

*A Caroline . En souvenir d'une
chouette camaraderie
pendant ces années de
thèse au labo -*

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

Eric

THESE

présentée

Pour obtenir

Le Titre..... de DOCTEUR 3^{ème} cycle

Spécialité: PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS
PAR

Eric FLUCK

SUJET : DEGRADATION ET PROPRIETES DIELECTRIQUES DE
L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE

soutenu le 12 Mars 1985 devant la Commission d'examen

MM. D. BLANC Président

P. ANDANSON
.....

M. FITAIRE
.....

B. HUTZLER
.....

C. SOL
.....

Abstract

Sparking potential of sulfur hexafluoride is studied as a function of its decomposition by electrical discharges. The analyse of the gas is performed by mass spectrometry. The quantity of products resulting from sparkdischarges as a function of charge transported is plotted for SO_2F_2 , SiF_4 , SOF_4 ; it shows a linear increase with charge transported.

Production rates of fluoride gases strongly increase with quantity of water vapor present at the beginning of the spark discharges. Decomposition of the gas, even at high levels (20%) does not exhibits measurable variations of sparking potential (at constant pressure). Production of SiF_4 by degradation of glass walls by fluorhydric acid produced by discharges shows the important role played by this acid in the decomposition of the gas. It is necessary to use a gas containing water impurities at a level as small as possible.

Keywords

Sulfur hexafluorid , dielectric strength
decomposition (of SF_6) , mass spectrometry

Cette page est pour moi l'occasion de remercier toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Tout d'abord Messieurs C. Gary et B. Hutzler, qui m'ont proposé ce sujet de recherches.

Monsieur M. Fitaire, qui a accepté de diriger mon travail, en me faisant bénéficiaire de son expérience et de ses conseils, et qui m'a témoigné beaucoup de confiance en me laissant prendre de nombreuses initiatives.

Monsieur D. Blanc, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, ainsi que messieurs P. Andanson et C. Sol pour leur participation à ce jury.

Monsieur E. Leduc, dont l'expérience et les compétences techniques ont permis la réalisation du montage expérimental.

Messieurs G. Riquel et G. Berger, pour les discussions pleines d'enseignements que nous avons eues.

Le personnel de l'atelier pour sa participation au montage expérimental.

Le personnel administratif, qui a fait preuve à mon égard de beaucoup de gentillesse.

Enfin tous mes camarades du laboratoire de physique des gaz et des plasmas d'Orsay pour l'aide matérielle et morale qu'ils m'ont apportés durant la préparation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: DECHARGES A HAUTE PRESSION	5
I.1 Théorie de Townsend	6
I.2 Les décharges à haute pression	7
I.2.1 Notion de dard	7
I.2.2 Processus de formation d'un dard	8
I.2.3 Critère de Meek-Raether	11
I.2.4 Temps de retard à l'amorçage, notion de volume critique	12
CHAPITRE II: LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE	14
II.1 Sections efficaces de collisions électrons- molécules dans le SF ₆	15
II.1.1 Généralités	15
II.1.2 Section efficace d'ionisation	16
II.1.3 Section efficace d'attachement	16
II.1.4 Détachement	17
II.1.5 Sections efficaces de vibration, transfert de la quantité de mouvement, excitation...	18
II.2 Coefficients d'ionisation et d'attachement dans le SF ₆	21
II.2.1 Données expérimentales	21
II.2.2 Modélisation	22
II.3 Rigidité diélectrique de SF ₆ pur	23
II.3.1 Critère de Pedersen	23
II.3.2 Ecart à la loi de Paschen	24

II.3.3	Influence de la forme des électrodes.....	25
II.3.4	Etat de surface des électrodes.....	28
II.4	Rigidité diélectrique de SF ₆ mélangé à d'autres gaz	30
II.4.1	Motivation des études.....	30
II.4.2	Résultats des études.....	31
II.5	Décomposition du gaz résultant de décharges électriques.....	32
II.5.1	Généralités.....	32
II.5.2	Les ions positifs.....	32
II.5.3	Les ions négatifs.....	33
II.5.4	Les réactions entre neutres.....	34
CHAPITRE III: DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....		38
III.1	Etude des tensions d'amorçage.....	40
III.1.1	Alimentation haute tension.....	40
III.1.2	L'enceinte à décharges.....	42
III.1.3	Mesure de la tension d'amorçage.....	45
III.2	Réalisation d'un dispositif permettant de décomposer du SF ₆	46
III.2.1	Montage d'une troisième électrode.....	47
III.2.2	Caractéristiques de la décharge secondaire.....	48
III.3	Analyse du gaz.....	48
III.3.1	Analyseur de gaz.....	48
III.3.2	Analyse par spectrométrie de masse.....	49
A	Identification des pics.....	49
B	Détermination des pressions partielles.....	50
III.4	Procédure expérimentale.....	52
CHAPITRE IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX.....		54
IV.1	Dépouillement des spectres de masse, identification des pics.....	55

IV.1.1 Hexafluorure de soufre dans l'état initial.....	55
IV.1.2 hexafluorure de soufre après claquages électriques.....	56
IV.1.3 Mesure de la quantité de produits formés..	56
IV.2 Hexafluorure de soufre de pureté moyenne(99,85%) à 100 Torr,.....	60
IV.2.1 Taux de production de quelques gaz fluorés fluorés.....	60
IV.2.2 Evolution de la tension disruptive.....	65
IV.3 Hexafluorure de soufre de pureté moyenne(99,85%) à 500 Torr.....	67
IV.3.1 Taux de production de gaz fluorés.....	67
IV.3.2 Evolution de la tension d'amorçage.....	72
IV.3.3 Dépôts solides.....	73
IV.4 Hexafluorure de grande pureté(99,99%) à 100 Torr..	73
IV.4.1 Taux de production de gaz fluorés.....	74
IV.4.2 Evolution de la tension d'amorçage.....	74
IV.4.3 Autres impuretés.....	81
IV.5 Réactions chimiques avec les impuretés.....	88
IV.5.1 Réactions chimiques avec l'oxygène.....	88
IV.5.2 Réactions chimiques avec l'eau.....	89
IV.5.3 Les réactions entre produits à longue durée de vie.....	90
IV.6 Influence du taux initial d'impuretés sur la production des oxyfluorures de soufre.....	92
CONCLUSION.....	95
BIBLIOGRAPHIE.....	97

INTRODUCTION

Les applications industrielles de l'hexafluorure de soufre suscitent de nombreuses recherches sur les propriétés physiques de ce gaz. Celui-ci est en effet depuis longtemps largement utilisé dans des installations industrielles de distribution du courant électrique, en particulier dans des disjoncteurs, sectionneurs, câbles à isolation gazeuse. Ainsi l'utilisation de SF₆ comprimé dans les postes blindés haute tension permet-elle de réduire considérablement les distances d'isolement, et donc de gagner sur le volume de l'installation, ce qui est, entre autres, particulièrement intéressant en zone urbaine.

Les propriétés physiques qui motivent le choix de l'hexafluorure de soufre comme isolant gazeux sont, en particulier, sa rigidité diélectrique élevée, sa bonne stabilité chimique, et ses propriétés thermodynamiques favorables à une extinction rapide de l'arc électrique de coupure. Ces différentes propriétés orientent les études suivant deux grands axes : étude de l'arc électrique d'une part, étude des propriétés diélectriques d'autre part.

Ces recherches intéressent les utilisateurs (en France : EDF, Merlin Gérin, Alstom Atlantique, ...), tous les problèmes posés par l'utilisation de l'hexafluorure de soufre étant loin d'être résolus. Ainsi, à haute pression (> 2 bars), la rigidité diélectrique du SF₆ est inférieure à la valeur théorique calculée d'après la loi de Paschen. Ainsi encore, l'expérience montre que l'hexafluorure de soufre est particulièrement sensible aux hétérogénéités de champ électrique, celles-ci provoquant une baisse sensible de la tension d'amorçage. D'un point de vue pratique, notons que SF₆ condense aux alentours de -40°C, posant de ce fait un problème dans les régions froides, et motivant entre autres les études concernant les mélanges de SF₆ avec des

gaz non électronégatifs, tels que l'azote, l'hélium, l'hydrogène, etc... On cherche par ailleurs, avec de tels mélanges à trouver des gaz ayant des performances équivalentes ou supérieures à celles de SF₆, et ceci à moindre coût.

Un gaz aux propriétés diélectriques et physico-chimiques idéales doit avoir une rigidité diélectrique élevée. Il doit aussi avoir une faible sensibilité aux défauts de l'appareillage, tels qu'aspérités sur les parties à haute tension ou particules conductrices dispersées dans le gaz, défauts qui provoquent des hétérogénéités plus ou moins importantes du champ électrique. Ce gaz doit aussi présenter une grande stabilité chimique ; il ne doit en particulier pas réagir chimiquement avec les électrodes, les isolants ou les parois des appareils. Il ne doit pas être non plus sensible au vieillissement : il doit être chimiquement stable et, de plus, les produits de décomposition formés lors des arcs transitoires qui y sont fréquemment produits doivent présenter des propriétés diélectriques sinon identiques, du moins très voisines de celles du gaz initial, afin de ne pas provoquer d'altération des performances de l'appareillage. Ces produits de décomposition ne doivent pas être corrosifs et les produits solides éventuellement formés ne doivent pas être conducteurs.

Un gaz qui présenterait de telles qualités serait idéal. L'hexafluorure de soufre, bien que largement utilisé, est loin de présenter toutes les qualités requises pour justifier ce qualificatif : ainsi sa sensibilité aux hétérogénéités du champ électrique se traduit par une grande dépendance vis à vis des imperfections liées aux réalisations des appareillages et en outre ses produits de décomposition sont toxiques et corrosifs (notamment l'acide fluorhydrique).

Une question reste actuellement sans réponse satisfaisante : SF₆ a une rigidité diélectrique élevée mais inférieure à sa valeur théorique ($90 \text{ kV.cm}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) à haute pres-

sion. L'hypothèse la plus souvent avancée relie cet effet à la sensibilité du gaz aux hétérogénéités du champ électrique ; les rugosités des électrodes seraient à l'origine d'hétérogénéités locales du champ suffisantes pour que le renforcement de celui-ci provoque l'amorçage alors que le champ moyen reste en dessous du seuil disruptif. Cette interprétation des phénomènes n'est toutefois pas entièrement satisfaisante. En effet, les modèles établis jusqu'à ce jour pour expliquer la baisse observée du seuil d'amorçage ont calculé des hauteurs de protubérances bien trop importantes par rapport à l'état de surface réel des électrodes.

Sans rejeter cette hypothèse, il y a lieu de prendre en compte d'autres phénomènes, en particulier ceux liés aux propriétés physico-chimiques du gaz lui-même. Les seuils d'amorçage théoriques sont en effet calculés à partir des coefficients d'ionisation et d'attachement du gaz déduits des expériences de Townsend. Ces coefficients étant mesurés à basse pression, l'extrapolation pour des pressions élevées peut être à l'origine de l'écart entre théorie et expérience. En effet, on néglige dans ce cas des phénomènes liés à la densité élevée de particules à haute pression, comme les collisions à trois corps, le détachement collisionnel, qui peuvent ne plus être négligeables.

Les processus de vieillissement du gaz sont eux aussi mal connus. Sous l'effet des arcs transitoires qui s'amorcent dans les sectionneurs, ou sous l'effet des décharges couronne provoquées par les défauts de l'appareillage, le gaz se décompose peu à peu. Les produits qui se forment consécutivement à de telles décharges sont déjà connus, mais on ne connaît pas le taux de production de ces produits avec l'énergie ou avec le courant, et quels sont les paramètres qui peuvent influencer sur ces taux de production. On peut imaginer que la pression, la quantité d'impuretés contenues dans

le gaz (eau, oxygène), la nature des électrodes, le type de décharge peuvent influencer sur les taux de production de ces espèces chimiques. Peu de chercheurs se sont intéressés à ces questions ; dans ce domaine, on peut citer les travaux de Van Brunt et al. [1] qui ont étudié le cas d'une décharge couronne à haute pression. Mais dans ces travaux, les propriétés diélectriques de ces produits ne sont pas étudiées.

Ce sera l'objet de ce travail, dans lequel on étudie parallèlement la décomposition de l'hexafluorure de soufre consécutive à des amorçages et la tension disruptive dans une géométrie plan-plan qui donne un champ électrique quasi-uniforme. On veut voir de cette manière si une décomposition importante du gaz amène une modification (baisse) de la tension d'amorçage. On veut également voir quel est le rôle des impuretés d'eau et d'oxygène dans la production des oxyfluorures (SO_2F_2 , SOF_4 , SOF_2), le soufre résultant de la décomposition de SF_6 .

Ainsi, dans le premier chapitre, on fait un bref rappel sur les décharges dans le gaz : théorie de Townsend, théorie des dards. Dans le chapitre deux, on passe en revue les principales propriétés diélectriques de l'hexafluorure de soufre, les facteurs susceptibles de jouer sur la tension d'amorçage et des réactions de décomposition de la molécule de SF_6 et de création des oxyfluorures de soufre. Dans le chapitre trois, on détaille les caractéristiques du montage expérimental réalisé pour cette étude, et le chapitre quatre présente et discute les résultats obtenus sur les mesures des tensions d'amorçage, les taux de production des produits de décomposition en fonction de la charge, et les processus de formation des oxyfluorures.

