grande majorité, n'ont pas suivi l'eau dans son retrait du polymère après la coupure de la tension. Cette observation est intéressante en elle-même et nous en reparlerons dans la discussion à propos des mécanismes de formation des arborescences. Ce que nous devons retenir ici c'est que les ions sont restés alors que l'eau a disparu : l'opacité, qui a disparu aussi, était donc bien due à l'eau comme cela a toujours été supposé mais sans jamais avoir été directement démontré. En fait, ce qui avait été supposé ou admis implicitement était un peu différent : on considérait que l'eau pénétrait avec ses ions pour former l'arborescence et que c'était la solution électrolytique dans son ensemble qui était responsable de l'opacité. Nos observations montrent de plus que les ions ne suivent pas nécessairement les molécules d'eau ; nous examinerons cette question de manière plus détaillée au cours de la discussion.

5.3.2. Régression sous champ électrique

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre IV, dans des conditions particulières, un phénomène surprenant peut avoir lieu : la régression des arborescences d'eau sous champ électrique. La régression est définie pour nous comme la diminution en longueur de l'arborescence, longueur toujours mesurée par rapport à l'aiguille d'eau ; parfois, dans la zone d'où l'arborescence s'est retiré, une faible "empreinte" ou "image" de l'arborescence est encore visible.

Nous présenterons par la suite des résultats obtenus après analyse par micro spectroscopie IRTF pour 2 types d'expériences : des expériences où les arborescences ont été développées avec une solution de NaCl à 0,1M et celles pour lesquelles on a utilisé une solution de CuSO_4 à 0,5M. Les deux types d'expériences ont été réalisés à 5 kV et 12 kHz.

❖ Régression en utilisant une solution de NaCl

Nous avons décrit dans le chapitre IV (§4.2.3.) une des deux expériences qui nous ont permis d'observer la régression des arborescences d'eau sous champ alternatif ; les conditions de manipulation étaient les suivantes : 5 kV et 12 kHz, solution électrolytique de NaCl à 0,1M, éprouvettes injectées en PE1.

Pour la première expérience faite, après la mise sous tension des 9 éprouvettes, nous observons (figure 4.12) une croissance rapide des arborescences (après environ 200 h elles atteignent une longueur moyenne de 1100 μm), une quasi-saturation a lieu pendant environ 300 h, ensuite une lente régression des arborescences se poursuit sur 500 h. La régression est bien visible dans 6 éprouvettes. Comment se reflète cette disparition partielle de l'arborescence dans la distribution de l'eau et des ions ?

Pour répondre à cette question nous avons analysé 3 éprouvettes dans lesquelles les arborescences d'eau avaient régressé. Nous présenterons par la suite les résultats obtenus pour un seul échantillon, pour les deux autres on a obtenu un même comportement.

Sur la figure 5.28 nous présentons les spectres obtenus à partir d'un échantillon de 80 μm découpé d'une éprouvette pour laquelle l'arborescence avait régressé : au moment de la découpe la longueur était de 500 μm (temps d'application de la tension $t \approx 1000$ h) ; la longueur maximale de l'arborescences avait atteint les 1100 μm (obtenue pour $t \approx 300$ h). Nous nous sommes intéressés à l'absorption des bandes O-H à 3400 cm^{-1} et O-H à 1640 cm^{-1} . les deux bandes étant des bandes caractéristiques de l'eau. Nous rappelons que la solution de NaCl ne permet pas une analyse IR des ions, car il n'y a pas d'absorption des Infra-Rouges. Les 3 spectres présentés sur la figure 5.28 correspondent à 3 zones d'analyse : (1) – la zone située entre 0 et 75 μm de l'aiguille, donc où l'arborescence est bien visible, (2) – la zone située entre 500 et 575 μm et (3) – la zone située entre 575 et 650 μm de l'aiguille. Les spectres (2) et (3) ont été obtenus dans deux zones d'où l'arborescence avait régressé (elle n'était plus visible par voie optique).

Ainsi nous pouvons remarquer que dans la zone où l'arborescence est encore visible (spectre 1) l'absorbance OH est importante : à 3400 cm^{-1} le pic est saturé et à 1640 cm^{-1} le pic à une valeur d'environ 0,7 ; ces valeurs montrent la présence d'une quantité importante d'eau dans cette zone.

Pour les spectres 2 et 3, les valeurs correspondant à l'absorption de la bande O-H (aussi bien à 3400 cm^{-1} qu'à 1640 cm^{-1}) ne sont plus mesurables car elles sont situées dans le bruit de fond ($A \approx 0,01$). Donc, dans la zone d'où l'arborescence a régressé, on ne détecte plus l'eau.

Etant donné que les arborescences étaient grandes, nous avons pu faire aussi des analyses IR sur encore 2 découpes de la même éprouvette, de 80 μm d'un coté et de l'autre de l'échantillon 'central'. Dans aucun cas nous n'avons détecté de l'eau dans les zones d'où l'arborescence s'est retirée.

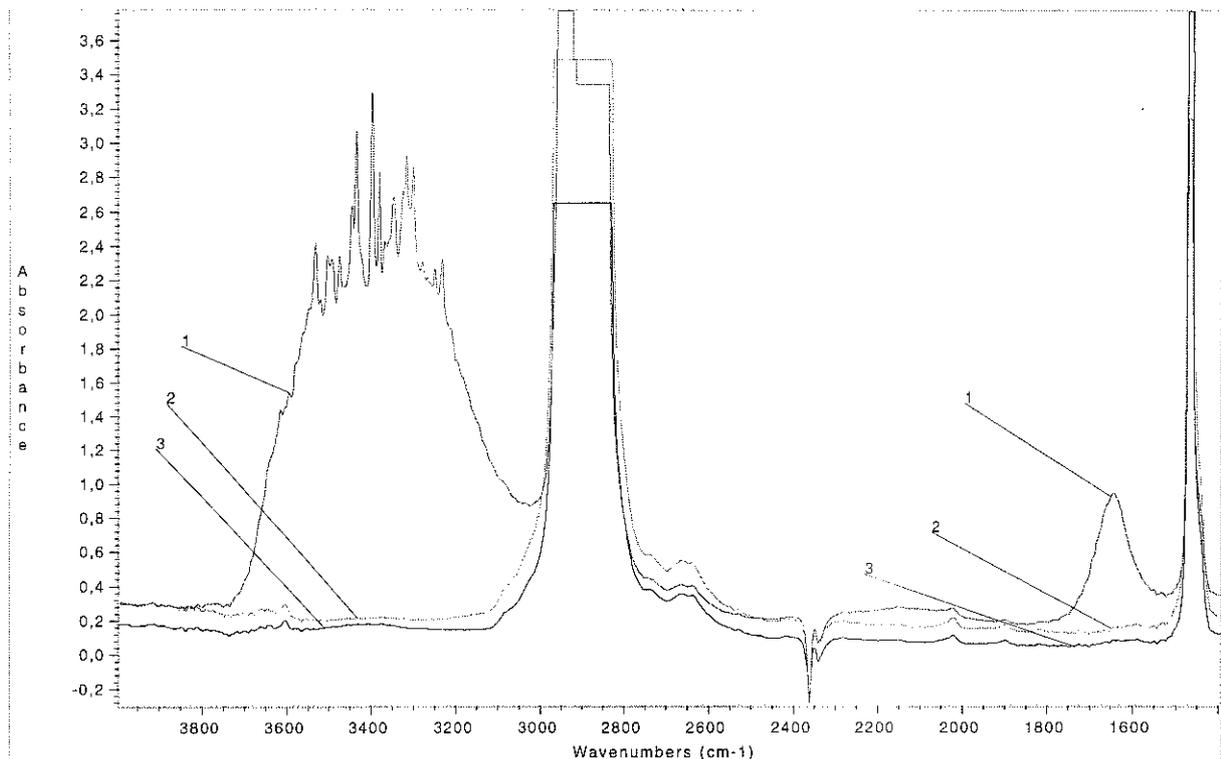


Fig. 5.28. Spectres obtenus sur un échantillon de 80 μm découpé d'une éprouvette avec une arborescence de 500 μm (5 kV, 12 kHz, 0,1M NaCl) à 1000 h, longueur maximale 1100 μm pour $t = 300$ h ; (1) zone 0 – 75 μm de l'aiguille ; (2) zone 500 – 575 μm de l'aiguille ; (3) zone 575 – 650 μm de l'aiguille. Absorption de la bande O-H (caractéristique de l'eau) à 3400 cm^{-1} et à 1640 cm^{-1} .

Ces résultats nous montrent une fois de plus que l'eau et l'opacité sont liées : dans l'arborescence, l'eau est détectable et l'opacité est grande, tandis que dans la zone d'où l'arborescence a régressé (donc où l'arborescence n'est plus visible) ne contient plus d'eau ou une quantité d'eau trop faible pour être détectée avec notre système.

Nous aboutissons à la même conclusion que pour les arborescences qui avaient régressé en l'absence du champ, mais il y a une différence concernant la taille maximale des arborescences (et donc le temps nécessaire pour les produire). Ces expériences confirment donc que l'eau contenue dans l'arborescence joue un rôle très important dans leur opacité.

❖ Régression en utilisant une solution de CuSO_4

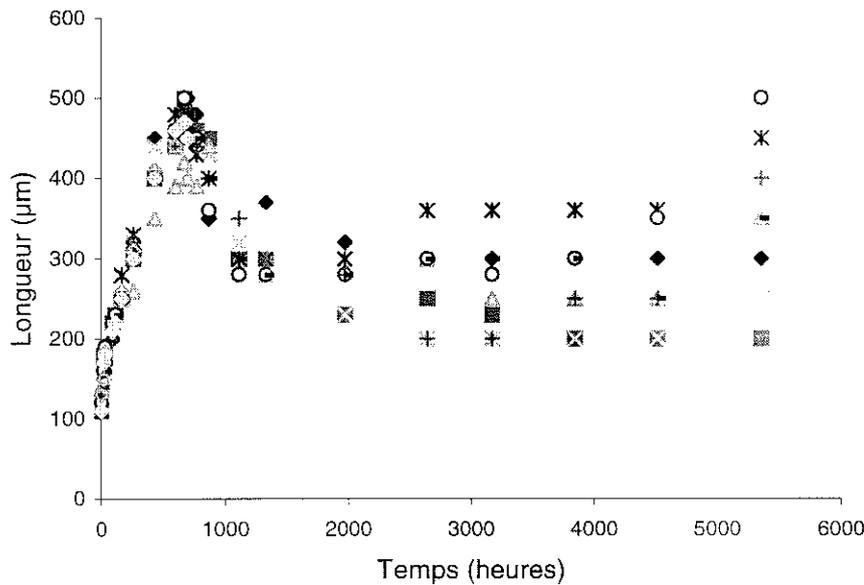
L'étude précédente, dans laquelle les arborescences avaient été produites au moyen d'une solution de NaCl , nous a permis de montrer que dans la zone d'où l'arborescence s'était retirée la présence de l'eau n'était plus détectable, mais nous n'avions pas d'information sur l'évolution des ions Na^+ et Cl^- . Nous présenterons dans ce qui suit les résultats obtenus par analyses IRTF sur des échantillons qui contenaient des arborescences d'eau développées avec une solution de CuSO_4 à 0,5M, solution qui permet une analyse de l'eau et des ions SO_4^{2-} .

Tout d'abord, nous rappellerons brièvement les expériences faites à 5 kV et 12 kHz, sur des éprouvettes en PE1S, présentées dans le chapitre IV (§4.2.3). Après la mise sous tension des éprouvettes, une croissance rapide a lieu (en 6 h les arborescences atteignent une longueur de 150 μm), puis la croissance est ralentie et après 600 h les arborescences ont une longueur moyenne de 450 μm ; une quasi-saturation a lieu pendant environ 100 h, suivie d'une diminution en longueur observée sur 10 éprouvettes dans une première expérience (figure 4.17) et sur 8 éprouvettes dans une deuxième expérience (figure 5.30). Cette décroissance a lieu pendant presque 300 h, puis les longueurs se stabilisent entre 200 et 300 μm après environ 1100 h sous tension. La première expérience (figure 4.17) a duré 2352 h, tandis que pour la deuxième expérience nous avons choisi d'observer l'évolution des arborescences sur un temps bien plus long ($t = 5500$ h – voir figure 5.30).

La régression des arborescences se traduit par une diminution de leur longueur : la zone d'où l'arborescence se retire devient progressivement plus claire dans tout son volume, le phénomène étant cependant plus net vers le front d'où l'arborescence se retire en premier. Le reste de l'arborescence, lui aussi, s'éclaircit. Dans nos expériences, la forme et l'opacité des arborescences ne se modifiaient plus entre 1000 h et 1800 h. Pour un temps plus long, les arborescences s'assombrissaient et, au delà de 4500 heures, nous avons été surpris de constater une nouvelle augmentation de leur longueur. L'évolution des arborescences d'eau sous champ électrique, est-elle un phénomène cyclique : croissance, décroissance, croissance... ? Pourquoi une régression sous tension ? Plus surprenant encore, une nouvelle croissance ? Nous avons fait l'hypothèse que la régression pourrait être due à une diminution du champ électrique à la pointe, car pour une longueur de l'arborescence de presque 500 μm le champ diminue beaucoup [47, 61]. Cette diminution implique des contraintes moins fortes imposées au polyéthylène, donc le polymère en se relaxant, va "chasser" l'eau qui se trouve loin de la pointe. La nouvelle croissance peut avoir lieu à cause d'une augmentation de la

valeur du champ (car pour une arborescence plus petite le champ est plus intense), mais il est possible que d'autres phénomènes aient lieu. Une question qui reste sans réponse pour le moment est pourquoi l'arborescence demeure, après régression, un si long temps à la longueur de 250 μm avant qu'elle repousse ?

Les analyses IR ont été faites pour 2 types d'arborescences : arborescences qui ont régressé pour des temps d'application de la tension supérieurs à 700 h et des arborescences qui n'ont pas régressé (donc pour des temps d'application de la tension inférieurs à 700 h). La comparaison entre les 2 types d'arborescences va nous permettre d'observer le changement qui a eu lieu pendant la décroissance des arborescences sur la distribution de l'eau (caractérisée par la bande d'absorption à 1640 cm^{-1}) et des ions SO_4^{2-} (caractérisée par la bande d'absorption à 1100 cm^{-1}).



400 μm de la pointe. Nous utilisons les mots “sombres”, “claires”, “foncées” pour décrire les arborescences, car nous n’avons pas fait des mesures d’opacité ; ces appellations sont utilisées pour montrer un aspect plus foncé ou plus clair comparé à notre référence qui est l’arborescence avant régression, aspect déterminé à l’œil en utilisant un microscope optique.

Tableau 5.1.

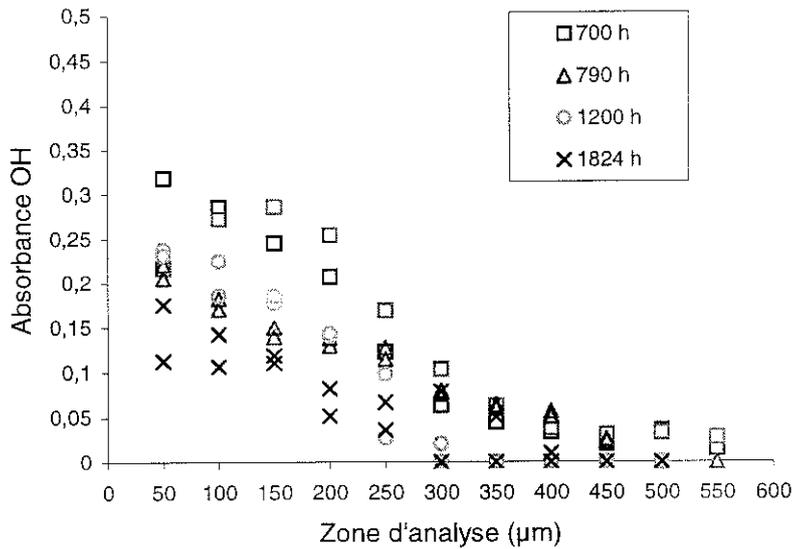
Temps d’application de la tension	Longueur des arborescences	Remarque (observation par microscopie optique)	Nombre d’échantillons
700 h	450 à 500 μm	Longueur maximale	2
790 h	450 à 500 μm	Arborescences plus claires	2
1200 h	250 à 300 μm	Arborescences “régressées”	2
1824 h	250 à 300 μm	Arborescences “régressées”	2
2352 h	250 à 300 μm	Arborescences plus sombres	6

Sur la figure 5.31 nous présentons les résultats obtenus suite à l’analyse IR sur des échantillons prélevés aux quatre premiers temps mentionnés plus haut (700 h, 790 h ; 1200 h et 1824 h) pour la bande O-H à 1640 cm^{-1} (caractéristique de l’eau) – (a) et pour la bande S-O à 1100 cm^{-1} (caractéristique de l’ion SO_4^{2-}) – (b). La figure 5.32 donne ces mêmes absorbances en fin d’expérience (2352 h), en fonction de la zone d’analyse dans l’axe de l’arborescence ; on présente aussi les absorbances à 1824 h à titre de comparaison.

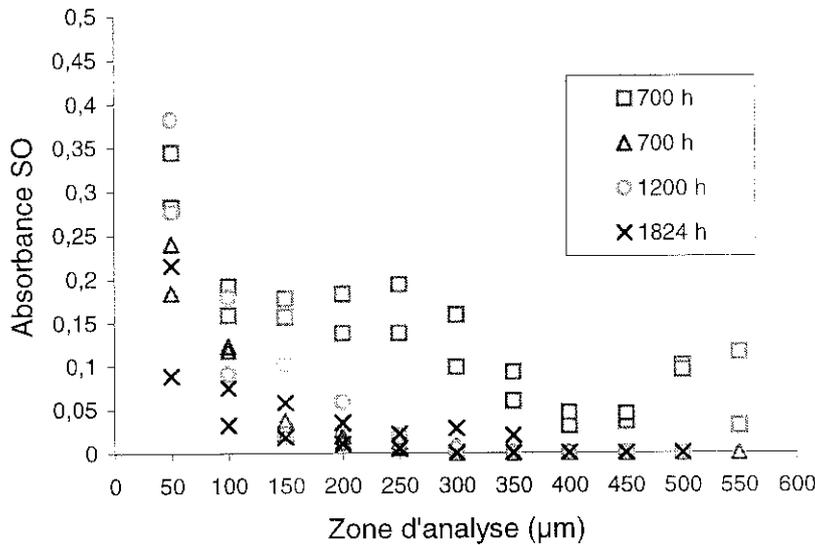
En ce qui concerne l’absorbance de la bande O-H, on aboutit à la même conclusion que lors des expériences faites avec la solution de NaCl : l’absorbance de O-H dans la zone d’où l’arborescence s’est retiré (entre 300 et 500 μm de l’aiguille) se trouve au niveau du bruit de fond de l’appareil et il n’y a donc plus d’eau dans cette zone. Dans la zone où l’arborescence est bien visible (sur une distance d’environ 300 μm de l’aiguille), l’absorbance de la bande O-H a diminué après 790 h par rapport à la valeur qu’elle avait à 700 h, ceci étant valable pour tous les trois temps d’analyse. Ceci est en corrélation avec les observations sous microscope optique : les arborescences sont devenues plus claires après 790 h.

Regardons maintenant l’évolution de l’absorbance de la bande S-O et donc des ions. Tout d’abord, après 700 h d’application de la tension, dans la zone d’analyse située entre 350 et 500 μm il semblerait qu’il y ait une diminution de la quantité des ions, même si sur ces derniers environ 200 μm la microscopie optique n’a pas révélé une quelconque modification de l’arborescence (ni en longueur, ni en opacité). On note une forte décroissance de la quantité des ions sur l’ensemble de l’arborescence, pour des temps supérieurs à 790 h et plus surprenant encore, sur les derniers 200 μm analysés on ne détecte plus d’ions.

L'analyse des deux figures (5.31 (a) et (b)) nous permet donc de dire que la régression sous champ électrique des arborescences se caractérise par une diminution simultanée de l'eau et des ions. Cette diminution de l'eau et des ions se traduit par un éclaircissement de l'arborescence lors de la visualisation par microscopie optique. La disparition partielle de l'arborescence (voir tableau 5.1) coïncide avec une absence d'eau et des ions dans cette zone.



(a)

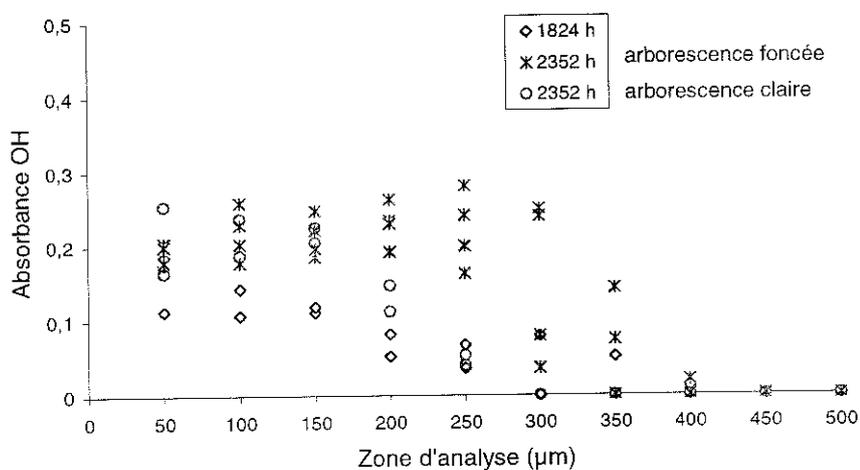


(b)

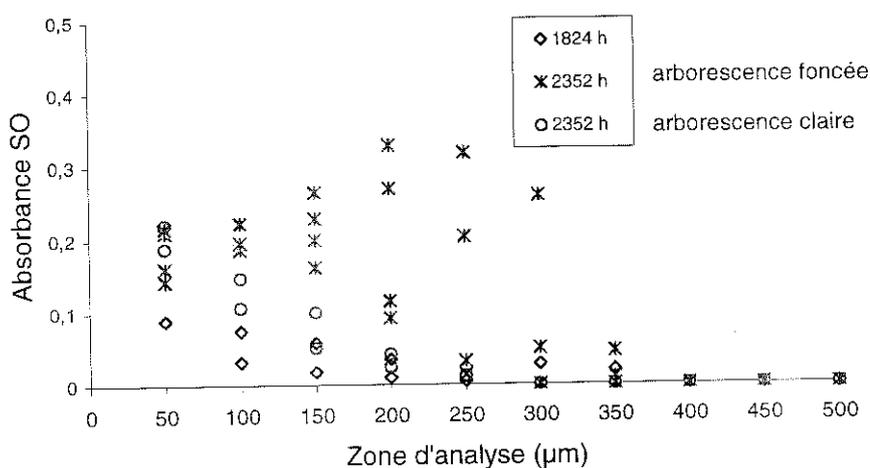
Fig. 5.31. Variation de l'absorbance des bandes O-H (a) et S-O (b) en fonction de la distance à l'aiguille pour quatre temps d'application de la tension : 700 h ; 790 h ; 1200 h et 1824 h (5 kV, 12 kHz, 0,5M CuSO₄, PE1S)

Que se passe-t-il lors d'une exposition sous tension pour des temps très longs, supérieurs à 2000 h ? Contrairement à ce que nous aurions pu penser, les arborescences commencent à devenir plus sombres après 2000 h et au delà de 4500 h dans certains éprouvettes on remarque que les arborescences recommencent leur " ascension " !

En ce qui concerne la distribution en eau et en ions, l'analyse IR (pour un temps de 2352 h – voir tableau 5.1) nous montre que pour environ 2/3 des échantillons les absorbances de OH et SO (représentées sur la figure 5.32 (a) et (b)) augmentent et donc que la quantité d'eau et d'ions augmente dans l'arborescence, en même temps que cette zone s'assombrit. Dans la zone d'où l'arborescence avait régressé (après 300 μm), on ne détecte ni l'eau ni les ions.



(a)



(b)

Fig. 5.32. Variation de l'absorbance OH (a) et SO (b) en fonction de la distance à la pointe pour 2 temps de développement de l'arborescence 1824 heures et 2352 heures (5kV, 12kHz, 0,5M CuSO_4 , PEIS)

Nous venons de voir l'évolution de l'eau et des ions après la régression des arborescences. Mais quelles étaient leurs distributions avant la régression ? Dans le souci

d'une meilleure analyse du phénomène nous avons souhaité recommencer une expérience dans des conditions similaires pour connaître ces distributions avant le phénomène de régression, car les études IR avant régression, présentées jusqu'à maintenant concernaient des temps plus courts et des concentrations plus faibles.

La cinétique de croissance des arborescences (5 kV, 12 kHz, 0,5M CuSO₄, PE1S) est présentée sur la figure 5.33.