CHAPITRE I

DECHARGES A HAUTE PRESSION

L'étude des processus d'amorçage à des pression de gaz élevées(de la centaine de Torr à plusieurs fois la pression atmosphérique) a mis en évidence l'insuffisance de la théorie de Townsend qui ne peut expliquer les phénomènes observés.

Ainsi l'aspect filamentaire de la décharge et l'extrême rapidité des phénomènes qui s'y déroulent ont conduit au développement de la théorie des dards(streamers en anglais).

I. . THEORIE DE TOWNSEND

Dans les gaz à faible pression, les mécanismes de la décharge peuvent être décrits par la théorie de Townsend.

Un électron libre, produit par le rayonnement cosmique, la radioactivité naturelle, etc, est accéléré par le champ électrique et provoque une avalanche électronique; les électrons, par collisions, ionisent les molécules de gaz; les électrons ainsi arrachés à ces molécules sont à leur tour accélérés et ionisent d'autres molécules. Townsend a défini un premier coefficient α , qui exprime le nombre de collisions par unité de longueur d'un électron soumis au champ électrique d'accélération:

$$dN = N\alpha dx$$

Ainsi, pour N_0 électrons initiaux, supposés créés au voisinage de la cathode, et pour une distance inter-électrodes d , on aura à l'anode: $N = N_0 \exp \alpha d$ électrons, et donc une densité de courant: $j_d = j_0 \exp \alpha d$

Cependant, si on fait varier d en laissant le champ électrique E et la pression p constants, on constate qu'au delà d'une certaine valeur de d , le courant ne suit plus la loi de variation exponentielle, j/j_0 croît plus vite que $\exp \alpha d$: aux alentours d'une valeur d_s de l'écartement entre les électrodes, le courant tend vers une asymptote verticale, pour atteindre ensuite une valeur très grande, limitée par la résistance interne du générateur (fig. I.1). On appelle potentiel disruptif la valeur $V_s = Ed_s$ de la différence de potentiel correspondant à l'asymptote de courant. Un phénomène analogue a lieu dans un tube à décharge où d est constant et aux bornes duquel V augmente progressivement.

Un autre processus d'ionisation que celui lié à α intervient donc à partir de la distance inter-électrodes d_s ou du potentiel V_s .

Townsen avait introduit un deuxième coefficient β de multiplication électronique par collisions ions molécules, lui-même défini par: $dN = N\beta dx$.

Néanmoins, il est aujourd'hui établi que l'ionisation du gaz par les ions positifs est négligeable, en effet:

à énergie donnée, la section efficace d'ionisation par les ions est beaucoup plus faible que la section efficace d'ionisation par les électrons.

l'énergie moyenne des ions est beaucoup plus faible que celle des électrons: leur masse étant très voisine de celle des particules neutres, il ont une énergie voisine de celles ci.

On considère que le processus de multiplication électronique principal est l'émission d'électrons par la cathode sous l'effet du bombardement de celle ci par les ions. Quand le potentiel atteint une valeur suffisante (V_s) ce processus devient assez efficace pour provoquer une nouvelle réaction en chaîne.

Le nombre d'électron arrivant à l'anode s'écrit alors:

$$N = N_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}$$

où γ est le nombre d'électrons secondaires éjectés par ion tombant sur la cathode.

L'émission secondaire ne modifie pas la croissance exponentielle du courant lorsque $\gamma(e^{\alpha d} - 1) \ll 1$. Quand cette inégalité forte n'est plus vérifiée, j croît plus vite que l'exponentielle et tend vers une asymptote verticale lorsque $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$.

Cette condition définit la distance de rupture d_s et le potentiel disruptif $V_s = E d_s$

II.1. LES DECHARGES A HAUTES PRESSIONS.

II.1.1. LA NOTION DE DARD

Le domaine de validité de la théorie de Townsend pour les valeurs élevées du produit nd se situe vers $7,1-16,1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2}$ pour l'air(2). Au delà de ces valeurs, les phénomènes de charge d'espace et la photoionisation du gaz ne peuvent plus être négligés. La théorie de Townsend, qui ne prend pas en compte les phénomènes de charge d'espace, ne peut plus s'appliquer avec

les valeurs de n_d et les champs électriques élevés qui sont ceux des claquages à la pression atmosphérique.

Les informations concernant l'initiation de la décharge ont été obtenues grâce à l'étude des phénomènes lumineux consécutifs au développement de la décharge. Les premières expériences d'analyse de ce développement ont à l'aide des phénomènes lumineux ont eu lieu vers 1928-1930(3) en utilisant des photographies prises à différents stades du développement de la décharge. Par la suite, Raether a étudié la charge d'espace des ions positifs à l'aide d'électrodes placées dans une chambre à brouillard. Ces expériences ont montré que les phénomènes lumineux détectables se produisent vers l'anode, ou au milieu de l'espace inter électrodes, si la tension appliquée excède largement la tension d'amorçage. Le phénomène lumineux se propage ensuite à très grande vitesse (supérieure à 10^7 cm/s), vers la cathode dans le premier cas, simultanément vers l'anode et la cathode dans le second. La décharge prend alors la forme d'un étroit canal lumineux, appelé dard (streamer).

II.2.2. PROCESSUS DE FORMATION DU DARD

Les mesures des temps de formation de la décharge à des pressions supérieures à la centaine de Torr se sont révélées incompatibles avec la théorie de Townsend. Les temps de formation de la décharge sont très inférieurs au temps de transit des électrons à travers l'espace inter-électrodes, et donc au temps de transit des ions positifs. Le mécanisme de propagation de la décharge par avalanche électronique et émission secondaire d'électrons à la cathode sous l'effet du bombardement de celle-ci par les ions positifs ne convient donc plus pour expliquer ce type de décharge.

Ceci a amené Meek et Loeb, et Raether à formuler indépendamment une théorie du développement de ces décharges basée sur l'accumulation de charge d'espace.

THEORIE DES DARDS

La formation des dards met en jeu quatre phénomènes fondamentaux, qui s'enchainent étroitement les uns aux autres.

- sous l'effet du champ électrique appliqué, des électrons germes génèrent des avalanches électroniques de type Townsend,
- la grande mobilité des électrons par rapport à celles des ions entraîne une accumulation de charges négatives en tête de l'avalanche et de charges positives en arrière de celle-ci. Ces accumulations de charges dans des régions de l'espace très petites provoquent une modification importante du champ électrique local.
- la transition avalanche électronique-dard a lieu quand le champ de charge d'espace devient du même ordre de grandeur que le champ appliqué.
- l'ionisation par collisions électroniques s'accompagne de l'émission d'un rayonnement capable lui aussi d'ioniser les molécules du gaz.

Les figures I.2.a et I.2.b illustrent respectivement le processus de propagation d'un dard positif, et d'un dard négatif. Dans le cas d'un dard positif, une avalanche électronique laisse derrière elle une accumulation de charges positives; des photons produits lors des collisions électrons-molécules dans l'avalanche produisent des photoélectrons; ceux-ci sont attirés par le champ appliqué renforcé par le champ de charge d'espace positive, et provoquent une nouvelle avalanche, qui laisse à son tour un excès de charges positives un peu plus loin vers la cathode, charges qui vont à leur tour provoquer d'autres avalanches, ... On progresse ainsi peu à peu vers la cathode. Dans le cas du dard négatif, l'excès de charges négatives renforce le champ appliqué et repousse les photoélectrons créés en tête de l'avalanche; ceux-ci forment un peu plus loin une nouvelle avalanche, avec un excès de charges négatives en tête de celle-ci: on progresse ainsi pas à pas vers l'anode.

La formation d'un dard nécessite donc que des photons d'énergie suffisante soient émis lors des collisions électroniques dans l'avalanche, et que ces photons soient absorbés et

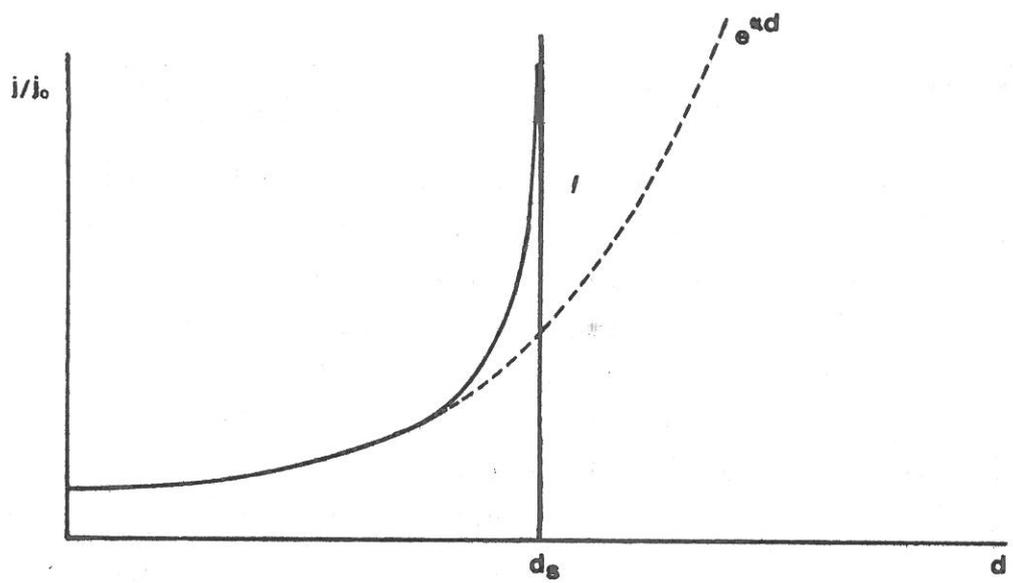


fig. I.1 décharge de Townsend: densité de courant en fonction de la distance d entre les électrodes

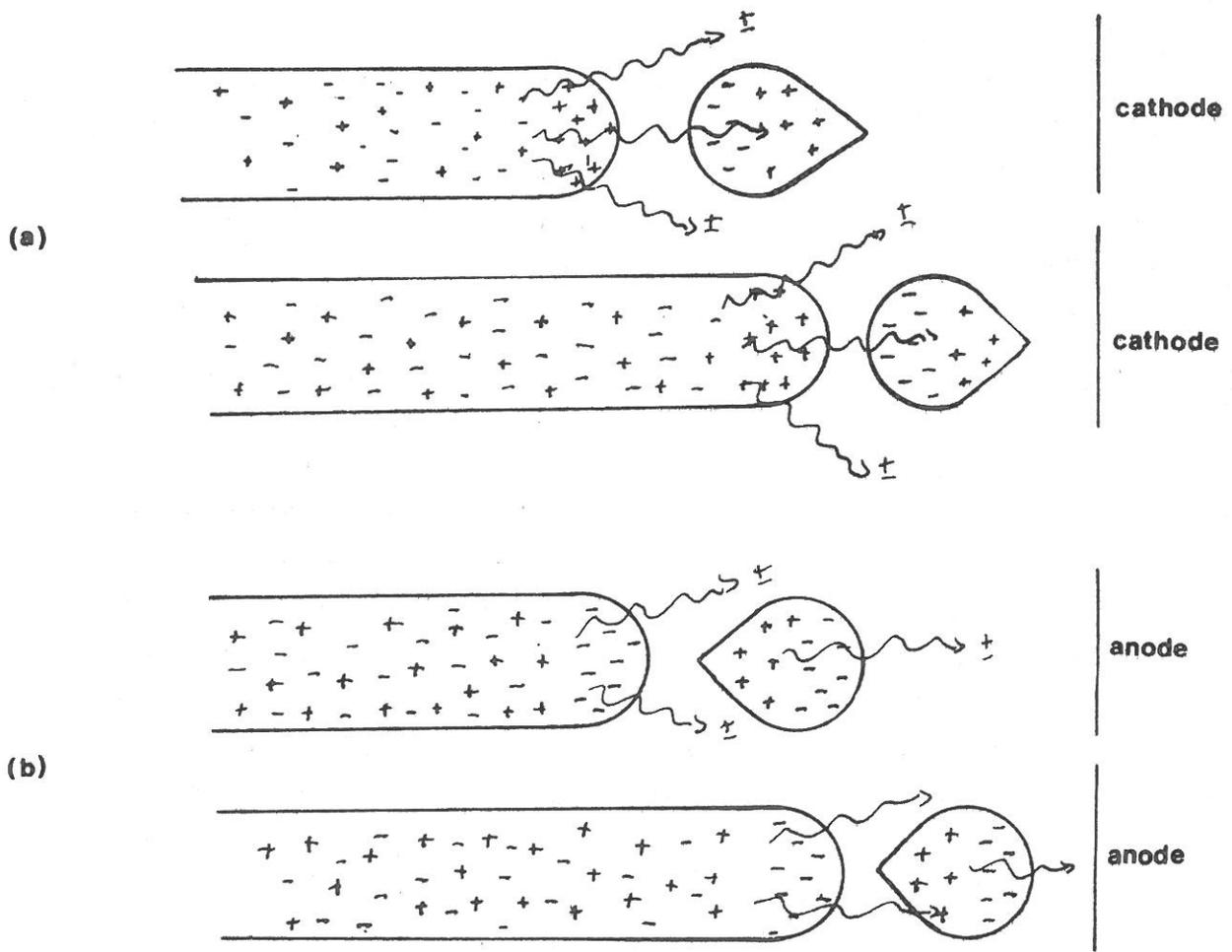


fig. I. - propagation d'un dard positif (a), et d'un dard négatif (b)

produisent des photoélectrons dans un très proche voisinage de la tête de l'avalanche; cette formation nécessite de plus que la charge d'espace soit suffisamment grande pour provoquer une distorsion du champ appliqué et pour renforcer les avalanches secondaires.