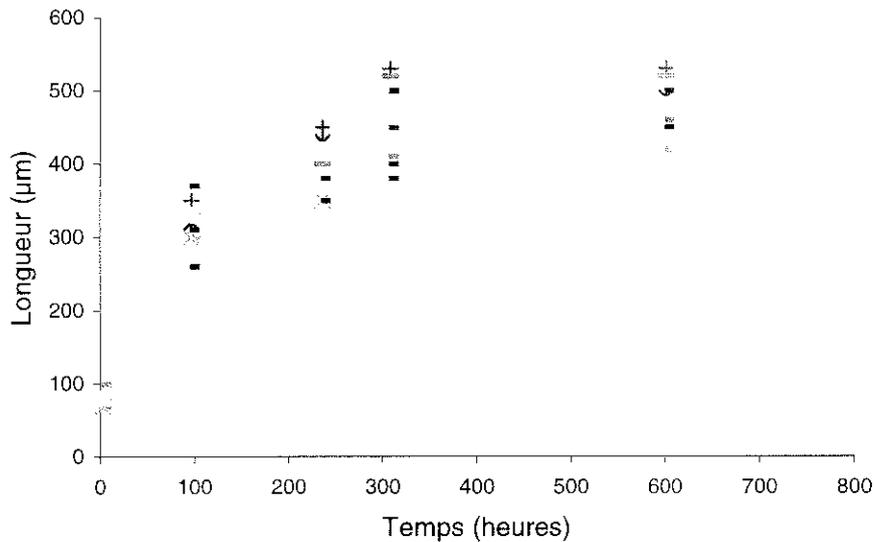
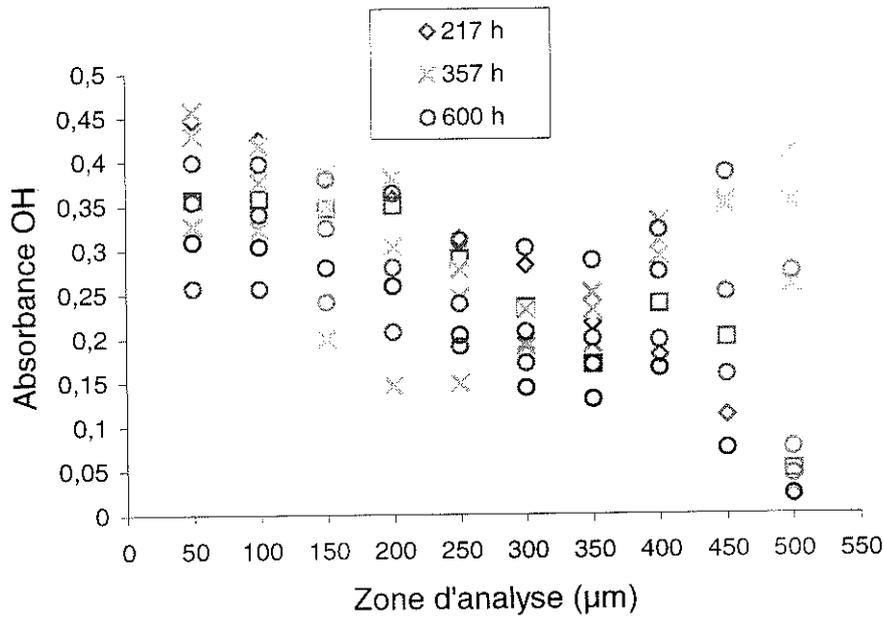


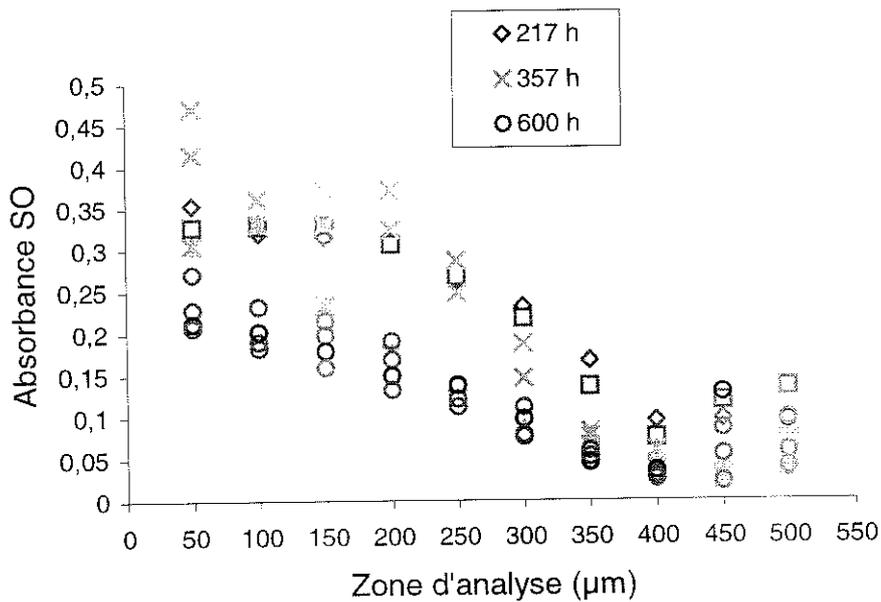
Fig. 5.33. Evolution des longueurs des arborescences d'eau dans le temps (5 kV, 12 kHz, 0,5M CuSO₄, PE1S)

Nous avons fait des analyses IR pour trois temps de développement : 217 h (pour lequel les arborescences ont une longueur L d'environ $350 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$), 357 h ($L = 450 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$) et 600 h ($L = 450 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$). Sur la figure 5.34 nous présentons les résultats obtenus après analyse IR de 2 éprouvettes à 217 h, 3 éprouvettes à 357 h et 4 éprouvettes à 600 h. La figure 5.34 (a) montre qu'on ne peut pas faire de distinction quant à l'absorbance de la bande O-H pour les 3 temps d'analyse; on note seulement une décroissance sur les 350 premiers μm . Cette dernière observation faite pour des arborescences développées à 12 kHz va dans le sens de celle faite à 1500 Hz, cas où nous avons déjà observé que pour des grandes arborescences (d'environ $300 \mu\text{m}$) et des temps longs d'exposition sous champ, l'absorbance relative à OH était presque constante le long de l'axe de l'arborescence, quel que soit le temps. Compte tenu de nos observations présentées ci dessus, nous avons donc fait une moyenne sur les 9 échantillons analysés, ce qui donne une absorbance OH d'environ $0,37 \pm$

0,05. On rappelle qu'au delà de 400 μm l'incertitude de mesure est plus grande (d'environ 10%).



(a)



(b)

Fig. 5.34. Variation de l'absorbance des bandes O-H (a) et S-O (b) en fonction de la distance à l'aiguille pour trois temps d'application de la tension : 217 h ; 357 h et 600 h (5 kV, 12 kHz, 0,5M CuSO_4 , PEIS)

Si on compare la valeur moyenne de l'absorbance OH de $0,37 \pm 0,05$, obtenue pour des échantillons contenant des arborescences avant régression, à l'absorbance moyenne de $0,17 \pm 0,05$ pour des échantillons pour lesquels l'arborescence a régressé (voir figure 5.31 (a)), nous pouvons déduire que l'absorbance OH dans l'arborescence avant régression est plus grande qu'après sa régression, ceci étant valable sur toute la longueur de l'arborescence.

En ce qui concerne l'absorbance de la bande S-O, nous pouvons observer sur la figure 5.34 (b) que les absorbances correspondant aux temps de 217 h et 357 h sont presque identiques. Les valeurs obtenues pour $t = 600$ h semblent être plus petites. Si on compare les valeurs obtenus avant et après régression (figures 5.34 (b) et 5.31 (b)), nous pouvons dire que, comme dans le cas de l'eau, il y a une différence importante entre la distribution des ions avant régression (pour des temps inférieurs à 400 h) et après régression (pour des temps supérieurs à 800 h).

En rassemblant tous les résultats obtenus pour ces expériences à 5 kV et 12 kHz, avec les solutions de NaCl à 0,1M (concernant l'eau) et de CuSO_4 à 0,5M (concernant l'eau et les ions SO_4^{2-}), nous pouvons conclure que :

- Il y a une bonne corrélation entre les observations faites par microscopie optique et par microspectroscopie IRTF, à savoir que dans la zone où l'arborescence a régressé, on ne détecte plus ni l'eau ni les ions
- Il y a une différence importante entre les absorbances OH et SO, donc entre les concentrations en eau et ions dans les arborescences, avant leur régression et après la régression sur toute la longueur de l'arborescence comme suit :
 - Sur les premiers 300 μm à partir de l'aiguille, avant régression ($t < 400$ h) les concentrations sont presque deux fois plus importantes qu'après régression ($t > 800$ h), voire plus pour les ions :
 - Au delà de 300 μm , après régression de l'arborescence, les 2 concentrations deviennent nulles ou trop réduites pour être détectées avec notre système
- Pendant la période de quasi-saturation en longueur des arborescences, pour des temps situés entre 550 h et 750 h (voir figures 4.17 et 5.30), une diminution des absorbances de SO et de OH se produit en même temps que l'éclaircissement de l'arborescence.

5.4. Discussion

Nous avons présenté dans les chapitres IV et V des résultats obtenus sur le développement des arborescences d'eau, caractérisé par trois paramètres importants : la longueur et l'opacité de l'arborescence aussi que la distribution de l'eau et des ions dans l'arborescence. Nous avons observé que l'évolution de l'arborescence caractérisée par sa longueur et l'évolution de l'opacité (déterminée sur cette longueur) sont étroitement liées à la présence de l'eau et des ions à l'intérieur de l'arborescence.

Pendant la croissance de l'arborescence sous tension, donc pendant qu'une augmentation de la longueur a lieu, nous avons observé une augmentation de l'opacité et en même temps une augmentation de la quantité de l'eau et des ions. Lorsqu'on arrive à une quasi-saturation en longueur, on aurait pu s'attendre à ce que l'eau et les ions continuent à pénétrer dans l'arborescence formée, car on 'alimente' en continu sous champ la pointe, par l'intermédiaire du réservoir. Mais les analyses IR nous ont révélé qu'à partir du moment où on atteint la longueur maximale, il n'y a presque plus d'évolution concernant la quantité d'eau et d'ions à l'intérieur de l'arborescence. Ceci est en adéquation avec l'évolution de l'opacité : au moment où la longueur maximale est atteinte, l'opacité atteint aussi son maximum.

Le fait que les 3 paramètres (la longueur, l'opacité, la quantité d'eau et d'ions) atteignent en parallèle une valeur maximale, pourrait s'expliquer par un affaiblissement du champ électrique à la pointe [30] pendant la croissance de l'arborescence, champ qui n'est plus assez fort pour entraîner l'eau et les ions à l'intérieur du polymère, qui est lui-même hydrophobe. On pourrait penser qu'il s'établit un équilibre entre les contraintes exercées par le champ électrique et la résistance du polymère vis-à-vis de ces contraintes.

5.4.1. Migration de l'eau et des ions pendant la formation des arborescences d'eau

❖ Rapport ions/eau dans l'arborescence

Sous champ électrique et en absence de régression, nous avons observé en utilisant notre système d'analyse basé sur la microspectroscopie IRTF sur des zones de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, que l'eau et les ions se retrouvent le long de l'arborescence. Leur distribution dans l'espace semble obéir une même loi, car les absorbances de l'eau et des ions décroissent le long de

l'axe de l'aiguille vers le front. Nous avons d'autre part, grâce aux données relatives au rapport des absorbances des bandes S-O et O-H, obtenu un résultat fort intéressant. En effet, ce rapport (notée $A(\text{SO})/A(\text{OH})$ sur la figure 5.35) reste à peu près constant le long de l'arborescence. Ce résultat montre que l'eau et les ions ne se déplacent pas indépendamment, mais qu'ils migrent ensemble dans l'arborescence [51].

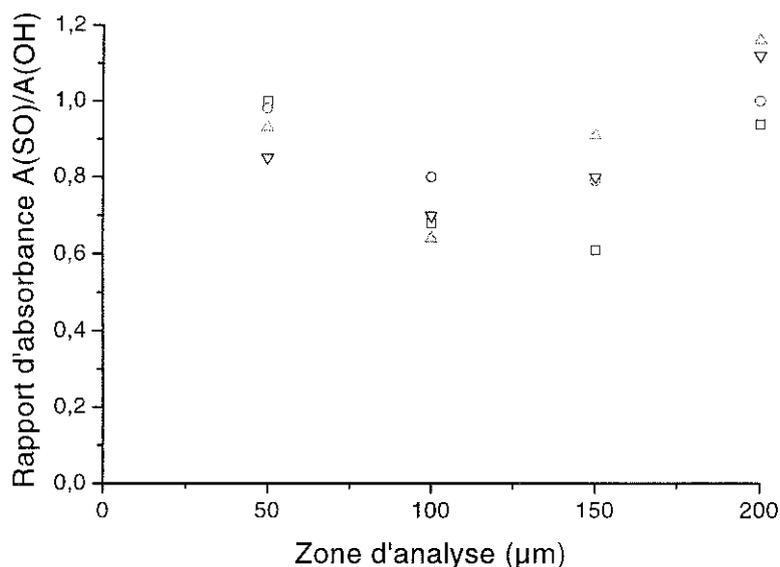


Fig. 5.35 Rapport des absorbances des bandes S-O et O-H ($A(\text{SO})/A(\text{OH})$) en fonction de la distance à l'aiguille (7kV, 1500Hz, 0,1M CuSO_4 , PE1S, 21 h) – 4 éprouvettes

Donc de façon plus concrète on peut dire que pendant la migration de l'eau et des ions, le nombre des molécules de CuSO_4 qui pénètre est proportionnel au nombre de molécules d'eau.

❖ Rapport ions/eau dans le réservoir et dans l'arborescence

Un autre résultat à la fois surprenant et important résulte de la comparaison entre le rapport des absorbances $A(\text{SO})/A(\text{OH})$ pour le spectre de la solution initiale (qui se trouve dans le réservoir et qui alimente l'arborescence) (voir figure 5.36) et celui trouvé dans l'arborescence d'eau (figure 5.37). Nous pouvons remarquer que la concentration en ions est bien plus grande dans l'arborescence que dans la solution initiale, car le rapport des absorbances dans la solution initiale est d'environ 0,08 tandis que dans l'arborescence il est

d'environ 0,8. L'eau contenue dans l'arborescence est donc presque 10 fois plus concentrée en CuSO_4 que celle du réservoir.

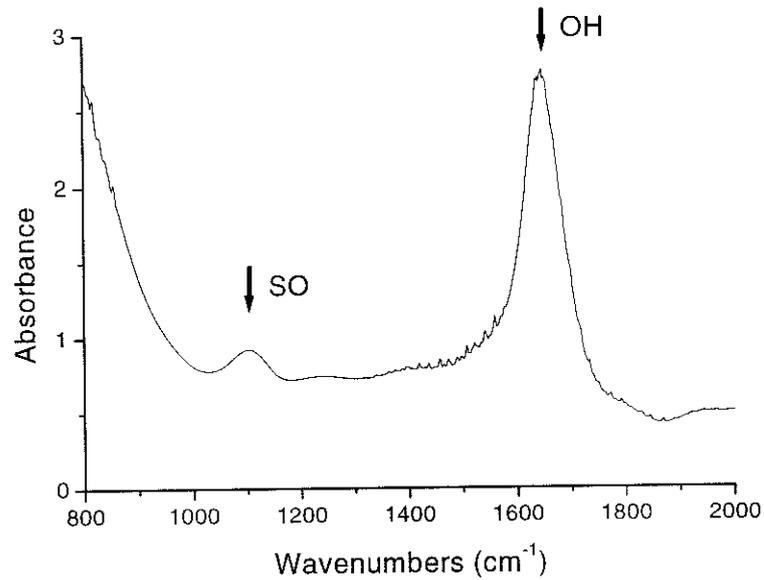


Fig. 5.36 Absorbance des bandes S-O et O-H d'une solution de CuSO_4 à 0,1M obtenue en utilisant une cellule à liquide avec une longueur de trajet optique à travers la solution de 20 μm

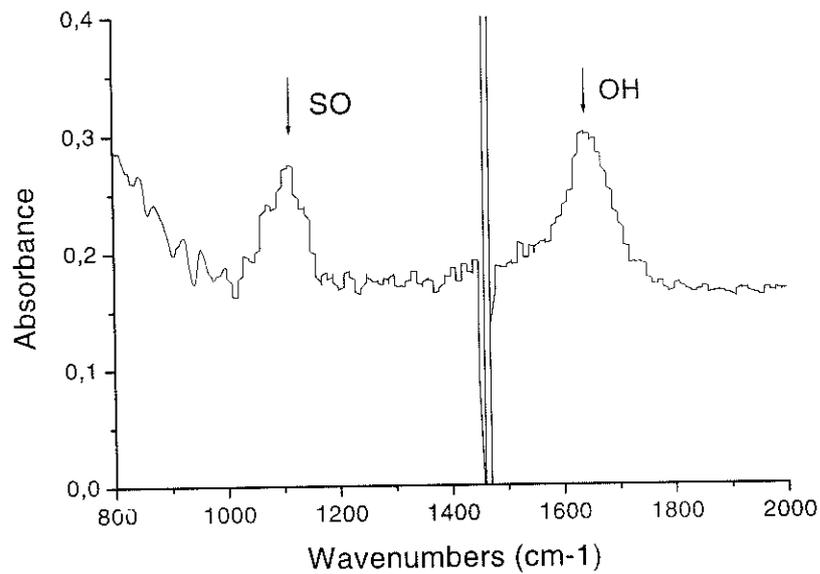


Fig. 5.37 Absorbance des bandes S-O et O-H dans la zone située entre 50 et 100 μm de l'aiguille, pour une arborescence de 180 μm (7kV, 1500Hz, 0,1M CuSO_4 , PE1S, 21 h)

Le précédent résultat peut-il être généralisé à d'autres concentrations électrolytiques ou même d'autres électrolytes ? Nous avons refait la même comparaison pour une solution de NaNO_2 à 0,1M. Sur la figure 5.38 nous présentons le spectre de la solution initiale et sur la figure 5.39 le spectre obtenu à partir d'une arborescence de 160 μm développée à 7 kV et 1,5 kHz. Nous pouvons constater que dans l'arborescence le rapport des absorbances $A(\text{NO})/A(\text{OH})$ est d'environ 0,3 tandis que dans la solution initiale il est d'environ 0,12. Donc, de nouveau, le nombre de molécules NaNO_2 par rapport au nombre de molécules d'eau qui ont pénétré dans l'arborescence est plus grand que celui trouvé dans la solution initiale.

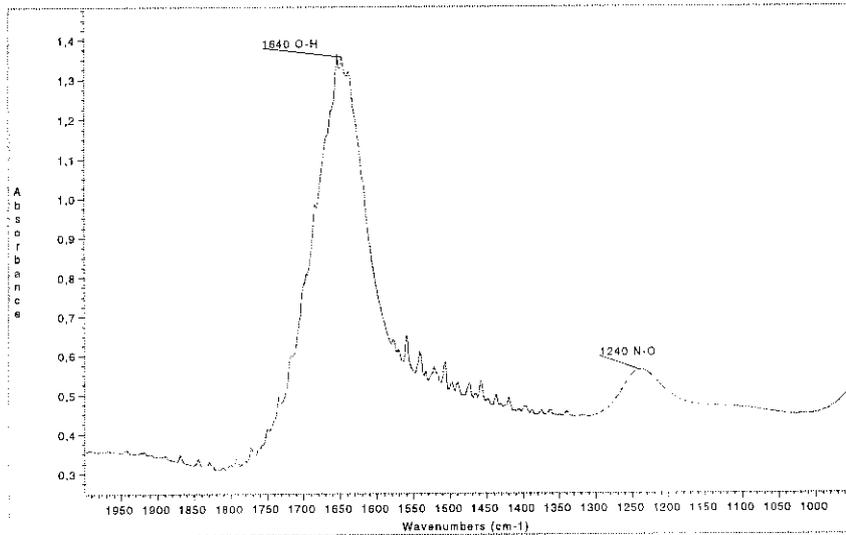


Fig. 5.38. Spectre de la solution initiale NaNO_2 à 0,1M en utilisant une cellule à liquide avec une longueur de trajet optique à travers la solution de 9 μm .

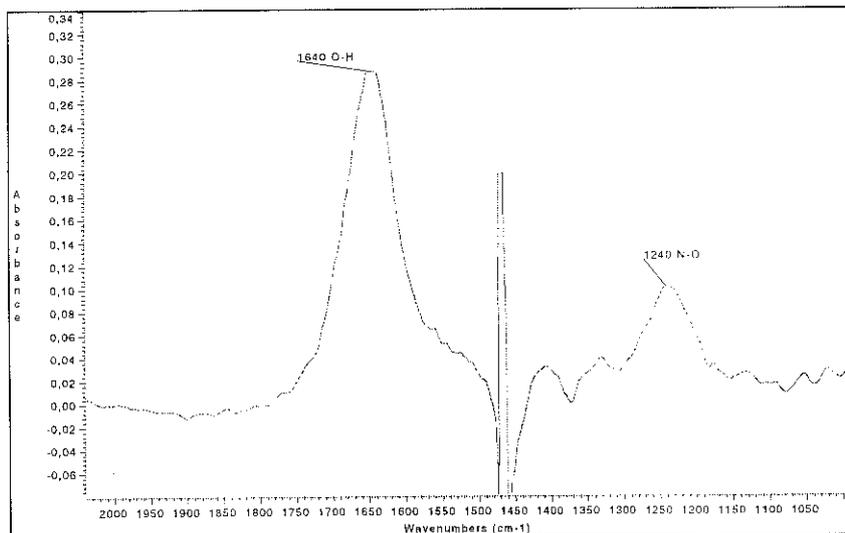


Fig. 5.39. Absorbance des bandes N-O et O-H de la zone située entre 50 et 100 μm de l'aiguille, pour une arborescence de 160 μm (7kV, 1500 Hz, 0,1M NaNO_2 , PEIS, 21 h)

❖ Influence de la concentration de l'électrolyte sur le rapport ions/eau dans l'arborescence

Un autre résultat remarquable repose sur l'influence de la concentration de la solution initiale sur la distribution de l'eau et des ions, plus précisément sur le rapport des absorbances $A(\text{SO})/A(\text{OH})$. Nous avons remarqué que ce rapport n'est pas directement influencé par la concentration de départ, même si l'évolution de l'eau et des ions, considérée séparément, est influencée par la concentration initiale. Il est connu et nous avons pu le vérifier par nous mêmes que la propagation des arborescences dans le temps est influencée par la concentration initiale (§5.2.2). Donc le temps pour atteindre une longueur identique dépend de la concentration initiale (plus la concentration est réduite, plus la croissance est ralentie), mais le rapport $A(\text{SO})/A(\text{OH})$ le long de l'arborescence analysée est à peu près constant pour la longueur considérée. Sur la figure 5.40 nous présentons les valeurs du rapport $A(\text{SO})/A(\text{OH})$ pour 3 concentrations initiales 0,1M, 0,05M et 0,01M CuSO_4 obtenues sur des arborescences d'eau de $180 \mu\text{m}$ dans la zone $50 - 100 \mu\text{m}$ de l'aiguille, après l'application d'une tension de 7 kV à 1500 Hz pendant un temps assez court (21 h ou 48 h). Même si les concentrations de la solution initiale (0,1M, 0,05M et 0,01M) se trouvent dans un rapport de 1 / 2 / 10, dans l'arborescence le rapport $A(\text{SO})/A(\text{OH})$ dans la zone située entre 50 et $100 \mu\text{m}$ de l'aiguille, pour les 3 concentrations initiales, est de $0,7 \pm 0,2$; $0,7 \pm 0,1$; $0,55 \pm 0,2$, donc de 1 / 1 / 1,5 [52]. Nous avons voulu voir si pour d'autres solutions (dont la nature du sel était différente) l'effet de la concentration initiale sur le rapport des concentrations dans l'arborescence se manifestait. Nous avons fait deux expériences : une pour une solution de NaNO_2 à 0,1M, l'autre pour une concentration de 0,01M. Le résultat obtenu montre bien que même si on diminue de 10 fois la concentration de la solution initiale, dans l'arborescence on diminue au maximum 2 fois le rapport $A(\text{NO})/A(\text{OH})$. Ceci est en accord avec ce que nous avons observé pour CuSO_4 . Ces résultats montrent que l'eau et les ions doivent être pris dans leur ensemble lors de l'examen des mécanismes de formation de l'arborescence.