On estime généralement que cette dernière condition est satisfaite quand le nombre de porteurs de charges est de l'ordre de 10^8

Loeb en 1948 a exprimé cette condition sous une forme analogue au critère de Townsend: $Cfe^{\alpha d}=1$, où x est la distance entre la tête de l'avalanche et la cathode, et où f est le rapport du nombre de photons ionisants au nombre d'ions positifs contenus dans la tête de l'avalanche.

I.2.3 CRITERE DE MEEK-RAETHER

Meek et Raether ont défini un critère de développement du dard, qui s'écrit:

$$\int_0^{x_c} \alpha dx = \text{Log} N_c$$

où x_c représente la distance critique, c'est à dire la longueur que doit atteindre l'avalanche initiale pour que le champ de charge d'espace soit suffisant pour initier un dard et N_c le nombre critique d'électrons produits par cette avalanche.

Ce critère peut également s'écrire, dans le cas plus général d'un gaz électronégatif, sous la forme:

$$(\alpha - \eta) \exp\left\{\int_0^x (\alpha - \eta) dx\right\} = k E_x \left(\frac{x}{n}\right)^{1/2}$$

où k est une constante de proportionnalité, α et η les coefficients d'ionisation et d'attachement électronique. Cette relation est la forme initiale d'une expression à laquelle de nombreux auteurs ont apporté ultérieurement différentes variantes.

I.2.4 TEMPS DE RETARD A L'AMORCAGE - NOTION DE VOLUME CRITIQUE.

Si l'on applique brusquement à un système pointe-plan (anode positive) une tension supérieure ou égale à la tension d'amorçage dans un gaz à la pression atmosphérique, on observe un temps de retard entre l'application de la tension et le développement de la décharge.

Pour que celle ci se développe, les conditions suivantes doivent être remplies: 1) quand la tension appliquée est supérieure ou égale à la tension d'amorçage, un électron germe doit exister dans l'espace inter-électrodes; 2) cet électron germe doit être produit assez près de l'anode pour qu'il puisse se multiplier par avalanche électronique, et 3) assez loin de cette électrode pour que l'avalanche atteigne une taille suffisante (environ 10^8 électrons).

L'amorçage est donc produit avec un temps de retard, qui est la somme des temps résultant de deux phénomènes: 1) un temps de retard statistique, correspondant au temps nécessaire pour qu'un électron germe se trouve dans la zone définie par les conditions 2 et 3; 2) un temps de formation, intervalle de temps entre l'instant où l'électron germe initie la première avalanche et celui où une décharge auto-entretenu (ou un claquage) a été obtenue.

La région de l'espace inter-électrodes définie par les conditions 2 et 3 est appelée volume critique. Cette notion de volume critique est illustrée dans la figure I.3 dans le cas d'un gaz électronégatif. La limite 1 correspond à celle à partir de laquelle le coefficient effectif d'ionisation $\bar{\alpha} = \alpha - \beta$ est positif, c'est à dire celle à partir de laquelle le champ est assez grand pour qu'une avalanche électronique puisse se développer. Entre les limites 1 et 2, une avalanche conduisant à l'amorçage peut se développer. Au delà de la limite 2 l'électron germe est trop près de l'anode et l'avalanche atteint celle ci avant que sa taille soit suffisante.

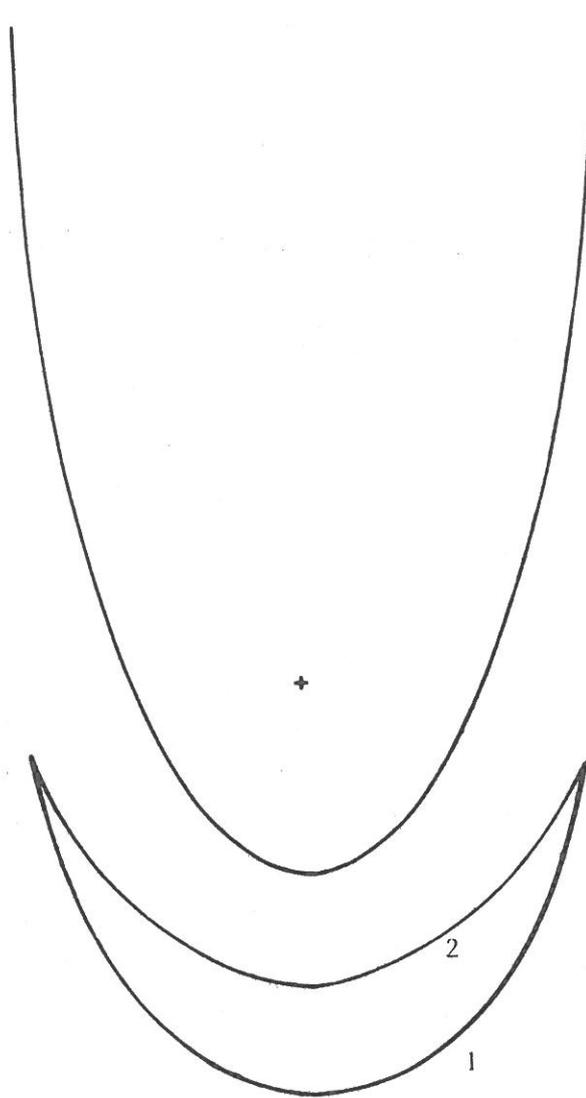


fig. 1-3 illustration de la notion de volume critique

CHAPITRE II

LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE

L'intérêt porté au SF₆ en tant qu'isolant gazeux a suscité de nombreuses études de ses propriétés diélectriques. Les recherches ont plus particulièrement porté sur les processus d'ionisation et d'attachement, la détermination expérimentale et théorique des coefficients d'ionisation et d'attachement, ainsi que sur la mesure des tensions d'amorçage et l'influence sur celle-ci de différents paramètres.

Il existe, entre autres, un grand intérêt porté à la décomposition de la molécule dans la décharge, à sa recombinaison avec les impuretés se trouvant dans le gaz, et aux produits qui en résultent. En effet, ceux-ci sont susceptibles de jouer un rôle dans les processus initiateurs de la décharge, par exemple en tant que fournisseur d'électrons germes, ou en favorisant l'ionisation ; par un processus qui reste à déterminer, ils diminueraient la rigidité diélectrique du mélange gaz plus impuretés.

II.1. SECTIONS EFFICACES DE COLLISIONS ELECTRONS-MOLECULES DANS LE SF₆

II.1.1. GENERALITES

Des lacunes et des incertitudes subsistent dans la connaissance des sections efficaces des différents phénomènes collisionnels dans l'hexafluorure de soufre.

On peut ainsi souligner les cas de la section efficace de production de SF₆⁻ par attachement électronique dont les valeurs varient sensiblement suivant les auteurs (voir tableau), et des sections efficaces d'excitation des niveaux optiques, pour lesquels on ne dispose pas de résultats publiés.

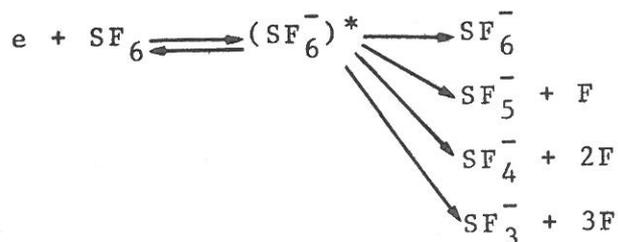
Compte tenu du peu d'informations disponibles sur les valeurs des sections efficaces, il est difficile d'établir un modèle théorique du comportement du gaz. Un modèle satisfaisant partirait des sections efficaces de collisions électroniques, et par résolution de l'équation de Boltzmann, permettrait le calcul des coefficients de transport dans le SF₆. Faute de telles données précises sur ces sections efficaces, les auteurs [4] s'appuient sur un ensemble de valeurs de sections efficaces publiées, puis ajustent ces valeurs de manière telle que les valeurs calculées pour les coefficients de transport soient en accord avec les valeurs mesurées. L'inconvénient d'une telle démarche est que le jeu de sections efficaces ainsi ajusté dépend grandement de la méthode et de la précision de la résolution de l'équation de Boltzmann.

II.1.2. SECTION EFFICACE D'IONISATION

L'ionisation de SF₆ est dissociative, elle peut conduire à SF₅⁺ (seuil 15,8 eV), à SF₄⁺ (seuil 18,8 eV), de même qu'à SF₃⁺ (seuil 19,3 eV), par des réactions du type : SF₆ + e → SF_{6-n}⁺ + nF + 2e. Les sections efficaces d'ionisation généralement utilisées pour l'établissement des modèles théoriques sont celles qui ont été données par Rapp et Englander-Golden [5] pour des énergies allant jusqu'à 300 eV.

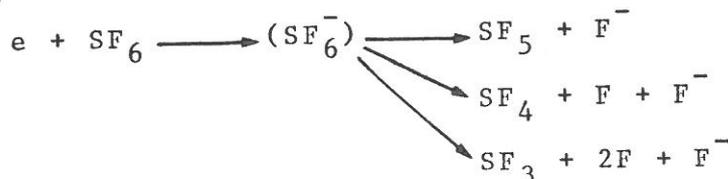
II.1.3. SECTION EFFICACE D'ATTACHEMENT ELECTRONIQUE

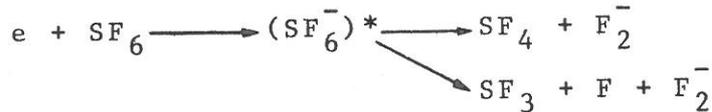
Le SF₆ est fortement électronégatif ; la capture d'électrons libres du gaz a lieu selon les processus d'attachement suivants :



A faible énergie, inférieure à 2 eV, le coefficient de branchement entre l'attachement sous forme d'ions SF₆⁻ ou d'ions SF₅⁻ est de 22:1 en faveur de SF₆⁻.

En outre pour des électrons de plus grande énergie, on peut aussi avoir création d'ions F⁻ ou F₂⁻ par les réactions :



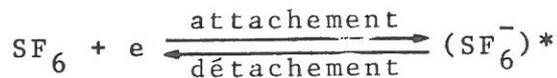


Yoshisawa [6] a résumé dans un tableau les principaux résultats concernant la section efficace d'attachement électronique conduisant au SF_6^- , tels qu'ils sont disponibles dans les publications. Ce tableau met en évidence les écarts importants entre les différents résultats ; on voit qu'il peut y avoir deux ordres de grandeur d'écart entre certains auteurs, à la fois pour la valeur du maximum de la section efficace, et pour sa position en énergie. (tableau II.2)

II.1.4. DETACHEMENT

Le détachement des électrons des ions SF_6^- peut avoir plusieurs origines [7] :

- Autodétachement



La durée de vie de l'ion négatif dans l'état excité étant d'environ 25 μs avant autodétachement.

- Détachement induit par le champ électrique, qui provoque une perturbation suffisante de l'état de l'ion négatif pour libérer les électrons par effet tunnel.

- Détachement collisionnel : $SF_6^- + SF_6 \rightarrow SF_6 + SF_6 + e$, l'énergie cinétique des constituants du choc est convertie lors de la collision inélastique en énergie interne permettant l'éjection de l'électron.

- Photodétachement $SF_6^- + h\nu \rightarrow SF_6 + e$, lorsque l'énergie du photon $h\nu$ excède l'affinité électronique.

De tels processus peuvent jouer un rôle important en créant des électrons germes, susceptibles par la suite d'initier la décharge.

Les travaux de Van Brunt et Misakian [8] concluent toutefois que le photodétachement est négligeable pour des pressions comprises entre 0,5 à 5 bars, et concluent aussi que le processus dominant de création d'électrons germes est le détachement collisionnel ; (dont le seuil serait supérieur à deux fois l'affinité électronique).

II.1.5. SECTIONS EFFICACES DE VIBRATION, TRANSFERT DE LA QUANTITE DE MOUVEMENT, EXCITATION

La section efficace de vibration utilisée dans les travaux théoriques sur le SF₆ peut être celle de Rohr, qui correspond à $v = 1$ avec un seuil de 0,0954 eV, et un maximum de $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$, ou celle de Kline et col. de seuil plus faible, et de maximum d'un ordre de grandeur plus petit (Fig.III). Il y a encore insuffisance de précision sur ces sections efficaces de vibration. Dans le domaine de E/N variant de 2,7 à $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ V.cm}^2$, Kline et col. trouvent néanmoins qu'une modification de la section efficace de vibration a peu d'influence sur le calcul des coefficients d'ionisation et d'attachement.

La section efficace de transfert de quantité de mouvement généralement utilisée dans les calculs est celle mesurée par Srivastava entre 5 et 75 eV et utilisée par Kline, Itoh, Miègeville. En dehors de cet intervalle, il faut effectuer une extrapolation de la courbe de section efficace en fonction de l'énergie.

On ne dispose pas actuellement de données sur l'excitation des niveaux optiques de SF₆. L'étude de son spectre d'énergie a permis de mettre en évidence plusieurs niveaux d'excitation dont le seuil le plus bas est 9,8 eV. Le manque de données sur les sections efficaces des différents niveaux oblige à utiliser une forme a priori dans les modélisations.

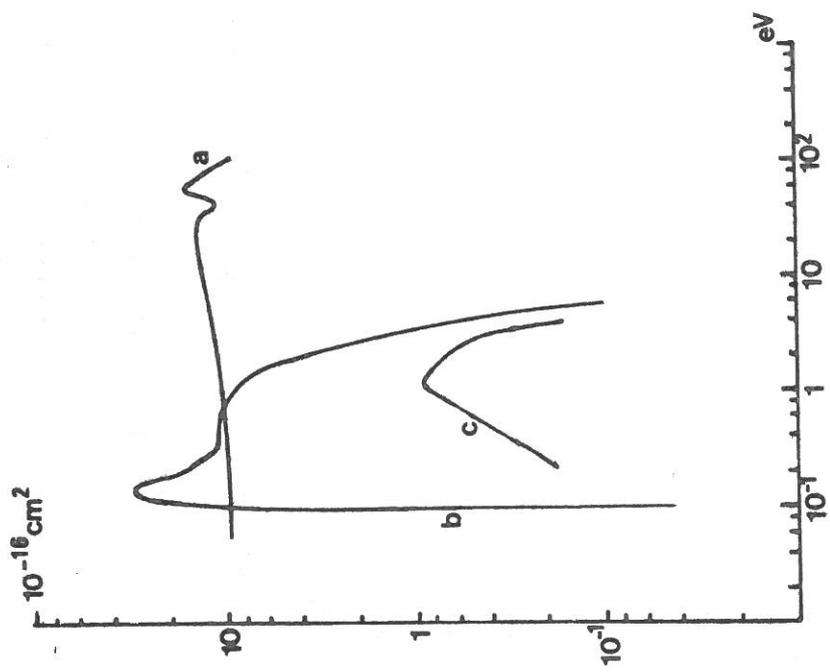


fig.II.2 Sections efficaces de transfert de la quantité de mouvement(a)(6), et de vibration(b,c)(6,9) en fonction l'énergie.

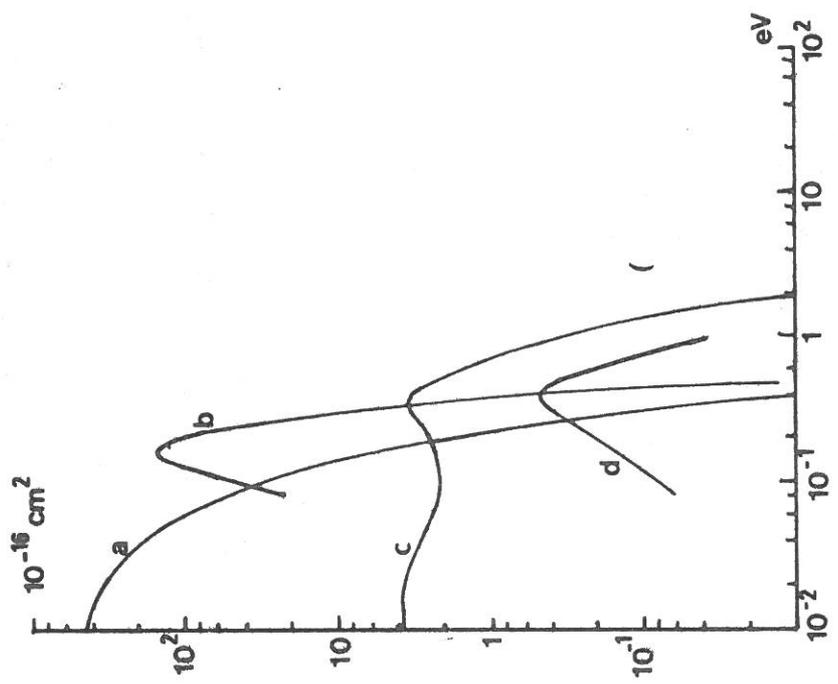


fig.II.1 Section efficace d'attachement en fonction de l'énergie.
 a,b: SF₆⁻ (9, 6)
 c,d: SF₅⁻ (9, 6)

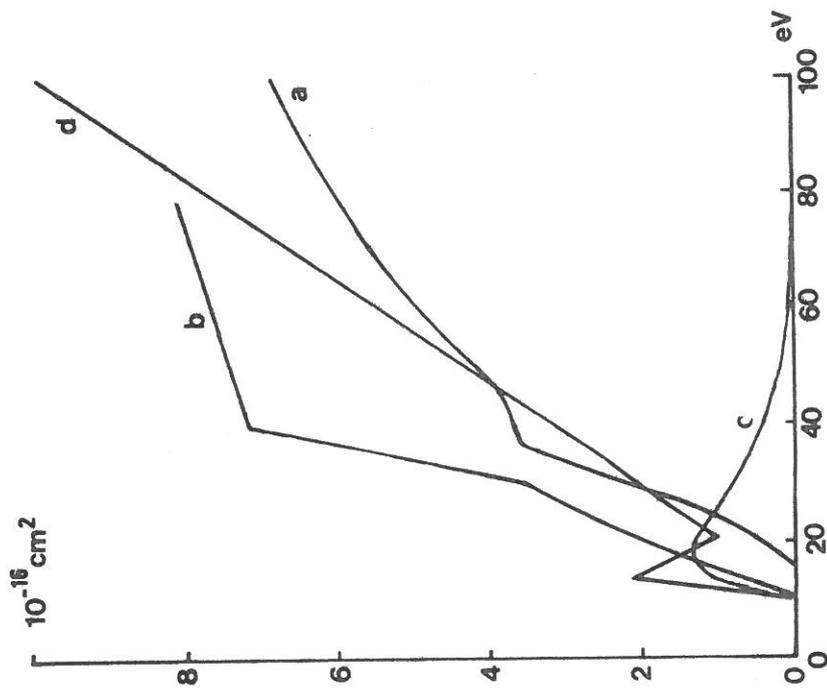


fig.II.3 Sections efficaces d'ionisation (a), et d'excitation(b,c,d) (9 , 6 , 4) en fonction de l'énergie

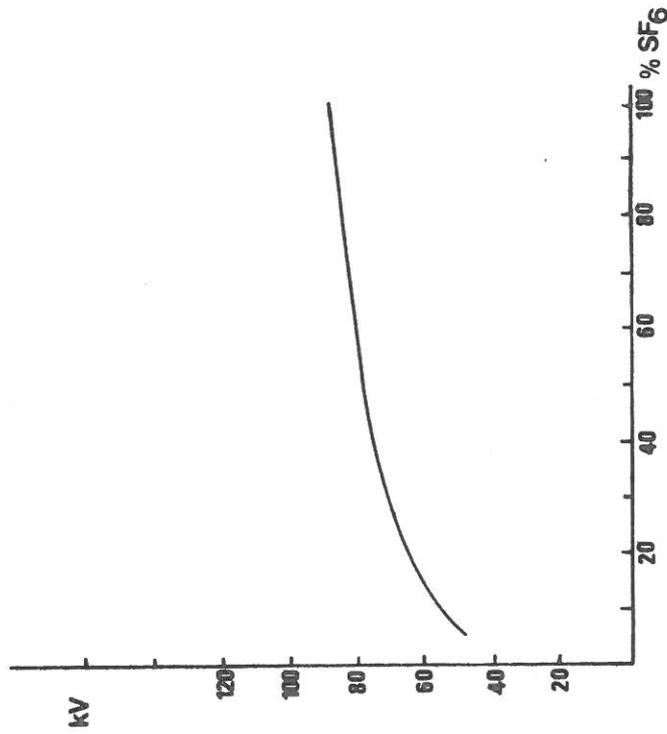


fig.II.4 variation de la tension d'amorçage en fonction du pourcentage de SF_6 dans le mélange SF_6/N_2 (10).

En résumé, les variations en fonction de l'énergie des sections efficaces d'ionisation, d'attachement, de transfert de quantité de mouvement, de vibration et d'excitation utilisées pour la modélisation dans le SF₆ sont illustrées dans les figures 1, 2, 3.

II.2. COEFFICIENTS D'IONISATION ET D'ATTACHEMENT DANS LE SF₆

II.2.1. DONNEES EXPERIMENTALES

La détermination expérimentale du premier coefficient d'ionisation de Townsend α , et du coefficient d'attachement η peut être effectuée à l'aide de l'expérience de Townsend en régime stationnaire. Dans cette expérience, on mesure la variation du courant en fonction de la distance d séparant l'anode de la cathode pour une valeur constante du rapport E/N . En négligeant le détachement et en définissant η comme un coefficient d'attachement apparent résultant des différents processus d'attachement, le calcul donne l'expression

$$I/I_0 = \frac{\alpha \exp[(\alpha - \eta)d] - \eta}{\alpha - \eta}$$

A l'aide de cette expression, on obtient α et η à partir des courbes expérimentales donnant $\log I$ en fonction de d . Les mesures du coefficient d'ionisation effectif $\bar{\alpha} = \alpha - \eta$ effectuées par Baalla et Graggs, Boyd et Crichton, Itoh [10], montrent une variation linéaire de $\bar{\alpha}/p$ en fonction de E/P pour des valeurs comprises entre 70 et 200 V.cm².Torr⁻¹. Plus récemment, Raju et Dincer [11], qui ont effectué les mêmes mesures dans un domaine de E/P compris entre 100 et 450 V.cm⁻¹.Torr⁻¹, confirment les résultats précédents jusqu'à 200 V.cm⁻¹.Torr⁻¹, et, au-delà, constatent un écart à cette linéarité (Fig.).

II.2.2. MODELISATION

Un autre moyen d'obtenir les coefficients d'ionisation et d'attachement, et de déduire les propriétés macroscopiques du gaz (coefficient de diffusion, vitesse de dérive des électrons, tension d'amorçage) est de calculer celles-ci à l'aide de l'équation de Boltzmann sous sa forme stationnaire :

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla}_v f + \nu_T f - J[f] = 0$$

où ν_T est la fréquence totale de collisions,

$J[f]$ est le terme de peuplement de l'élément de volume $drdv$ et où $J[f] = J_{el}[f] + J_{ex}[f] + J_{ion}[f]$ est la somme des contributions des collisions élastiques d'excitation et d'ionisation.

Les données expérimentales sur les sections efficaces de collisions électroniques permettent d'exprimer les opérateurs J_{el} , J_{ex} , J_{ion} .

L'équation de Boltzmann peut alors être résolue numériquement, permettant d'accéder à la fonction de distribution électronique et donc ensuite de calculer α , η :

$$\frac{\alpha}{N} = \int \frac{dv}{V} v \sigma_i \frac{f(\vec{v})}{V} = \frac{1}{V} \int_{E_i}^{\infty} \sigma_i E^{1/2} f(E) dE$$

$$\frac{\eta}{N} = \int \frac{dv}{V} v \sigma_a \frac{f(\vec{v})}{V} = \frac{1}{V} \int_0^{E_d} \sigma_a E^{1/2} f(E) dE$$

$$\text{où } V = \int \frac{dv}{V} \vec{v} f(\vec{v})$$

Ces calculs ont été effectués pour le SF_6 par Kline [9], Yoshisawa [6], Miègeville [4]. Les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales, dans le cadre des hypothèses de calcul : faibles pressions (quelques Torr), pas de prise en compte du comportement des ions négatifs, et de l'évolution de la concentration des espèces lourdes.

Pour les systèmes industriels, où la pression de SF₆ utilisée est de plusieurs bars, ces modèles donnent une tension de claquage trop forte par rapport à ce qui est observé.

II.3. RIGIDITE DIELECTRIQUE DU SF₆ PUR

II.3.1. CRITERE DE PEDERSEN

Le critère de Meek donnant la condition d'amorçage d'une décharge dans un gaz à haute pression a été adapté au SF₆ par Pedersen [12] ; partant de la forme du critère de Meek pour un gaz électronégatif :

$$(\alpha - \eta) \exp \left[\int_0^x (\alpha - \eta) dx \right] = G(x),$$

Pederson pose comme condition d'amorçage de la décharge que des photons soient produits avec un taux suffisant à partir de la tête de l'avalanche, ce taux est proportionnel au produit $N_e N_+$ et s'écrit : $N_e N_+ = F_1(x)$.

Sachant que N_+ est proportionnel à αN_e et que N_e est exprimé par la croissance de l'avalanche, on a :

$$\alpha N_e^2 = \alpha \exp \left[2 \int_0^x (\alpha - \eta) dx \right] = F(x)$$

ou
$$\frac{1}{2} \text{Log } \alpha + \int_0^x (\alpha - \eta) dx = f(x)$$

Les données expérimentales en champ uniforme suggèrent que $f(x)$ est à peu près constant. Partant d'une faible variation de α avec le champ électrique, Pedersen réduit alors le critère de Meek à la forme simplifiée :

$$\int_0^x (\alpha - \eta) dr = K \text{ où } K \text{ est une constante} = 10,5$$

La connaissance précise de la valeur de K n'est pas essentielle, car une variation de K de 8,62 à 19 ne fait varier la tension d'amorçage calculée que de 88,8 à 89,2 KV. $\text{bar}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [13].

Les coefficients α et η sont fonction du champ électrique E et de la pression du gaz p et peuvent être écrits sous la forme :

$$\begin{aligned}\alpha(E, p) &= \beta E - \kappa p \\ \bar{\alpha}(E, p) &= \alpha - \eta = \bar{\beta} E - \bar{\kappa} p\end{aligned}$$

Les relations permettent d'exprimer la tension d'amorçage en fonction du produit pd à l'aide du critère de Pedersen :

$$\int_0^{\alpha} (\bar{\beta} E(x) - \bar{\kappa} p) dx = K$$

d'où
$$V_s = \frac{K}{\bar{\beta}} + \frac{\bar{\kappa}}{\bar{\beta}} pd$$

$$V_s = 0,38 + 89,6 pd$$

II.3.2. ECARTS A LA LOI DE PASCHEN

Les calculs de la tension d'amorçage effectués à partir de l'équation de Boltzmann ou directement à partir du critère de Pedersen considèrent le cas idéal d'un champ électrique uniforme. Ils ne prennent donc pas en compte la géométrie réelle des électrodes (et la distribution du champ électrique qui en découle), l'état de surface des électrodes, les matériaux utilisés, etc...