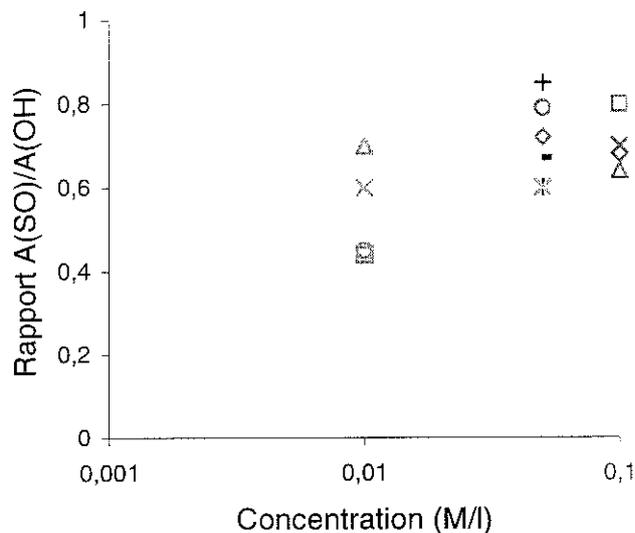


Fig. 5.40. Rapport A(SO)/A(OH) pour 3 concentrations de la solution initiale : 0,1 ; 0,05 et 0,01M CuSO₄ pour la zone d'analyse 50 – 100 μm de l'aiguille (7 kV, 1500 Hz, PE1S)

❖ Influence des ions déjà présents dans le polymère

Mais que se passe-t-il dans le cas où les ions se trouvent déjà dans le polymère ? L'arborescence va-t-elle croître plus rapidement ? L'eau se déplace-t-elle seule pour occuper toute la zone où se trouvent les ions ?

Pour observer dans quelle mesure la présence des ions dans le polymère influence la croissance des arborescences, nous avons poursuivi l'étude sur l'expérience utilisée dans le cadre de l'observation de la régression des arborescences hors champ, en appliquant à nouveau la tension à l'ensemble des éprouvettes. Pour faciliter la compréhension, nous appelons expérience A l'expérience dans laquelle les éprouvettes ont été mises sous tension pendant 21 h à 7 kV et 1500 Hz et expérience B l'expérience dans laquelle les éprouvettes ont été mises sous tension 21 h (7 kV et 1500 Hz), puis ont été mises hors tension pendant 309 h et de nouveau sous tension pendant 23 h (7 kV et 1500 Hz). Nous avons refait encore une fois ce cycle sur une nouvelle expérience (notée C), mais le temps pendant lequel les éprouvettes ont été mises hors tension a été de 422 h. Comme nous l'avons vu, en absence de champ, dans la zone d'où l'arborescence a régressé l'eau n'est plus détectée, tandis que la quantité d'ions présente diminue très peu. Autrement dit, les ions restent en grande majorité dans le polymère.

Nous avons comparé les cinétiques de croissance des arborescences pour les expériences A et B et puis, A et C. Les résultats obtenus (présentés sur les figures 5.41 et 5.42) montrent que les arborescences d'eau ne se développent pas plus vite dans le cas B ou C par rapport au cas A. Nous pouvons faire une remarque qui concerne le temps d'amorçage des arborescences (considéré comme le temps nécessaire pour l'apparition des premières branches de l'arborescence visibles par microscopie optique) : dans les cas B et C, le temps d'amorçage est plus grand que dans le cas A (voir tableau 5.2). Nous rappelons que l'arborescence est détectable par notre dispositif de mesure dès que sa longueur atteint environ 7 μm . Nous n'avons pas, pour le moment, une explication pour ce résultat.

No.épreuve	Temps d'amorçage (h)	
	Exp. A	Exp. B
8	2,5	4
9	2,25	3,75
10	0,5	0,5
11	4	5,25
12	2,75	4,25

No.épreuve	Temps d'amorçage (h)	
	Exp. A	Exp. C
1	6,25	7,5
2	6	5
3	5	5,25
6	4	6,25
8	3	6,25
9	3,75	8,5
10	3,25	6,75
11	3,5	5,75
13	4,5	6,25
14	3	7

Tableau 5.2. Le temps d'amorçage pour 2 types d'expérience : (1) application de la tension 7 kV à 1500 Hz pour 21 heures (exp. A) ; (2) application de la tension pendant 21 h, coupure de la tension pendant 309 h (exp. B), respectivement 422 h (exp. C), suivi d'une réapplication de la tension pendant 21 heures (exp. B et C).

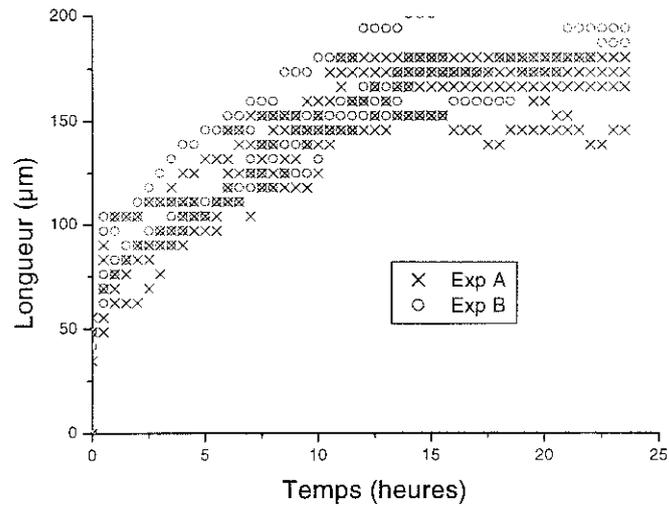


Fig. 5.41. Longueur des arborescences en fonction du temps pour : *expérience A* : 21 h sous tension 7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO_4 , PE1S ; *expérience B* : 21 h sous tension, coupure de la tension durant 309 h, puis remise pendant 23 h sous tension 7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO_4 , PE1S

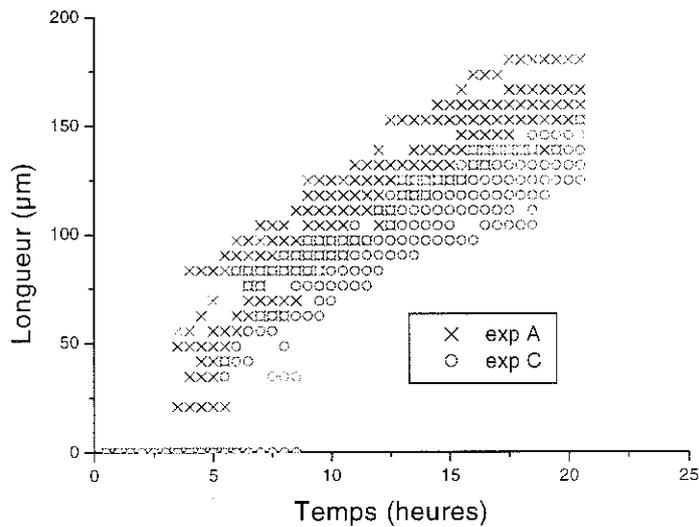


Fig. 5.42. Longueur des arborescences en fonction du temps pour : *expérience A* : 21 h sous tension 7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO_4 , PE1S ; *expérience C* : 21 h sous tension, coupure de la tension durant 422 h, puis remis pendant 23 h sous tension 7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO_4 , PE1S

En ce qui concerne la distribution en eau et ions dans les arborescences d'eau, la figure 5.43 présente l'absorbance OH, l'absorbance SO et le rapport $A(\text{SO})/A(\text{OH})$ en fonction de la zone d'analyse pour les expériences A et B. Nous pouvons remarquer que l'absorbance OH et celle de SO sont presque identiques dans les deux cas, compte tenu de la dispersion des résultats ; en ce qui concerne le rapport $A(\text{SO})/A(\text{OH})$, celui-ci prend des valeurs un peu plus grandes dans le cas de l'expérience B mais il reste constant le long de l'arborescence.

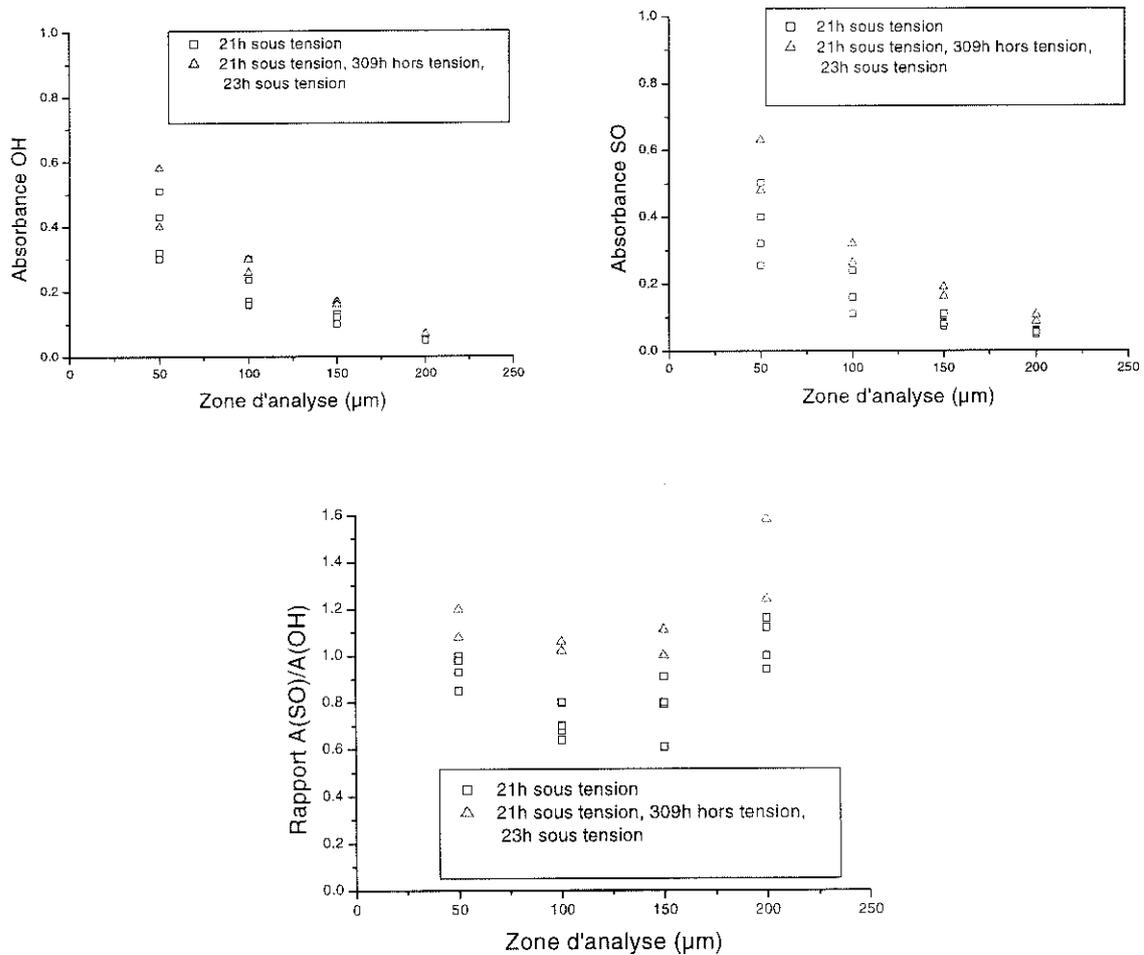


Fig. 5.43. Variation des absorbances OH, SO et du rapport $A(\text{SO})/A(\text{OH})$ en fonction de la distance à l'aiguille, pour les expériences A et B. Arborescences développées sous 7 kV, 1500 Hz, 0,1M CuSO_4 .

Nous constatons donc que la croissance des arborescences ne se fait pas plus vite si les ions se trouvent déjà dans le polymère et qu'il n'y a pas de dégradation mécanique irréversible du polymère qui aurait pu faciliter une croissance accélérée des arborescences. De plus, nos mesures IR ne montrent pas l'existence d'oxydation dans la zone de l'arborescence (mesurable en IR par l'absorbance à 1720 cm^{-1}).

❖ Mécanismes de migration de l'eau et des ions

Nous venons de présenter une série de résultats qui montrent que les ions jouent un rôle important dans la formation des arborescences d'eau. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I, parmi les mécanismes proposés au fil des années pour expliquer l'apparition et le développement des arborescences sous champ alternatif, deux groupes de mécanismes sont encore en compétition : les mécanismes fondés sur la dégradation électrochimique du polymère et les mécanismes fondés sur l'action mécanique des forces électriques sur l'eau et les ions (la pression électrostatique et la pénétration forcée de l'eau et des ions sous l'action du champ électrique).

Le mécanisme qui tient compte du rôle joué par les ions a été proposé dans les années 70 par Auckland et Cooper [18], mais sans qu'il n'y ait eu de validation expérimentale. Puis Chen [24] suite aux travaux de Morita [58] a montré que la valeur absolue de l'entropie d'hydratation de l'ion influence fortement le développement de l'arborescence : plus cette valeur est grande, moins vite se développe l'arborescence. De plus, les cinétiques de développement des arborescences (qui sont différentes suivant la nature de l'électrolyte) montrent que les ions interviennent dans la formation de l'arborescence.