En fait, les mesures de la tension d'amorçage mettent en évidence des déviations par rapport à la loi de Paschen. Lorsqu'on travaille à forte pression (au-delà de 2 bars), et pour des écartements entre les électrodes de l'ordre de 20 mm et au-delà, la tension d'amorçage mesurée est inférieure à la tension d'amorçage calculée.

II.3.3. INFLUENCE DE LA FORME DES ELECTRODES

Pour tenter de comprendre ces écarts à la loi de Paschen, il faut étudier les hypothèses à la base des calculs effectués, et vérifier si les conditions expérimentales satisfont celles-ci.

Une des hypothèses ainsi formulées est l'uniformité du champ électrique. Or un champ électrique parfaitement uniforme nécessiterait deux électrodes parallèles planes et infinies, ce qui dans la pratique est bien entendu impossible à réaliser. En fait, les électrodes sont des disques métalliques d'une certaine épaisseur. Les bords de ces disques sont arrondis pour éviter une variation trop brutale du champ électrique. Un jeu d'électrodes permettant de considérer que l'on est en champ uniforme doit être constitué de disques parallèles ayant une partie centrale plane, et une périphérie de courbure croissante avec l'éloignement du centre des électrodes. Le champ induit par une telle géométrie serait maximum entre les parties planes, et décroîtrait vers la périphérie : les phénomènes disruptifs auraient ainsi lieu dans la partie où le champ électrique est maximum, et uniforme. En pratique, ceci ne peut être réalisé, car toute discontinuité de courbure de l'électrode entraîne un renforcement du champ électrique. On ne peut éviter ce renforcement, mais il est possible de choisir un profil d'électrodes qui le minimise.

Le renforcement local du champ est d'autant plus important que l'écartement entre les électrodes est grand pour un diamètre d'électrode donné. Pour un jeu d'électrodes de diamètre et de profils donnés, il y a une valeur d'écartement maximum au-delà de laquelle le champ électrique ne peut plus être considéré comme uniforme. L'amorçage se produit alors sur les bords des électrodes et on observe une diminution de V_s/d . Les profils les plus couramment utilisés pour les études sur les décharges en champ uniforme ont été proposés par

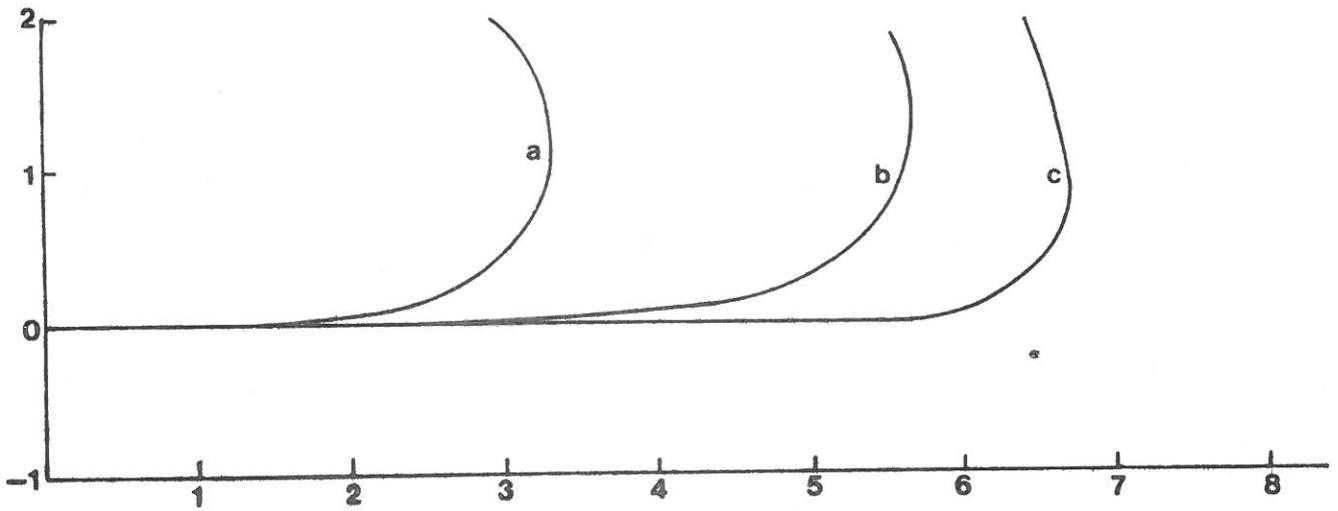


fig.II.6 Comparaison entre les profils de Bruce(a), Harrison(b), et Rogowski(c).

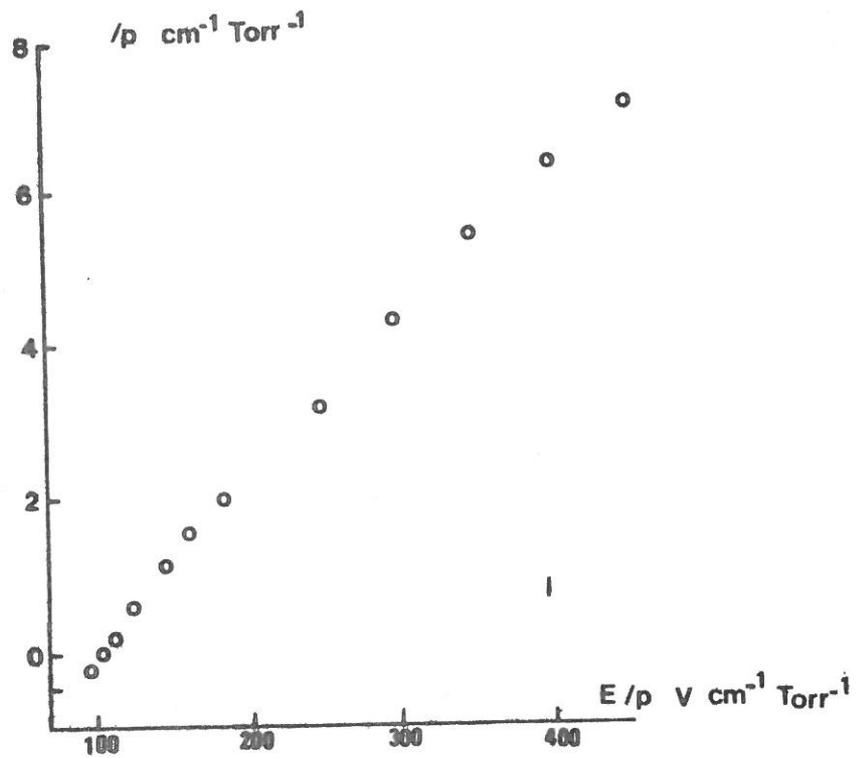


fig.II.5 Variation de $(\alpha-n)/p$ en fonction de E/p dans SF_6 (11)

Bruce , Rogowski et plus récemment Harrison [14].
La figure 6 permet de comparer ces profils.

On constate expérimentalement que, si pour une pression et un écartement donnés, on obtient une bonne uniformité, cette uniformité peut ne plus être suffisante pour des pressions de gaz plus élevées.

On s'est aperçu en outre qu'un profil qui donne une uniformité satisfaisante dans l'air, avec une courbe de Paschen linéaire aux hautes pressions, peut s'avérer mauvais avec du SF₆ et dans les mêmes conditions.

Il faut donc prendre en compte non seulement la géométrie des électrodes mais encore la nature et la pression du gaz. Pedersen [15] s'appuyant à la fois sur la distribution du champ électrique résultant de la géométrie des électrodes, ainsi que sur les propriétés du gaz, et notamment sur la notion de taille critique de l'avalanche électronique, a défini un critère d'uniformité du champ électrique dans le SF₆ : pour pouvoir considérer que l'on est en champ uniforme, il faut que le champ électrique en tout point de l'espace compris entre les électrodes satisfasse la relation :

$$\frac{E_1 - E_0}{E_0} \leq \frac{3}{p(\text{Torrs}) d(\text{cm})}$$

où E₁ est le champ électrique maximum et E₀ le champ électrique moyen dans l'intervalle d entre les électrodes. On voit ainsi que dans le SF₆ à la pression atmosphérique et avec un écartement de 1 cm, le renforcement du champ électrique sur les bords de l'électrode ne doit pas dépasser environ 0,4 % pour que l'on puisse, de manière satisfaisante, considérer que l'on est en champ uniforme.

Pedersen [16] a constaté expérimentalement en utilisant un profil de Bruce que les amorçages ont lieu pour des valeurs de la tension inférieures aux valeurs calculées, et qu'ils ont toujours lieu sur les bords des électrodes.

Il a traduit ce résultat en définissant un "facteur de forme m" pour le champ électrique, m permet d'exprimer la dépendance du champ avec la géométrie :

$$E_{\max} = m(d)E_{\text{moyen}}.$$

En reprenant l'expression du coefficient effectif d'ionisation en fonction du champ et de la pression :

$\bar{\alpha} = \bar{\beta}E - \bar{\kappa}p$, et la condition nécessaire à l'amorçage $\bar{\alpha} = 0$, on définit alors le champ électrique limite E_{lim} au-delà duquel il peut y avoir amorçage : $\frac{E_{\text{lim}}}{p} = \frac{\bar{\kappa}}{\bar{\beta}}$. Le champ limite correspond au champ maximum, alors qu'on mesurera le champ moyen : $E_{\text{lim}} = mE_s$, soit $V_s = \frac{\bar{\kappa}}{\bar{\beta}} \frac{pd}{m}$. On exprime alors le rapport de tension d'amorçage mesurée à la tension d'amorçage pour un champ parfaitement uniforme : $\frac{V_s}{V_s(\text{uniforme})} = \frac{1}{m(d)}$.

Pour un profil de Bruce de 10,8 cm de diamètre avec un espacement de valeur maximum (36 mm), Pedersen trouve $m = 1,37$. La tension d'amorçage mesurée est égale à 0,73, la valeur que l'on obtiendrait en champ uniforme.

II.3.4. ETAT DE SURFACE DES ELECTRODES

Les électrodes ne sont jamais parfaitement polies. Elles présentent toujours des défauts de surface, protubérances ou dépressions plus ou moins importantes et dépendant du soin apporté à la réalisation de ces électrodes. Ces protubérances provoquent un renforcement local du champ électrique, tel que celui-ci excède le champ de disruption alors que partout ailleurs le champ lui est inférieur : l'avalanche électronique induite peut dépasser la taille critique, générer un dard, et provoquer l'amorçage alors que le champ moyen est inférieur au champ disruptif.

L'effet des défauts de surface sur la tension disruptive a été étudié en commençant par des modèles simples . Le plus simple d'entre eux utilise une surface plane indéfinie avec une protubérance hémisphérique. D'autres modèles prennent en compte des formes plus complexes, tout en conservant la symétrie d'axe. Des modèles plus réalistes reproduisant les défauts d'usinage, à l'aide de sillons parallèles hémisphériques, ont été proposés.

La principale conclusion que l'on peut tirer de tels modèles est que les effets des défauts de surface sont négligeables jusqu'à une certaine pression qui dépend du gaz considéré. Pour des pressions supérieures à cette pression critique, une réduction sensible de la tension d'amorçage peut être observée. Ceci peut être interprété qualitativement. La taille critique d'une avalanche électronique, au-delà de laquelle est généré un dard , n'est fonction que du nombre d'électrons. Son volume est fonction de la densité du gaz. Si la longueur critique de l'avalanche est beaucoup plus grande que la région de renforcement local du champ (où $\bar{\alpha} > 0$), une avalanche ne peut se développer et atteindre le volume critique. Quand la pression augmente, la densité du gaz augmente et la longueur critique de l'avalanche diminue. Lorsqu'elle est de l'ordre de grandeur de la zone où le champ local est supérieur au champ critique, une avalanche peut s'y développer de manière suffisante pour provoquer l'amorçage. Les résultats obtenus avec le modèle le plus simple (hémisphère) donnent pour le SF₆ une relation entre la hauteur de la protubérance R_{\max} et la pression du gaz p : $pR_{\max} \geq 43 \text{ bars} \cdot \mu\text{m}$, à un bar, une protubérance de rayon inférieur à 43 μm est sans influence sur la tension d'amorçage, alors qu'au-delà, elle l'abaisse.

Dans le cas de protubérances multiples (sillons parallèles), ce produit est égal à 370 bar. μm , valeur trop élevée pour correspondre aux effets observés.

Pedersen souligne [17] que les modèles utilisés possèdent une symétrie d'axe, ce qui implique que les valeurs maximales du champ électrique se trouvent au sommet de la protubérance, suivant une ligne de champ dans l'axe de cette protubérance. Ceci conduit à conclure que le paramètre déterminant est la hauteur de la protubérance, ce qui n'est vrai que si l'aspérité possède la symétrie nécessaire. Les protubérances réelles sont de formes irrégulières, et la ligne de champ maximum peut ne pas aboutir au sommet de la protubérance : la hauteur de celle-ci n'est alors plus le paramètre déterminant. Les modèles proposés donnent des indications qualitatives sur l'effet des rugosités, mais il n'existe pas actuellement, de modèle satisfaisant rendant compte des effets observés.

II.4. RIGIDITE DIELECTRIQUE DU SF₆ MELANGE A D'AUTRES GAZ

II.4.1. MOTIVATIONS DES ETUDES

De nombreux chercheurs ont étudié les propriétés diélectriques des mélanges de SF₆ avec l'azote, l'hélium, l'air, le dioxyde d'azote, le dioxyde de carbone, les composés perfluorocarbonés, etc... Ces études ont essentiellement pour but de trouver à un moindre coût un mélange ayant des performances sensiblement égales ou mêmes supérieures à celles du SF₆ pur.

Les performances recherchées sont : 1) une rigidité diélectrique voisine ou même supérieure à celle du SF₆ ; 2) une température de condensation plus basse (-40°C pour le SF₆ à la pression atmosphérique) ; 3) une sensibilité moindre aux particules libres polluant le gaz et à la rugosité des électrodes.

II.4.2. RESULTATS DES ETUDES

Il résulte des travaux effectués sur de tels mélanges que la variation de la rigidité diélectrique avec la fraction de SF₆ contenue dans le mélange n'est pas linéaire. En effet, l'addition de petites quantités de SF₆ dans des gaz comme N₂, CO₂, N₂O, air, augmente très rapidement la rigidité diélectrique du gaz et montre un effet de saturation avec l'augmentation de la quantité de SF₆.

D'une manière générale, il ressort que, mélangé aux gaz cités plus haut, 50 % de SF₆ donnent à peu près 90 % de la rigidité diélectrique du SF₆ pur (Fig II4).

Parallèlement aux études expérimentales et à la mise au point de méthodes empiriques de calcul des propriétés de ces mélanges [18], de nombreux travaux théoriques sont effectués pour établir des modèles permettant de calculer les coefficients d'ionisation α , les coefficients d'attachement η et les coefficients d'ionisation effective $\bar{\alpha} = \alpha - \eta$, à partir des propriétés microscopiques des constituants du mélange (sections efficaces de collisions électrons-molécules).

Dans les domaines des pressions basses étudiées (quelques Torr), les résultats de ces modèles sont satisfaisants. Mais il n'existe pas, à notre connaissance (même pour du SF₆ pur), de modèle théorique prenant en compte les processus de collisions à trois corps, de collisions ions-molécules neutres, de détachement, d'agréations, ..., nécessaires à considérer pour des pressions élevées.

II.5. DECOMPOSITION DU GAZ RESULTANT DE DECHARGES ELECTRIQUES

II.5.1. GENERALITES

Nous avons vu dans le paragraphe II.1, traitant des sections efficaces d'ionisation et d'attachement électronique, que lors des collisions électrons-molécules, le SF₆ peut se dissocier et donner naissance à des produits très réactifs, comme SF₄ ou F, qui réagissent rapidement avec les impuretés présentes dans le gaz. Il est donc nécessaire d'étudier : 1) les réactions chimiques entre ions et entre molécules neutres au sein même de la décharge pour les produits à courte durée de vie ; 2) les réactions entre composés neutres en dehors de la décharge. Une bonne connaissance des mécanismes de formation de ces produits est nécessaire. Si la décomposition du gaz est importante, l'enceinte à décharge contient un mélange de SF₆, de produits de décomposition, et d'impuretés. Ce mélange pourrait avoir des propriétés diélectriques différentes de celles du SF₆ pur, bien qu'il n'existe pas encore d'étude ayant abordé cet aspect jusqu'à ce jour.

II.5.2. LES IONS POSITIFS

L'analyse d'ions positifs créés dans la décharge a été effectuée par Frees et al. [19] dans le domaine de pression de 100 à 500 Torr, par spectrométrie de masse. Un résultat important est que les espèces ioniques produites dans la décharge dépendent fortement de la pureté du SF₆. La présence de quelques ppm d'azote ou d'oxygène complique beaucoup le spectre de masse observé.

Pour un SF₆ soumis à une purification très poussée, les ions formés dans la décharge sont de la forme S_xF_y⁺, avec des valeurs de x comprises entre 2 et 16, et des valeurs de y égales à 0, 1, 3, 5, 7, 9 ou 11. Lorsqu'on ac-

croît la pression de 100 à 500 Torr, l'espèce dominante est $S_2F_7^+$, qui pourrait être un important précurseur dans les réactions avec les impuretés []. Pour les masses inférieures à 150, SF_3^+ semble également jouer un rôle important comme précurseur. Pour ce SF_6 purifié, à 300 Torr, les autres pics les plus intenses obtenus en spectrométrie de masse correspondent à S_8^+ , S_9F^+ , S_7F^+ , $S_{11}F^+$; l'importance de ces ions de soufre renforce l'hypothèse suivante : les molécules de SF_6 sont complètement dissociées à l'intérieur de la décharge, il y a démixion (diffusion plus rapide des ions légers), laissant un excès d'ions S^+ au coeur de la décharge. Ceux-ci formant alors S_8^+ , S_9F^+ , ...

II.5.3. LES IONS NEGATIFS

Pour de fortes valeurs du champ électrique, les collisions ions-molécules jouent un rôle important dans les concentrations respectives des différentes espèces d'ions négatifs [20].

Outre les processus d'attachement (voir II.1.3), pour des valeurs de E/N supérieures ou égales à $1,8 \cdot 10^{-5}$ v. cm^2 , la réaction $SF_6^- + SF_6 \rightarrow SF_5^- + F + SF_6$ commence à jouer un rôle. A de plus grandes valeurs de E/N , on a augmentation du nombre d'ions F^- , qui auraient pour origine les réactions :



L'augmentation simultanée de la proportion d'ions SF_6^- par rapport à SF_5^- ne serait pas due au simple attachement, par manque d'électrons libres dans le gaz, mais plutôt à la réaction de transfert de charge :

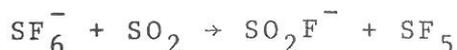
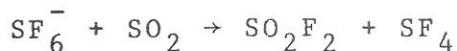


On a également observé des agrégats dans le SF_6 [21], à hau-

tes pressions (70, 200 T) et basses valeurs du champ électrique, suivant la réaction :



Fergusson [22] rapporte les réactions suivantes de recombinaison avec les impuretés du gaz



pour de faibles valeurs de E/N, la première réaction est dominante, alors qu'à fortes valeurs de E/N, ce sont les deux autres qui dominent.

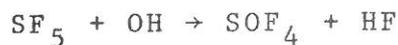
II.5.4. LES REACTIONS ENTRE NEUTRES

Les travaux effectués sur les produits de dégradation du SF_6 sous l'effet d'une décharge permettent peu à peu d'éclairer les processus de formation de ces produits, et de faire intervenir divers paramètres tels que : type de décharge (décharge couronne, arc), la pression, etc...

Le produit de décomposition primaire de SF_6 , ayant une longue durée de vie, est SF_4 , très réactif avec les impuretés contenues dans le gaz, par exemple :



Pour expliquer la présence de SOF_4 observée dans les produits de dégradation, il faut faire l'hypothèse de réactions plus rapides entre produits très instables au voisinage proche de la décharge :



Les réactions de décomposition de SF₆ sont résumées dans le tableau II.1, où sont aussi indiquées les réactions possibles de dégradation des isolants à base de silicium (verre, porcelaine). Outre les études qualitatives sur les produits de décomposition, on peut noter les travaux récents de Goodman [23] et de Van Brunt [1] sur les taux de production dans une décharge couronne et en fonction de l'énergie des produits de dégradation tels que SO₂F₂, SOF₂, SOF₄.

Il semblerait d'après les études de Van Brunt, qu'il soit plus intéressant de corréler la production de ces produits au courant plutôt qu'à l'énergie.

Tableau II.1

Dans la décharge	Au voisinage de la décharge	Dans le gaz
$e + SF_6 \rightarrow SF_5 + F + e$	$SF_5 + OH \rightarrow SOF_4 + HF$	$SF_4 + H_2O \rightarrow SOF_2 + 2HF$
$e + SF_6 \rightarrow SF_4 + 2F + e$	$SF_4 + O \rightarrow SOF_2 + 2F$	$SF_4 + O_2 \rightarrow SO_2F_2 + 2F$
$e + SF_6 \rightarrow SF_3 + 3F + e$	$\rightarrow SOF_4$	$SOF_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2HF$
$e + SF_6 \rightarrow SF_2 + 4F + e$	$SF_4 + OH \rightarrow SOF_2 + HF + F$	$SOF_4 + H_2O \rightarrow SO_2F_2 + 2HF$
$e + SF_6 \rightarrow SF_5^+ + F + 2e$	$SF_2 + O_2 \rightarrow SO_2F_2$	$SF_4 + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + SO_2$
$e + SF_6 \rightarrow SF_5^- + F$	$SF_5 + O \rightarrow SOF_4 + F$	$2SOF_2 + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2SO_2$
$e + SF_6 \rightarrow SF_6^* + e$	$SF_3 + O_2 \rightarrow SO_2F_2 + F$	$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$
$e + SF_6 \rightarrow SF_5 + F^-$	$SF_3 + OH \rightarrow SOF_2 + HF$	$SO_2 + F_2 \rightarrow SO_2F_2$
	$SF_6^* + O \rightarrow SOF_4 + F_2$	$Al_2O_3 + 6HF \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2O$

Auteurs	Valeur du pic (10^{-16} cm ²)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Localisation du pic (eV)	Minimum de la tension d'accélération (V)	Rapport des pics $\sigma_{SF_6^-} / \sigma_{SF_5^-}$
Ahearn et Hannay (1953)	—	0,8	2	0	1,5:1
Hickam et Fox (1956)	10	0,1	0,08	-0,1	25:1
Asundi et Craggs (1964)	13±2	0,17	0,03±0,03	-0,15	—
Rapp et Briglia (1965)	2,4	0,22	0,18	-0,4	—
Kline et al. (1978)	550±200	—	—	—	145:1
Mahan et Young (1966)	240	—	—	—	—
Christophorou et al. (1971)	240 (à 0,03 eV) 54 (à 0,1 eV)	—	—	—	—
Yoshizawa et al.	150	0,1	0,18	(0)	306:1

Tableau II.2 : Caractéristiques des sections efficaces d'attachement.

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le travail présenté a pour but d'étudier la décomposition de l'hexafluorure de soufre sous l'effet de décharges électriques, et l'effet éventuel de cette dégradation sur sa rigidité diélectrique.

Pour cela un montage expérimental a été réalisé, tenant compte d'études antérieures sur la géométrie des électrodes, montage qui permet de travailler à des pressions de quelques centaines de Torr (700 Torr au maximum), et d'appliquer des tensions atteignant 140 kV, pour un écartement réglable des électrodes.

Pour éviter l'altération de l'état de surface des électrodes sous l'effet des décharges, qui conduirait à des modifications de la tension de disruption, l'étude a été effectuée avec une alimentation haute tension de forte impédance interne. La décomposition du gaz a été étudiée par spectrométrie de masse.

Ce sont les caractéristiques du montage réalisé que ce chapitre va détailler.

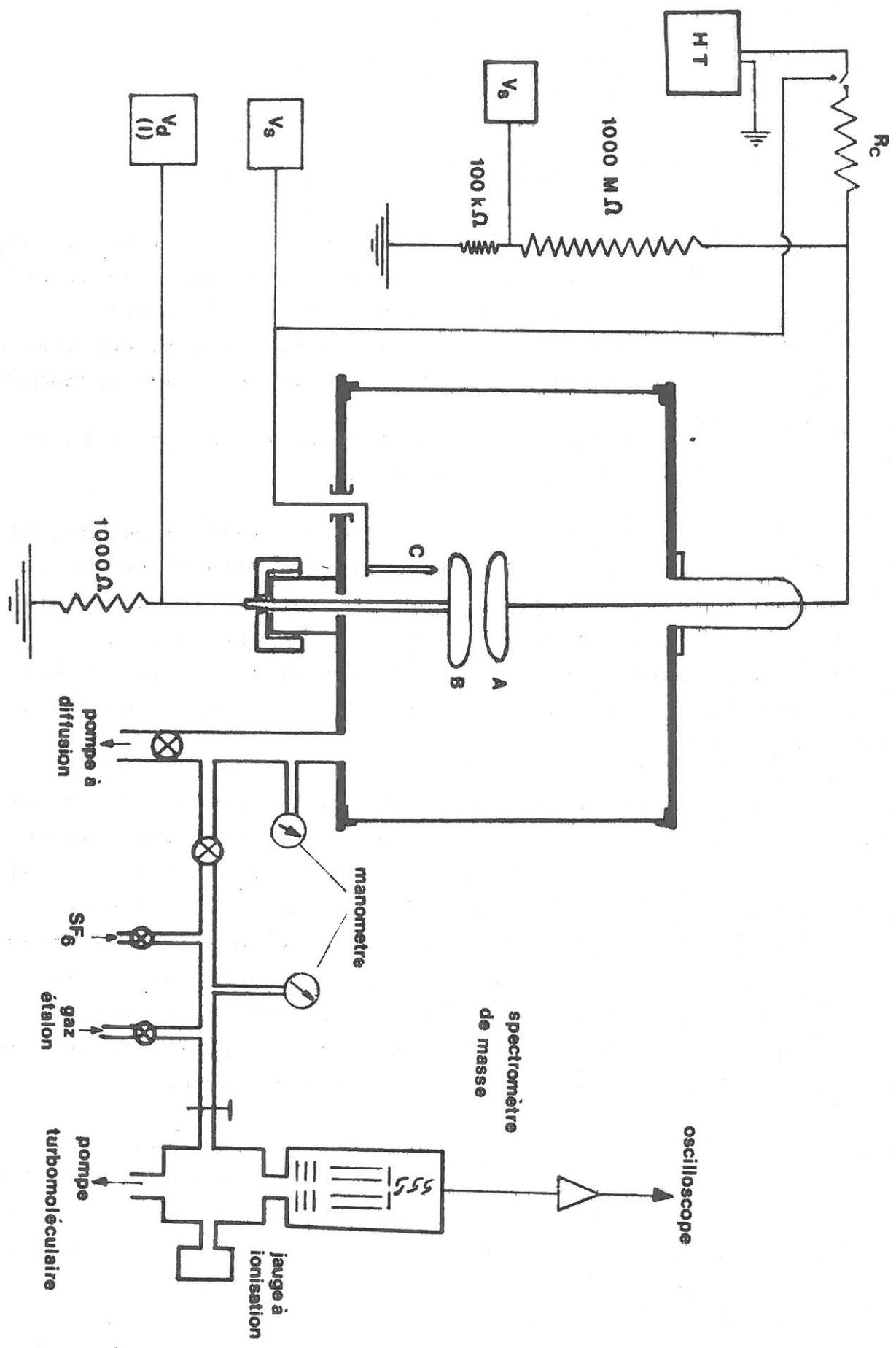


fig.III-7 Montage expérimental.