Mais que se passe-t-il en l'absence des ions ? Est-ce que l'eau desionisée ou pure va donner naissance aux arborescences en présence du champ électrique ? Pour répondre à cette question, des expériences faites au LEMD [53] avec de l'eau desionisée et distillée (dont la conductivité électrique était de $0,45 \mu\text{S/cm}$) sur des éprouvettes pointe- plan ont montré que les arborescences d'eau ne se développent pas dans ce cas. Même si d'autres auteurs ont obtenu des arborescences en présence de l'eau desionisée, nous pensons que l'eau utilisée n'était pas assez pure. Il est possible aussi que les éventuels résidus ioniques apparus au contact du polymère aient influencé les résultats. Les expériences faites avec une eau très pure montrent donc que les ions sont indispensables à la formation des arborescences d'eau.

Les ions jouent un rôle clé dans la formation des arborescences ; mais, comme nous l'avons vu, il existe d'autres mécanismes qui ne font pas intervenir les ions comme "élément moteur" de la pénétration de l'eau, comme par exemple les mécanismes fondés sur l'oxydation. On rappelle que le premier mécanisme d'oxydation proposé faisait intervenir l'action du champ électrique sur l'eau : l'électrolyse de l'eau engendrait la formation de radicaux OH° par voie électrochimique, puis d'hydroperoxydes qui favorisent l'oxydation [12]. D'autres mécanismes se basent sur une oxydation du polymère dans sa zone amorphe, l'eau et les ions pénétrant ainsi en suivant ces 'traces' hydrophiles créées [9, 11, 14].

Les expériences IR que nous avons faites et d'autres mesures [60], au moins pour les arborescences dites " petites " n'ont pas révélé aucune oxydation du PE ; dans l'hypothèse où il y aurait oxydation, le niveau d'oxydation est inférieure à la valeur détectable par IR. Ceci est en accord avec les résultats de différents auteurs, ce qui suggère que l'oxydation n'est pas à l'origine de la formation et de la croissance des arborescences. De plus, Bulinski [54] et Ciuprina [55] confirment que l'oxydation est un facteur qui atténue la croissance et non un facteur accélérateur.

Un autre mécanisme proposé est celui basé sur la pression électrostatique et sur la réponse mécanique du matériau aux contraintes qui en résultent, proposé à la fin des années 70 simultanément en France, au LEMD et en Norvège, au NIT. Dans ce cas, l'eau va pénétrer sous l'action des forces d'origines électriques dans le polymère, dans des microfissures préexistantes ou qui peuvent se former suite à ces contraintes. Ce mécanisme tient compte de la réponse du matériau qui se déforme préférentiellement dans la phase amorphe en laissant l'eau s'infiltrer dans sa structure.

Si la pression électrostatique était le moteur de la formation de l'arborescence, on devrait retrouver dans l'arborescence la même concentration d'électrolyte que la concentration initiale. Or, comme nous l'avons vu, la concentration dans l'arborescence est bien plus grande que celle de la solution initiale. Donc nous pouvons conclure que la pression électrostatique n'est pas le facteur principal de formation des arborescences.

Suite à cette discussion et en se basant sur les résultats obtenus, nous avons des raisons sérieuses de penser que la formation des arborescences d'eau est due principalement à la pénétration forcée des ions sous l'action de la force de Coulomb, les ions entraînant avec eux les molécules d'eau solvatées. Nous avons envisagé de faire d'autres expériences, en choisissant des ions dont le nombre d'hydratation (le nombre de molécules d'eau qui entoure un ion) est différent de celui de Cu^{2+} ou SO_4^{2-} (ions que nous avons utilisé dans nos expériences). Mais le grand nombre d'expériences que nous avons réalisé ne nous a pas permis de continuer l'étude en ce sens.

Jusqu'à maintenant nous avons regardé le rôle que pouvaient jouer les ions (ceux de l'eau ou ceux des impuretés électrolytiques dissoutes dans l'eau) comme élément moteur de la pénétration forcée de l'eau sous l'action du champ électrique. Mais il ne faut pas oublier que le matériau lui-même va répondre aux contraintes dues à cette pénétration et réagir en conséquence, en fonction de ces propriétés viscoélastiques. Sous la contrainte imposée par les forces de nature électrique qui forcent les ions et donc l'eau à pénétrer dans le matériau, le matériau va se déformer et donc des microcanaux, situés dans la phase amorphe, vont

s'allonger, s'élargir permettant ainsi à l'ensemble ions + eau de rentrer et de remplir les microcavités existantes et d'en créer de nouvelles. Ainsi, la structure de l'arborescence se forme et s'agrandit.

Dans nos expériences (où les arborescences sont relativement petites) nous pensons que les déformations, au moins au début de la formation de l'arborescence, sont réversibles : en effet, l'expérience où nous avons coupé la tension après 21 h d'application de la tension a permis de montrer la régression de l'arborescence hors champ mais elle a montré aussi que le polymère reprend 'sa forme' initiale en repoussant l'eau vers le réservoir. Nous avons vu qu'après une nouvelle application de la tension, les arborescences d'eau ne se sont pas développées plus vite.

Nos expériences confirment la complexité du phénomène des arborescences d'eau, qui fait intervenir, d'un côté, les forces de natures électriques, nécessaires pour que les ions et l'eau pénètrent dans le polymère, et, de l'autre côté, le matériau, qui va répondre en fonction de ses propriétés viscoélastiques aux contraintes mécaniques qui lui sont imposées. Elles apportent aussi de nouveaux éléments tendant à montrer que le mécanisme de pénétration forcée par le champ de l'eau et des ions joue un rôle prépondérant dans la formation des arborescences d'eau.

5.4.2. Validation de la méthode de caractérisation des matériaux par l'opacité des arborescences

Depuis que les arborescences d'eau peuvent être observées directement pendant leur croissance sous tension, une des questions qui s'est posée était "qu'est-ce qui peut rendre l'arborescence visible ?". Ainsi, lors des premières expériences faites avec des échantillons pointe-plan, on supposait que l'opacité était liée à l'endommagement du matériau. Plusieurs études ont montré que l'aspect de l'arborescence et son opacité dépendaient de divers paramètres, tels que la nature et la concentration de la solution électrolytique, la fréquence de la tension appliquée et même la température sous laquelle les arborescences d'eau étaient produites.

Un argument important qui nous a amené à approfondir cette notion d'opacité a été qu'apparemment l'opacité de l'arborescence, ou mieux encore le constituant de

l'arborescence qui induit cette opacité, joue un rôle dans le claquage en présence de l'arborescence. Des arborescences dont les opacités étaient différentes (observations faites à l'œil [32] ou mesures par l'intermédiaire de la lumière transmise par l'arborescence [28]) ont montré une liaison entre l'opacité et la rigidité diélectrique du matériau : par exemple, dans les éprouvettes pointe d'eau – pointe métallique, plus les arborescences étaient opaques, plus la rigidité diélectrique était réduite.

Comment intervient l'opacité dans le claquage ? Une interprétation simple est basée sur la supposition que, d'un côté, l'opacité est liée à la teneur en eau présente dans l'arborescence et d'un autre côté que la présence de l'arborescence amplifie le champ local à l'extérieur de l'arborescence. La distribution du champ électrique est liée non seulement à la longueur de l'arborescence, mais aussi à sa permittivité. Comme la permittivité de l'arborescence est liée à la teneur en eau (ainsi que nous l'avons présenté dans le paragraphe 2.2.2), un accroissement de la quantité d'eau implique une permittivité plus importante, donc une amplification du champ à l'extérieur de l'arborescence plus grande et, dans le cas où une impureté conductrice se trouve à l'extérieur de l'arborescence, le claquage aura lieu à partir de cette impureté pour une tension plus basse.

Donc suite à des suppositions théoriques, mais aussi avec le support des mesures expérimentales, une corrélation intuitive avait été mise en évidence : claquage → permittivité → teneur en eau → opacité.

Suite à ces hypothèses pertinentes, une nouvelle méthode de caractérisation des matériaux vis-à-vis des arborescences d'eau (différente des méthodes "classiques" présentées dans le chapitre II) a été mise au point ; elle utilise un nouveau paramètre : l'opacité des arborescences d'eau. Ce nouveau paramètre est plus facile à déterminer sur les arborescences individuelles par rapport à une mesure de permittivité.

Mais, pour que cette nouvelle méthode soit acceptée, il fallait trouver une validation expérimentale à l'hypothèse de départ : prouver que l'opacité de l'arborescence est bien due à la présence de l'eau.

Depuis les travaux de Chen [24], qui a analysé la distribution des microcavités dans l'arborescence, nous savons que l'arborescence est visible à cause de la diffusion de la lumière par ces microcavités remplies de solution, dont le diamètre est comparable à la longueur d'onde de la lumière. Les analyses IR nous ont permis de déterminer avec précision, que pendant sa croissance, la zone visible de l'arborescence, détectée par microscopie optique, correspond bien à la zone où se trouve l'eau et les ions.

Cependant, on pouvait se demander si l'eau ne pouvait pas aussi se trouver dans l'arborescence sous une forme différente, plus dispersée, et telle que la lumière ne soit pas ou peu diffusée, donnant ainsi une arborescence transparente. Par exemple, l'arborescence qui avait régressé selon nos observations optiques fondées sur l'évaluation de l'opacité, pouvait contenir de l'eau dans la partie d'où l'arborescence s'était retirée. Nos observations par microspectroscopie IR ont bien montré que dans cette zone transparente il n'y avait plus d'eau.

Dans le polyéthylène avec arborescences d'eau, l'eau se trouve donc bien dans des microcavités dont les dimensions conduisent à la diffusion de la lumière responsable de l'opacité visible à l'œil.

L'hypothèse basée sur le fait que c'est l'eau qui rend l'arborescence visible a été validée, au moins dans le polyéthylène [56]. Ainsi, la corrélation permittivité / teneur en eau / opacité est justifiée et par conséquent, l'opacité peut être utilisée comme un paramètre pertinent dans la caractérisation des matériaux vis-à-vis des arborescences d'eau. En effet, l'opacité des arborescences individuelles est bien corrélée à la tension de claquage comme le démontrent les expériences que nous allons décrire brièvement plus loin.

Mais que se passe-t-il dans le cas où, des additifs incorporés dans le polymère de base (pour améliorer, par exemple, le comportement du matériau vis-à-vis de l'eau) modifient les interactions entre le polymère et l'eau ? L'opacité serait-elle modifiée, pendant la croissance de l'arborescence, à cause, par exemple de la présence des microcavités dont la taille serait plus petite que la longueur d'onde de la lumière visible et pas seulement à cause de la présence de l'eau ? Nous ne pouvons pas répondre à ces questions et il serait particulièrement intéressant d'entreprendre des études sur de tels matériaux.

Une autre question est ce que deviennent les microcavités après la régression de l'arborescence, sachant que l'eau n'est plus présente dans l'arborescence, comme nous l'avons montré en IR.

La détermination du coefficient d'opacité fait intervenir non seulement la concentration d'eau qui se trouve dans l'arborescence, mais aussi la longueur de l'arborescence traversée par la lumière, donc la zone où cette eau se trouve. Donc pour pouvoir comparer des résultats qui font intervenir l'opacité, il faut faire les analyses sur des arborescences de même longueur.

Des résultats récents [57], obtenus suite à des expériences de claquage faites sur des éprouvettes à deux pointes, ont montré clairement qu'il y a une corrélation entre l'opacité et

d'une part la tension d'apparition des décharges partielles (TADP) (définie comme la valeur minimale de la tension pour laquelle les premières DP à la pointe métallique sont détectées), d'autre part la tension de claquage (TC). Des arborescences d'opacités nettement différentes ont été obtenues en utilisant des tensions de fréquences différentes ; nous avons vu dans le §4.1.2. que l'opacité des arborescences développées à 12 kHz est plus grande que celle obtenue pour des arborescences développées à 1,5 kHz. En appliquant aux éprouvettes une rampe linéaire de tension, la TADP mesurée a été trouvée plus basse pour des arborescences développées à 12 kHz qu'à 1,5 kHz ; le même résultat est obtenu pour la TC.

Ces résultats constituent une preuve expérimentale de la corrélation qui existe entre l'opacité et donc la teneur en eau de l'arborescence et la rigidité diélectrique du polymère, en présence de l'arborescence et d'un site d'amplification du champ électrique tel qu'une impureté métallique, par exemple : plus l'opacité est grande plus la tension de claquage est basse.

Remarque : nous avons vu dans le §5.2.2 que les mesures IR nous n'ont pas permis de voir une différence nette entre la concentration d'eau trouvée dans les arborescences développées à 12 kHz par rapport à celles de 1,5 kHz ; ceci peut être dû au fait que l'analyse IR se base sur une zone de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Les différences observées pour le coefficient d'opacité montrent que l'analyse d'opacité est plus « fine », car elle se fait sur une zone de $7 \times 20 \mu\text{m}^2$ (dans le cas de l'arborimètre) ou $2,63 \times 1,88 \mu\text{m}^2$ (l'analyse Photo-densitométrique). Les expériences que nous évoquons ont été faites dans ce dernier cas.