III.1. ETUDE DES TENSIONS D'AMORCAGE

III.1.1. ALIMENTATION HAUTE TENSION

La rigidité diélectrique intrinsèque élevée de SF₆ (89,6 kV.cm⁻¹.bar⁻¹ environ) impose l'utilisation de hautes tensions dès lors que doivent être effectuées des études à des pressions supérieures ou égales à la centaine de Torr avec un espacement inter-électrodes de l'ordre du centimètre.

Le montage expérimental a utilisé successivement deux alimentations haute-tension :

1) Une machine électrostatique (SAMES) pouvant délivrer une tension continue maximum de 140 kV et une intensité de 15 mA (polarité négative). Ce type de machine est de stabilité moyenne : la tension appliquée a des fluctuations de tension de l'ordre de 1 % de la tension maximale et est donc difficilement utilisable en-dessous de 10 kV.

2) Une alimentation (Voltronix) délivrant une tension continue maximum de 50 kV, en polarité positive ou négative, avec une intensité maximum de 5,5 mA. Cette alimentation de haute stabilité (fluctuation de tension inférieure ou égale à 10⁻⁴ de la tension maximum) est beaucoup plus facile à manipuler pour la mesure des seuils d'amorçage ; mais ses moindres performances en tension maximum limitent le domaine d'étude aux pressions les plus basses ou aux faibles espaces inter-électrodes.

Le circuit de décharge comporte une résistance de charge R_c de 150 MΩ placée en série avec l'alimentation. Les décharges obtenues dans ce montage sont des décharges capacitatives : la décharge a une faible impédance, et lors de l'amorçage, c'est la capacité du circuit qui se décharge, essentiellement celles des câbles. Lorsque la tension aux bornes de la décharge tombe en-dessous du seuil d'en-

retien, celle-ci s'éteint. L'alimentation recharge alors la capacité du circuit à travers la résistance R_c jusqu'à ce que la tension remonte jusqu'au seuil d'amorçage, et ainsi de suite ; le cycle se répète tant qu'est maintenue la tension d'alimentation. La résistance R_c dans ce circuit est une résistance dont la valeur élevée permet d'obtenir une constante de temps très grande limitant la fréquence des décharges.

L'aspect périodique de ces décharges capacitatives est montré sur la figure III.3, qui représente, en fonction du temps, la tension appliquée à l'électrode à haute tension, lorsque le circuit n'est pas muni de sa résistance de charge. La figure III.5 qui représente, en fonction du temps, la tension appliquée à l'électrode à haute tension lorsque le circuit n'est pas muni de sa résistance de charge. La figure III.5 illustre la même mesure, lorsque R_c est en place.

Cette disposition équivaut à limiter le courant moyen qui passe dans la décharge. Pour une quantité d'électricité du même ordre de grandeur lors de chaque décharge, la fréquence des décharges passe d'environ 5000 Hz dans la figure III.3 à 17 Hz dans la figure III.5

Cette limitation du courant moyen a pour but de limiter sinon de supprimer totalement l'érosion des électrodes et donc les défauts de surface que cela entraîne (rugosités). Par ailleurs, l'arrêt rapide de la haute tension après avoir observé le premier amorçage permet de limiter la durée de fonctionnement à quelques claquages. Pour éviter l'effet couronne dans l'air dans les parties du circuit qui sont à la haute tension, il est nécessaire d'éviter les portes. Dans ce but, les extrémités de la résistance de charge, du pont diviseur, du passage haute tension sont entourées de tores métalliques, formant ainsi des zones où le champ électrique est plus homogène et qui reste en-dessous du seuil de l'effet couronne. Par mesure de précaution, l'enceinte à décharge, l'alimentation hau-

te tension, en résumé toutes les parties susceptibles d'être portées à la haute tension sont enfermées dans une cage métallique, reliée à la terre. L'ouverture de la porte d'entrée de cette cage commande un relais qui coupe la haute tension.

III.1.2. L'ENCEINTE A DECHARGES

L'enceinte à décharges est constituée d'un cylindre en pyrex de 45 cm de diamètre sur 45 cm de hauteur, fermé par deux plaques en aluminium ; l'étanchéité au vide de cette enceinte est obtenue à l'aide de deux joints Viton.

L'enceinte ainsi constituée est raccordée à un groupe de pompage à diffusion qui permet d'obtenir, après un étuvage soigné, une pression résiduelle de l'ordre de quelques 10^{-7} Torr. Un premier remplissage avec le gaz d'étude (SF_6) est effectué puis un nouveau pompage, afin de rincer l'enceinte, avant son remplissage définitif avec le gaz d'essai.

L'arrivée de la haute tension est effectuée à travers la plaque supérieure, à l'aide d'un passage haute tension étanche isolé à 100 kV (et testé avec succès jusqu'à 140 kV). Le support de l'électrode inférieure est porté par un passage étanche permettant à l'aide d'une vis de réglage de faire varier l'écartement des électrodes (l'électrode supérieure est fixe).

La mesure du déplacement de l'électrode est effectuée à l'aide d'un comparateur, on obtient ainsi une précision du centième de millimètre sur la détermination de l'écartement inter-électrodes. Dans un premier temps, les essais ont été effectués avec des électrodes en aluminium formées de deux disques de 10 cm de diamètre à bords arrondis. Elles se sont révélées satisfaisantes à 100 Torrs, mais pas à 500 Torrs, pression pour laquelle apparaissaient

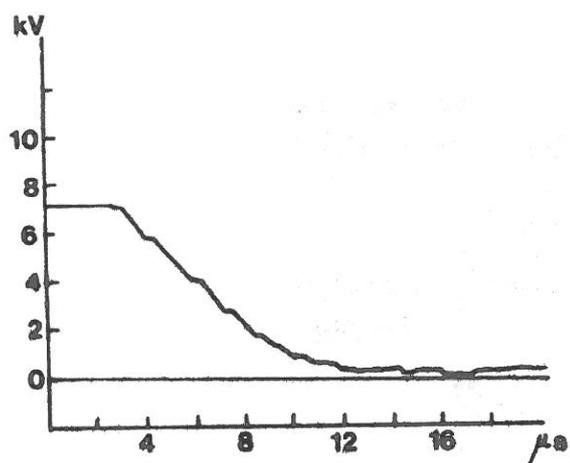


fig.III1 Variation du potentiel appliqué entre les électrodes avant et pendant la décharge.

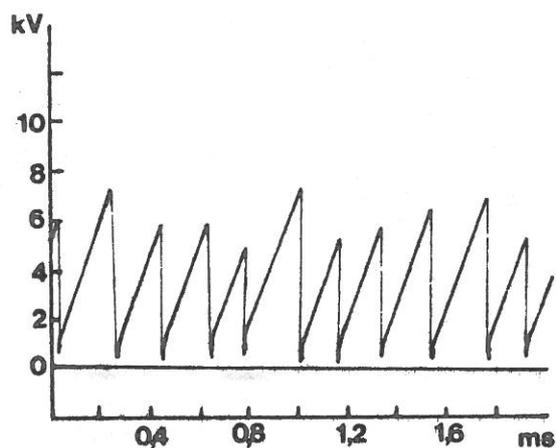


fig.III3 Aspect périodique de la décharge secondaire.

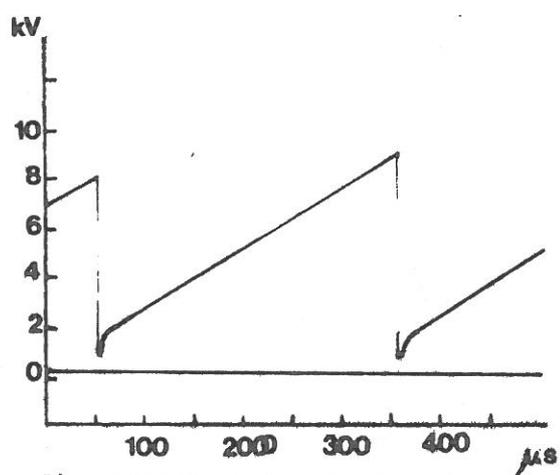


fig.III2 Remontée de tension correspondant à la charge de la capacité des cables.

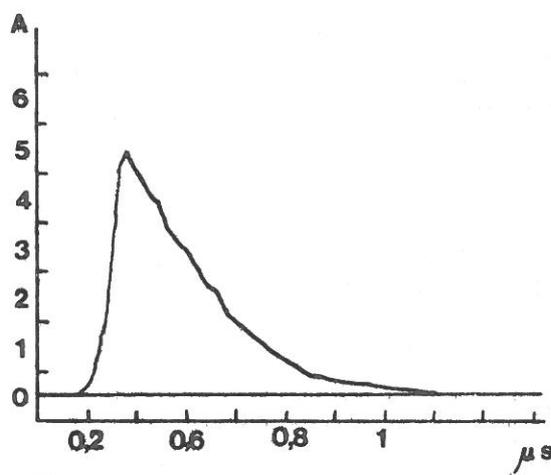


fig.III4 Courant de décharge.

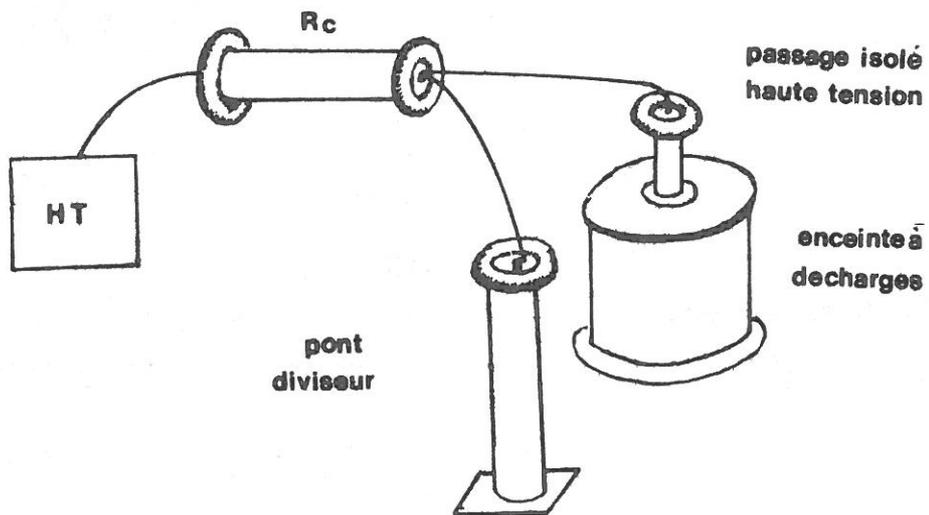


fig.III-6 Tores métalliques visant à éviter l'effet couronne.

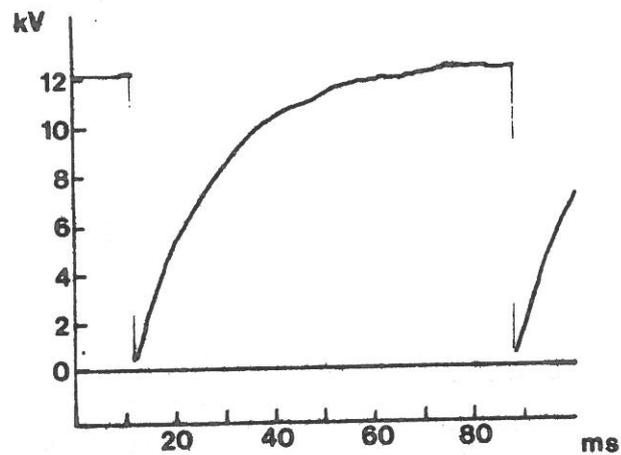


fig.III-5 Charge de la capacité des cables lorsque R_c est en place.

de nombreux claquages sur le bord des électrodes à des tensions trop faibles pour que l'on puisse considérer être en champ uniforme. Par la suite, des électrodes en acier inoxydable, de mêmes dimensions, mais à profil de Harrison (voir chapitre II) ont été utilisées, celles-ci n'ont pas manifesté de tels effets de bords.