Les résultats obtenus confirment l'hypothèse que l'opacité est liée directement à la teneur en eau de l'arborescence, mais aussi à la tenue diélectrique du polymère, car le risque de claquage induit par l'arborescence est lié au champ électrique sur les défauts voisins de l'arborescence donc à la permittivité de l'arborescence (si on néglige la conductivité de l'arborescence), liée à son tour à la quantité d'eau existante. Le coefficient d'opacité peut être utilisée comme un complément de la longueur pour la caractérisation des matériaux : pour deux matériaux A et B qui donnent des cinétiques de développement presque identiques, mais qui donnent des arborescences d'opacités différentes (supposons que l'opacité du matériau A soit supérieure à celle du matériau B pour un même temps de développement) on peut dire que le matériau A est moins résistant aux arborescences d'eau que le matériau B. Si les longueurs des arborescences d'eau ne sont pas identiques pour un même temps de

développement, le coefficient d'opacité peut être utilisé après une correction qui tient compte des longueurs, par exemple.

Une caractérisation complète du matériau vis-à-vis du développement des arborescences faite à partir d'arborescences individuelles devrait comprendre plusieurs étapes, dont la mesure de la longueur des arborescences, celle de leur opacité, mais aussi la mesure de la tension d'apparition des décharges partielles ou la tension de claquage.

CONTRIBUTIONS. CONCLUSIONS

L'étude faite visait à approfondir la connaissance de la composition de l'arborescence d'eau, plus précisément la distribution de l'eau et des ions, afin de mieux comprendre l'opacité des arborescences et en même temps de valider une méthode de caractérisation des polymères vis-à-vis des arborescences d'eau, basée sur le paramètre d'opacité.

Pour développer les arborescences d'eau, j'ai utilisé l'éprouvette de laboratoire aiguille d'eau – plan, réalisé en polyéthylène, car elle permet de visualiser directement la croissance des arborescences d'eau individuelles sous tension et d'examiner séparément les différentes phases de développement des arborescences.

Le développement des arborescences d'eau a été caractérisé par trois paramètres importants : la longueur de l'arborescence, son opacité et la distribution de l'eau et des ions. La longueur et l'opacité de l'arborescence ont été déterminées par microscopie optique, lors de l'analyse de l'image obtenue suite à la diffusion de la lumière à travers l'arborescence. La distribution de l'eau et des ions a été obtenue par microspectroscopie IRTF sur des découpes de 80 μm réalisées dans les éprouvettes avec arborescences.

L'évolution de l'arborescence caractérisée par sa longueur et son opacité est étroitement liée à la présence de l'eau et des ions à l'intérieur de l'arborescence. Pendant la croissance des arborescences, l'augmentation de la longueur est corrélée avec l'augmentation de l'opacité et avec celle de l'eau et des ions. Lorsqu'on arrive à une quasi-saturation en longueur, les deux autres paramètres, l'opacité et la quantité d'eau et des ions restent constants dans le temps.

En ce qui concerne la formation des arborescences sous tension alternative, les résultats montrent que les ions et l'eau pénètrent dans le polymère dans un rapport bien défini, indépendamment de la concentration en ions de la solution initiale, et que la concentration de la solution qui a pénétré dans le polymère est nettement plus grande que celle de la solution initiale. Les ions apparaissent donc comme jouant un rôle moteur dans la pénétration de l'eau et le mécanisme de pénétration forcée des ions par le champ, avec entraînement des molécules d'eau solvatées, autrefois proposé sans justification expérimentale, semble aujourd'hui très plausible.

On a pu réaliser des conditions expérimentales particulières dans lesquelles la partie opaque qui définit l'arborescence avait régressée. L'analyse par microspectroscopie IRTF nous a permis de montrer que l'eau était bien responsable de l'opacité des arborescences, validant ainsi la corrélation opacité de l'arborescence / présence de l'eau / accroissement de la permittivité. Si l'on se réfère alors au modèle de claquage induit par les arborescences selon

lequel le champ électrique est amplifié en dehors de l'arborescence suite à l'accroissement de la permittivité pendant la pénétration de l'eau, l'opacité peut être considérée comme un paramètre pertinent dans la caractérisation des polymères vis-à-vis des arborescences d'eau.

Les contributions importantes apportées dans le domaine des matériaux isolants sont les suivantes :

1. Une étude bibliographique approfondie concernant l'influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères, notamment sur la permittivité électrique.
2. L'amélioration d'une installation de laboratoire pour la caractérisation de l'opacité des arborescences d'eau et le développement des programmes de calculs spécifiques pour sa détermination.
3. Mise en évidence, en conditions reproductibles, du phénomène de régression des arborescences d'eau sous champ électrique.
4. L'analyse de la structure de l'arborescence a mis en évidence que :
 - les ions et l'eau pénètrent dans le polymère dans un rapport bien défini ;
 - la concentration en ions dans l'arborescence est supérieure à la concentration en ions dans le réservoir qui a servi au développement de l'arborescence ;
 - la concentration de la solution initiale n'influence pas la concentration en ions dans l'arborescence.
5. Validation expérimentale d'un mécanisme de formation des arborescences d'eau, par la pénétration forcée des ions et de l'eau sous l'action du champ électrique.
6. L'opacité des arborescences d'eau est due à la présence de l'eau dans le polyéthylène.
7. Validation d'une nouvelle méthode de caractérisation des polymères aux arborescences d'eau, qui tient compte de l'opacité : plus l'opacité de l'arborescence est grande, moindre est la tension de claquage en présence de l'arborescence.
8. La mise en évidence d'une forte liaison entre trois paramètres utilisés pour la caractérisation de l'arborescence : la longueur, l'opacité et la concentration en eau et en ions.

Cette étude permet de tirer quelques conclusions importantes sur l'influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères :

1. La permittivité ϵ et le coefficient de pertes $tg\delta$ augmente en présence de l'arborescence : plus la longueur et l'opacité sont importantes, plus la quantité d'eau dans l'arborescence est grande et donc la permittivité et le coefficient de pertes augmentent.
2. La résistivité ρ baisse en présence de l'arborescence : plus la longueur est grande, plus la concentration en ions et l'opacité sont grandes et donc la résistivité diminue.
3. La tension de claquage se réduit en présence de l'arborescence : plus la longueur est grande, plus l'opacité et la concentration en ions sont grandes et la tension de claquage se réduit.
4. Entre deux arborescences des longueurs identiques, la plus dangereuse sera celle qui a une opacité plus grande (car la quantité d'eau étant plus importante le claquage aura lieu à une tension plus basse).

Références bibliographiques

- [1] T.Miyashita, 'Deterioration of Water-Immersed Polyethylene Coated Wire by Treeing', Proceedings 1969 IEEE-NEMA Electrical Insulation Conference, Boston, pp. 131-135, Sept. 1969.
- [2] T.Tabata, T.Fukuda, Z.Iwata, 'Investigations of Water Effects on Degradation of Crosslinked Polyethylene Insulated Conductors', Paper 71 TP545-PWR, IEEE Summer Meeting and International Symposium on High Power Testing, Portland, July 18-23, pp. 1361-1370, 1971.
- [3] W.Vahlstrom, 'Investigation of Insulation Deterioration in 15 kV and 22 kV Polyethylene Cables Removed from Service', Paper 71 C42-PWR, IEEE PES Underground Distribution Conference, Mich. Detroit, Sept. 27-30, pp. 1023-1035, 1972.
- [4] J.L.Chen and J.C.Filippini, 'The Morphology and Behavior of the Water Tree', IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.28, No.2, pp. 271-286, 1993.
- [5] F.Stucki, 'Dielectric Properties and I-V-Characteristics of Single Water Trees', Proc. IEEE 1993 International Workshop on Electrical Insulation, pp. 7-10, 1993.
- [6] C.T.Meyer, 'Water absorption during Water Treeing', IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 18, No.1, pp. 28-31, 1983.
- [7] S.L.Nunes and M.T.Shaw, 'Water Treeing in Polyethylene – A Review of Mechanisms', IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.15, No.6, pp. 437-450, 1980.
- [8] M.T.Shaw and S.H.Shaw, 'Water Treeing in Solid Dielectrics', IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.19, No.5, pp. 419-452, 1984.
- [9] E.F.Steennis and F.H.Kreuger, 'Water Treeing in Polyethylene Cables', IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.25, No.5, pp. 989-1028, 1990.
- [10] L.A.Dissado and J.C.Fothergill, 'Electrical Degradation and Breakdown in Polymers', Peter Peregrinus Ltd., London, United Kingdom, 1992.
- [11] R.Ross, 'Inception and Propagation Mechanisms of Water Treeing', IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.5, No.5, pp. 660-680, 1998.
- [12] H.J.Henkel, N.Müller, J.Nordmann, W.Rogler, W.Rose, 'Relationship between the Chemical Structure and the Effectivity of Additives in Inhibiting Water Trees', Proceedings of the 2nd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, July 7-10, Erlangen, Germany, pp. 267-274, 1986.
- [13] H.R.Zeller, 'Thermodynamics of Water Treeing', IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.22, No.6, pp. 677-681, 1987.

- [14] J.J.Xu and S.A.Boggs, 'The Chemical Nature of Water Treeing: Theories and Evidence', IEEE Electrical Insulation Magazine, Sept/Oct, Vol.10, No.5, pp. 29-37, 1994.
- [15] J.C.Filippini, 'Mechanical Aspects of Water Treeing in Polymers', Proc. 1990 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 183-186, 1990.
- [16] C.T.Meyer, J.C.Filippini, N.Félici, 'Water tree propagation in relation to mechanical properties of polyethylene', Conf. on Elec. Insul. and Diel. Phenomena, pp. 374-381, 1978.
- [17] J.Sletbak, 'A theory of water tree initiation and growth', IEEE Trans. PAS, Vol.98, No.4, pp. 1358-1365, 1979.
- [18] D.W.Auckland and R.Cooper, 'Factors Affecting Water Absorption by Polyethylene', 1974 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 71-79, 1974.
- [19] R.Tobazéon, 'The possible intervention of the field-enhanced absorption effect on the phenomenon of water-treeing', First International Conference on Polymer Insulated Power Cables (JICABLE 84), Versailles (France), Communication C-19, 1984.
- [20] M.J.Given, R.A.Fouracre, R.H.Crichton, 'The Role of Ions in the Mechanism of Water Tree Growth', IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.22, pp. 151-156, 1987.
- [21] A.C.Ashcraft, 'Treeing Update-Part III : Water Treeing in Polymeric Dielectrics', World Electrotechnical Congress, Moscow, June 1977.
- [22] J.C.Filippini, C.T.Meyer, M. El Kahel, 'Some mechanical aspects of the propagation of water trees in polyethylene', 1982 Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 629-637, 1982.
- [23] J.Y.Koo, J.D.Cross, M. El Kahel, C.T.Meyer, J.C.Filippini, 'Electrical behaviour and structure of water trees in relation to their propagation', 1983 Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 301-305, 1983.
- [24] J.L.Chen, 'La nature et le comportement de l'arborescence d'eau', Rapport de stage fait au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques (LEMD CNRS), Grenoble, France, 1986.
- [25] F.Stucki and A.Schönenberger, 'Dielectric Properties on Single Water Trees', Proc. of 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Sestri Levante, Italy, June 22-25, pp. 373-377, 1992.
- [26] I.Radu, M.Acedo, P.Notingher, F.Frutos, J.C.Filippini, 'A Study on the Dependence of Water Tree Permittivity with Time', Proc. of the 1996 Conference on Electrical

- Insulation and Dielectric Phenomena, San Francisco (USA), Oct. 20-23, pp. 762-765, 1996.
- [27] R.D.Naybour, 'Water Treeing – A personal saga', IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol.6, No.5, pp. 20-26, 1990.
- [28] J.C.Filippini, Y.Poggi, J.Viard, 'Water Tree-induced Breakdown in Polyethylene', Proc. of 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Sestri Levante, Italy, June 22-25, pp. 358-362, 1992.
- [29] I.Radu, P.Notingher, J.C.Filippini, 'The influence of an Individual Water Tree on the Electric Field Distribution in a Polymer and its Consequences on the Location of the Breakdown Paths in Point-Point Laboratory Models', Proc. of the 8th International Conference on Electrostatics, Poitiers, France, June 4-6, pp. 70-75, 1997.
- [30] I.Radu, P.V.Notingher, J.C.Filippini, 'Influence of water trees on the electric field distribution and breakdown in the point-point geometry', Journal of Electrostatics 48, pp. 165-178, 2000.
- [31] R.J.Densley, 'Water-Treeing in HV Câble Insulation', Proc. IEEE Canadian Communications and Power Conf., pp. 269-270, 1974.
- [32] R.Bouzerara, 'Effet de la température sur la dégradation du polyéthylène par le phénomène d'arborescences d'eau', Thèse UJF, Grenoble, France, 1989.
- [33] J.Densley, 'Ageing and diagnostics in extruded insulations for power cables', 1995 IEEE 5th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Leicester, England, July 10-13, pp. 1-15, 1995.
- [34] P.Thärning and U.Gäfvvert, 'High voltage dielectric frequency response measurements on polyethylene samples during water tree ageing', 1995 IEEE 5th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Leicester, England, July 10-13, pp. 671-675.
- [35] I.Radu, M.Acedo, J.C.Filippini, P.Notingher, F.Frutos, 'The effect of Water Treeing on the Electric Field Distribution of XLPE. Consequences for the Dielectric Strength', IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.7, No.6, pp. 860-868, 2000.
- [36] P.V.Notingher, F.Ciuprina, I.Radu, 'The influence of ageing process on the shape and the propagation kinetics of the water trees in needle-plane polyethylene samples', 1998 IEEE International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Västerås, Sweden, June 22-25, pp. 341-344, 1998.

- [37] E.F.Steennis, W.S.M.Geurts, G.J.Meijer, 'Water tree accelerated ageing tests for MV XLPE cables', Cinquième Conference Internationale sur les Câbles d'Énergie Isolés (JICABLE 99), June 20-24, Versailles France, pp. 266-271, 1999.
- [38] L.Castellani, F.Perozzotti, A.Zaopo, P.L.Cinquemani, S.Foulger, J.C.Filippini, V.Lachêvre, 'Evaluation of Materials for WTR-insulated Power Cables', IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.7, No.6, pp. 818-824, 2000.
- [39] B.Gosse, J.C.Filippini, 'Mapping of water trees in polyethylene using FTIR microspectroscopy', Proceedings of the 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Sestri Levante, Italy, June 22-25, pp. 470-474, 1992.
- [40] V.Raharimalala, Y.Poggi, J.C.Filippini, 'Influence of Polymer Morphology on Water Treeing', IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.1, No.6, pp. 1094-1103, 1994.
- [41] J.C.Filippini, Y.Poggi, J.Chen, 'Influence of ions on the growth of water trees', Proceedings of Second International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Sept. 12-16, Beijing, China, pp. 507-510, 1988.
- [42] R.Bouzerara, J.C.Filippini, Y.Poggi, 'On the effect of temperature on the propagation of water trees in polyethylene', Proceedings of Second International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Sept. 12-16, Beijing, China, pp. 467-469, 1988.
- [43] L.Castellani, F.Perozzotti, A.Zaopo, P.L.Cinquemani, S.Foulger, J.C.Filippini, V.Lachêvre, 'Water Treeing Retardant Materials for Cable Insulators', CEIDP 1997, Oct. Minneapolis, USA.
- [44] E.Moreau, 'Un phénomène de vieillissement du polyéthylène sous champ électrique: les arborescences d'eau, leur structure fine et leur caractéristique électrique', Ph.D. thesis, Toulouse, France, 1992.
- [45] C.Marteau, J.C.Filippini, 'The WT-meter, an automatic test system for water treeing measurements in cable insulation materials', 3rd International Conference on Polymer Insulated Power Cables (JICABLE 91), Versailles, France, 24-28 June, pp. 161-166, 1991.
- [46] J.C.Filippini, J.Y.Koo, J.L.Chen, 'Electrode influence on the propagation of water trees in polyethylene', IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.24, No.1, pp. 75-82, 1989.
- [47] I.Radu, 'Comportarea unor materiale electroizolante in campuri electrice intense', Ph.D. thesis, Bucuresti, Romania, 1997.

- [48] J.C.Filippini, A.Jantzen, B.Dalle, L.Deschamps, J.Perret, 'Arborescences d'eau sous tension continue dans les polyéthylènes pour câbles à haute tension à courant continu', 2nd International Conference on Polymer Insulated Power Cables (JICABLE 87), Versailles, France, Sept.21-25, pp. 107-110, 1987.
- [49] P.Notingher and J.C.Filippini, 'Arborescences d'eau dans les polymères', Contrat Européen ERB-CIPA-CT-92-2114, Rapport final, Juillet, 1994.
- [50] J.C.Filippini, G.Teissèdre, P.V.Notingher, **O.I.Visata**, 'Nouvelles méthodes pour l'évaluation de la résistance des matériaux aux arborescences d'eau', Proceedings of the Third International Workshop "Materials for Electrotechnics", Volume 2 - Experimental methods for dielectrics, 21-23 Mai, pp. 278-285, 2001.
- [51] **O.I.Visata**, G.Teissèdre, J.C.Filippini, P.V.Notingher, 'An investigation on the distribution of ions and water in water trees by FTIR microspectroscopy', 2001 IEEE 7th International Conference on Solid Dielectrics, Eindhoven, Netherlands, 25-29 June, pp. 373-376, 2001.
- [52] G.Teissèdre, **O.I.Visata**, J.C.Filippini, P.V.Notingher, 'On the role of ions in the formation of water trees in polyethylene cable insulation', Polymers in the third millennium, 2-6 Sept., Montpellier, France, accepted for publication, 2001.
- [53] P.Rodriguez, 'Influence des ions sur la cinétique des arborescences d'eau', Rapport de DEA, INPG, Grenoble, France, 1992.
- [54] A.T.Bulinski, J.P.Crine, B.Noirhomme, R.J.Densley, S.Bamji, 'Polymer Oxidation and Water Treeing', IEEE Transaction on Electrical Insulation, Vol. 5, No.4, pp.558-570, 1998.
- [55] F.Ciuprina, G.Teissèdre, J.C.Filippini, 'Polyethylene Crosslinking and Water Treeing', accepted for publication in Polymer in 2001.
- [56] **O.I.Visata**, G.Teissèdre, J.C.Filippini, P.V.Notingher, 'Water treeing resistance of polymers for cable insulation and water tree opacity', Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE), Bucharest, Romania, Dec. 2, pp. 91-96, 2000.
- [57] I.Radu, Communication personnelle, LEMD CNRS, Grenoble, France.
- [58] M.Morita, M.Hanai, H.Shimanuki, F.Aida, T.Shiono, 'Effects of hydrated ions on water trees in polyethylene', 1980 Annual Report on C.E.I.D.P., pp. 195-202, 1980.
- [59] **O.I.Chiru**, P.V.Notingher, S.Jipa, R.Setnescu, T.Setnescu, 'Influenta continutului de antioxidanti asupra propagarii arborescentelor de apa in polietilena', Lucrarile Simpozionului Jubiliar 'ELECTROTEHNICA '96', Bucuresti 6-7 Dec., pp. 166-172, 1996.

- [60] P.V.Notingher, I.Radu, F.Ciuprina, **O.I.Chiru**, J.C.Filippini, 'Influenta campului electric asupra formarii arborescentelor de apa in izolatiile cablurilor de medie si inalta tensiune', Buletinul Institutului Politehnic Iasi (Romania), Tomul XLI, Sectia III – EEE, Fascicola 5, 1995.
- [61] **O.I.Visata**, 'Modificarea repartitiei campului electric in izolatii cu arborescente de apa', Referat de doctorat 3, Februarie 2000, UPB.

Titre de la thèse (en roumain): ***INFLUENTA ARBORESCENTELOR DE APA ASUPRA PROPRIETATILOR DIELECTRICE ALE POLIMERILOR***

Résumé en roumain :

Arborescentele de apa reduc rigiditatea dielectrica a izolatiei sintetice a cablurilor de transport de energie electrica. Mecanismele de dezvoltare a arborescentelor nu sunt inca elucidate in totalitate. Mai mult, pentru selectarea de noi materiale izolante ce prezinta o mai buna rezistenta la propagarea arborescentelor de apa, avem nevoie de criterii pertinente bazate pe o cunoastere detaliata a fenomenului.

Pentru a analiza structura arborescentelor de apa si pentru a gasi parametri de caracterizare corelati cu structura acestora, am examinat arborescente de apa individuale dezvoltate in esantioane din polietilena tip ac de apa - plan, in diferite conditii experimentale (natura si concentratie de ioni in solutie, frecventa tensiunii aplicate).

Concentratia de apa si de ioni SO_4^{2-} si NO_2^- in arborescenta a fost determinata prin microspectroscopie in infrarosu cu transformata Fourier, pe microesantioane decupate din arborescenta. Analiza a fost facuta pentru diferite distante fata de locul de initiere al arborescentelor si pentru diferiti timpi de punere sub tensiune a esantioanelor. Studiul arata ca, in polietilena, opacitatea arborescentelor in lumina vizibila este bine corelata cu prezenta apei. Astfel, deducem ca opacitatea poate fi considerata un factor pertinent de caracterizare a rezistentei materialului la fenomenul de arborescenta de apa.

In plus, pentru un ion dat, exista un raport constant intre concentratia de ioni si de apa in arborescenta, independent de concentratia solutiei care a fost utilizata pentru producerea arborescentelor. In functie de natura ionilor, concentratia de ioni in apa din arborescenta este de doua pana la zece ori mai mare decat in solutia initiala. Rezultatele obtinute arata ca dezvoltarea arborescentelor poate fi explicata printr-un mecanism de patrundere a ionilor si a apei sub actiunea campului electric.

Titre de la thèse (en français) : INFLUENCE DES ARBORESCENCES D'EAU SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES POLYMERES

Résumé en français :

Les arborescences d'eau abaissent la rigidité diélectrique de l'isolation synthétique des câbles de transport d'énergie électrique. Les mécanismes de leur formation ne sont pas encore bien connus. Par ailleurs, pour sélectionner de nouveaux matériaux plus résistants aux arborescences d'eau on a besoin de critères pertinents fondés sur une meilleure connaissance du phénomène.

Pour analyser la composition de l'arborescence et pour trouver des paramètres de caractérisation bien corrélés avec sa constitution, nous avons examiné des arborescences d'eau individuelles développées dans des éprouvettes à aiguille d'eau en polyéthylène, dans diverses conditions expérimentales (nature et concentration des ions de la solution, fréquence de la tension).

La concentration en eau et en ions SO_4^{2-} et NO_2^- dans l'arborescence a été étudiée par microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sur des coupes de l'arborescence. L'analyse a été faite à différentes distances du site d'amorçage des arborescences, pour différents temps de mise sous tension. L'étude montre que dans le polyéthylène l'opacité des arborescences en lumière visible est bien corrélée à la présence de l'eau. Il en résulte que l'opacité peut être considérée comme un facteur pertinent de caractérisation de la résistance du matériau au phénomène des arborescences d'eau.

De plus, pour un ion donné, il existe un rapport constant entre la concentration en ions et en eau dans l'arborescence, indépendamment de la concentration de la solution qui a servi à produire les arborescences. Selon la nature des ions, la concentration en ions dans l'eau de l'arborescence est deux à dix fois plus élevée que dans la solution initiale. Les résultats obtenus permettent d'interpréter la formation des arborescences par un mécanisme d'entraînement de l'eau par les ions sous l'action du champ électrique.

Titre de la thèse (en anglais) : WATER TREE INFLUENCE ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYMERS

Résumé en anglais :

The water trees reduce the dielectric strength of the synthetic insulation of electrical cables. The mechanisms proposed for their growth is not very well understood. Moreover, to choose new materials, with a better resistance to the propagation of water trees, we need pertinent criteria based on a better knowledge of the phenomenon.

To analyse the water tree composition and for finding the characterisation parameters correlated with their composition, we have examined the growth of individual water trees in water – needle polyethylene sample, in different experimental conditions (type and concentration of ions in solution, frequency of the voltage).

The concentration of water and SO_4^{2-} and NO_2^- ions in the water tree was analysed by Fourier transform infrared microspectroscopy on water tree slices. The analysis was made for different distances from the water tree initiation point and for various times of voltage application. This study shows that in polyethylene the water tree opacity, determined in the visible light, is well correlated with the presence of water. We have deduced that the opacity can be considered as a pertinent factor to characterise the water tree resistance of materials.

In addition, for a given ion, there is a constant ratio between the ions concentration and water concentration in water tree, independently of the initial solution concentration. Depending on the nature of the ions, the ions concentration in water inside a water tree is twice to ten times greater than in the initial solution. The results obtained confirm that the mechanism of water tree growth is based on the displacement of the ions and water under the electric field.