La pression dans l'enceinte est mesurée à l'aide de jauges Pirani et Penning pour les pressions de 10^{-7} à 100 Torr, et à l'aide d'un manomètre absolu pour les pressions de 10 à 760 Torr.

III.1.3. MESURE DE LA TENSION D'AMORCAGE

La mesure de la tension disruptive est effectuée à l'aide d'un pont diviseur résistif de 1000 M Ω , réalisé au laboratoire et conçu pour supporter une tension de 100 kV. Ce pont diviseur est placé en parallèle avec la décharge et après la résistance de charge.

La valeur de la résistance totale du pont diviseur est mesurée après chaque série d'essais d'amorçage à l'aide d'un mégohmètre, qui permet d'obtenir une précision relative de quelques 10^{-3} .

La tension aux bornes du pont diviseur est appliquée à un oscilloscope à mémoire. Celui-ci permet, dans un premier temps, d'observer l'application progressive de la tension continue jusqu'à une valeur de quelques dizaines de volts inférieure à la valeur présumée de V_s , valeur estimée d'après la théorie pour l'écartement des électrodes et la pression de SF₆ choisie. On règle ensuite l'oscilloscope en mode "mémoire" et avec déclenchement, puis on augmente lentement la tension, jusqu'à l'amorçage (quelques dizaines de secondes). Celui-ci provoque une impulsion de commande de l'oscilloscope, qui enregistre le signal.

En mode mémoire, l'oscilloscope enregistre en permanence le signal reçu. Il y a réécriture dans la mémoire, jusqu'à ce que l'oscilloscope reçoive l'impulsion de commande (l'impulsion de tension correspondant à l'amorçage). Celle-ci provoque l'arrêt de l'enregistrement. L'intérêt de cet appareil est qu'un réglage convenable permet de conserver dans la mémoire une partie du signal qu'elle contenait avant de recevoir le signal de commande ; cette partie du signal est la tension aux bornes du pont diviseur immédiatement avant l'amorçage : c'est la tension seuil, V_s . La valeur numérique de la tension est mesurée à l'aide d'un curseur positionné sur l'écran ; la position du curseur est lue par un affichage digital qui donne la valeur en volts. Cette mesure a une précision relative de l'ordre de 1 %.

La répétitivité de la mesure est bonne : les mesures effectuées pour un grand nombre d'amorçages et avec un écartement donné des électrodes, indiquent une dispersion des valeurs de V_s inférieure à ± 1 % par rapport à la valeur moyenne avec utilisation de l'alimentation à moyenne stabilité (SAMES), et de l'ordre de $\pm 10^{-3}$ avec l'alimentation à haute stabilité (Voltronix, 50 kV).

III.2. REALISATION D'UN DISPOSITIF PERMETTANT DE DECOMPOSER DU SF₆

La décomposition du gaz est obtenue par des décharges capacitatives dont le principe est décrit au paragraphe III.1.2. Il ne s'agit pas de décharges partielles du type couronne, puisqu'il y a amorçage. On utilise donc un type de décharge qui veut ressembler, à toute petite échelle, aux arcs transitoires des sectionneurs.

III.2.1. MONTAGE D'UNE TROISIEME ELECTRODE

Il est admis que la présence de rugosités sur les électrodes modifie le champ électrique près de celles-ci, et entraîne une baisse de la tension d'amorçage.

Ceci n'a pas été pris en compte lors de la réalisation du montage. Pour ne pas détériorer la surface des électrodes par les nombreux amorçages nécessaires à une décomposition sensible du gaz, une troisième électrode a été disposée dans l'enceinte. Cette électrode est connectée à la source à haute tension, et c'est entre cette électrode C et la masse (électrode B) que se produisent les décharges qui décomposent le gaz (Fig.III.1). Cette troisième électrode consiste en une pointe de laiton fixée à la base de l'enceinte sur un passage haute tension isolé à 12 kV (isolement suffisant pour les tensions nécessaires à cette décharge). On a alors un dispositif de décharge pointe plan, le plan étant constitué par le dos de l'électrode B reliée à la terre.

Chaque décharge est de faible énergie et il est nécessaire d'en produire un grand nombre pour obtenir la décomposition souhaitée du SF₆ : il faut maintenir les décharges pendant plusieurs heures, et la fréquence de ces décharges capacitatives est de l'ordre de 5000 Hz ; à une telle fréquence, les électrodes B et C sont très vite fortement endommagées.

L'écartement entre la pointe et le plan est également réglable puisque la position de l'électrode B reliée à la terre l'est elle-même. Il suffit donc de déplacer le fil d'alimentation en haute tension pour passer de la décharge pointe-plan à la décharge en champ uniforme.

III.2.2. CARACTERISTIQUES DE LA DECHARGE SECONDAIRE

La forme des impulsions de courant et de tension de la décharge a été déterminée à l'aide d'une sonde haute tension (12 kV) dont la plage de mesure va du continu à 100 kHz. Cette sonde est raccordée à l'oscilloscope qui mémorise les impulsions de tension reçues (Figs.III.1 à III.4).

La figure III.1 illustre la variation du potentiel appliqué entre les électrodes avant et pendant la décharge. La figure III.2 montre la remontée de tension qui lui fait suite et qui correspond à la charge de la capacité des câbles. La figure III.3 illustre la périodicité du phénomène : la décharge est en fait une succession de claquages dont la fréquence moyenne peut varier de 1 à 5 kHz, selon le réglage de la tension d'alimentation. La figure III.4 représente la tension, après l'amorçage, aux bornes d'une résistance de 1000 Ω en série avec le circuit d'alimentation. La valeur de la résistance a été choisie telle que le circuit est essentiellement résistif ; on peut considérer : 1) que cette figure indique la forme du courant de décharge ; 2) que cette mesure permet de calculer la quantité d'électricité ayant traversé le gaz lors d'une telle décharge.

III.3. ANALYSE DU GAZ

III.3.1. ANALYSEUR DE GAZ

L'analyse des produits de décomposition du gaz contenus dans l'enceinte à décharge est effectuée par spectrométrie de masse. Le spectromètre utilisé est un analyseur quadropolaire, autorisant la détection d'ions ayant des valeurs de masse comprises entre 1 et 200 uma.

On obtient avec cet analyseur un spectre de masse qui, après identification des pics, permet d'obtenir des données qualitatives et quantitatives sur la composition du gaz.

Le pompage du quadrupôle est effectué par une pompe turbomoléculaire d'un débit de 140 l.s^{-1} permettant d'obtenir une pression résiduelle comprise entre 10^{-9} et 10^{-8} Torr. L'analyseur de gaz est relié à l'enceinte à décharges par une "rampe" permettant d'introduire du SF_6 dans l'enceinte et des gaz d'étalonnage dans le spectromètre de masse (Fig.III.1).

III.3.2. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

L'analyse par spectrométrie de masse comporte deux phases : dans la première, il s'agit d'identifier les espèces ioniques correspondant aux pics apparaissant sur le spectre, dans la seconde, de déduire des intensités relatives des pics correspondant aux différentes espèces chimiques, les pressions partielles correspondant à ces espèces.

III.3.2.A. Identification des pics

Le gaz à analyser est d'abord introduit dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse où il est ionisé par un faisceau d'électrons. Les ions produits sont accélérés et recueillis sélectivement en fonction du rapport de leur masse à leur état de charge (m/e). Le signal est visualisé sur un spectre qui représente l'intensité du courant d'ions recueillis en fonction de m/e .

L'identification des ions auxquels correspondent les pics obtenus n'est pas toujours aisée. Dès lors que le gaz contient des molécules complexes, il peut être nécessaire de faire varier l'abondance relative des isotopes

pour identifier les éléments constitutifs des pics.

Dans le cas de l'hexafluorure de soufre, cette identification est simplifiée par la présence des isotopes du soufre : 32, 33, 34 uma, qui ont dans la nature des abondances relatives respectives de : 95 %, 0,5 % et 4,5 %. Tout groupe de trois pics consécutifs présentant ces intensités relatives provient d'un composé du soufre avec d'autres éléments (fluore, oxygène, ...). Ceci permet par ailleurs d'identifier les ionisations doubles des composés du soufre, dont les pics présentent la même séquence mais contractée sur un intervalle de masse deux fois moindre. Les autres pics sont identifiés comme étant des composés des différents éléments que l'on sait présents dans le gaz : l'oxygène, l'eau, le silicium, l'aluminium, le carbone, ...

III.3.2.B. Détermination des pressions

Deux méthodes de mesure des pressions partielles de gaz par spectrométrie de masse peuvent être utilisées.

B.1. Première méthode

Elle nécessite tout d'abord un étalonnage de la sensibilité du spectromètre en fonction de la masse détectée. La sensibilité dépend du coefficient de transmission du filtre et du gain du multiplicateur. D'une manière générale, elle décroît vers les hautes masses. Cet étalonnage est effectué à l'aide de gaz dont les sections efficaces totales d'ionisation sont connues (N_2 , Ar, etc...). La sensibilité de l'analyseur pour un gaz X étalon s'écrit :

$$S_X = \frac{\sum \text{intensités des pics} \times C_{JBA}}{P_{\text{totale JBA}}}$$

où $P_{\text{totale JBA}}$ est la pression totale lue sur la jauge à ionisation (jauge Bayard Alpert), et C_{JBA} un coefficient

qui corrige la pression lue sur la jauge, celle-ci a été étalonnée pour l'azote, et on a par exemple

$C_{JBA}(\text{air}) = 1$, $C_{JBA}(\text{Ar}) = 0,66$, $C_{JBA}(\text{SF}_6) = 0,4$. On peut ensuite, à l'aide des sections efficaces totales d'ionisation, en déduire une sensibilité de l'appareil en fonction de la masse et non plus en fonction du gaz :

$$s_M = \frac{S_X}{\sigma_X} \text{ où } \sigma_X \text{ est la section efficace totale d'ionisation du gaz X. Ceci permet ensuite d'effectuer la démarche inverse : si on connaît la section efficace d'ionisation du gaz, la somme des intensités des pics permet de retrouver la pression du gaz (pression partielle pour les mélanges).}$$

B.2. Seconde méthode

La seconde méthode est plus directe, et seule utilisable pour les gaz dont on ne connaît ni la section efficace totale d'ionisation, ni le coefficient de correction pour la jauge Bayard Alpert.

On introduit successivement dans la rampe d'analyse, pour une même ouverture de la microfuite et une même pression de gaz dans la rampe, du SF_6 et du gaz Y dont on veut connaître la pression partielle. On mesure les intensités totales des pics correspondant au SF_6 d'une part et au gaz Y d'autre part. Cela revient à effectuer une normalisation de l'intensité des pics correspondant à ce gaz, par rapport à l'intensité des pics correspondant au SF_6 . Le spectre de masse du gaz à analyser, qui contient SF_6 et le gaz Y permettra ainsi d'avoir la pression partielle de Y à l'aide du rapport des intensités des pics des deux gaz (pression partielle de Y \ll pression partielle de SF_6 , pression de SF_6 connue). Cette méthode a été utilisée pour SO_2F_2 , SiF_4 , dont on ne connaît pas les coefficients de correction pour la jauge à ionisation, ni les sections efficaces totales d'ionisation.

III.4. LA PROCEDURE EXPERIMENTALE

Chaque série d'expériences a été effectuée à pression constante (100 ou 500 Torr) sans addition d'impuretés. Les premières expériences ont été prolongées jusqu'à l'obtention d'un taux élevé de décomposition du gaz. Dans un premier temps, la mesure de la tension d'amorçage a été effectuée en faisant varier l'écartement des électrodes, jusqu'à un écartement maximum de 30 mm, afin d'obtenir les courbes V_s en fonction de d . L'écartement maximum des électrodes est surtout lié aux possibilités des alimentations haute tension. Par exemple, pour les expériences effectuées à la pression de 500 Torr, la tension d'amorçage pour un écartement d de 20 mm est environ de 120 kV, ce qui nécessite, à cause de la chute de tension due à la résistance de charge et au pont diviseur, de régler la machine électrostatique utilisée à 140 kV. Par la suite, les mesures ont été effectuées avec un écartement constante de l'ordre de 20 mm, pour ne pas faire intervenir l'incertitude de mesure du déplacement et pour comparer directement les valeurs de V_s obtenues.

Pour chaque écartement, on procède à 10 amorçages ou plus si la dispersion des mesures le justifie. En général, la répétitivité des mesures est très bonne, avec un écart entre V_s maximum et V_s minimum qui ne dépasse pas 2 %, pour l'alimentation à 140 kV de moyenne stabilité, et bien au-dessous pour l'alimentation à 50 kV de grande stabilité. Les valeurs de V_s prises en compte sont les valeurs moyennes.

Entre chaque série de mesures de V_s , on décompose le gaz par des décharges pointe-plan dont les caractéristiques ont été décrites précédemment. L'utilisation de la haute tension nécessite l'arrêt des appareils électroniques et de la pompe turbomoléculaire. Il est alors néces-

saire, après l'arrêt de la décharge et la remise en marche de la pompe, d'attendre quelques heures pour retrouver une pression résiduelle permettant à nouveau l'analyse. En pratique, on attend le lendemain pour faire la mesure, ce qui permet par ailleurs aux espèces chimiques présentes dans le gaz de parvenir à l'équilibre. Le tracé des courbes de production des produits de décomposition est effectué suivant cette procédure à raison de un point par jour.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les principales propriétés de l'hexafluorure de soufre ont été décrites dans le chapitre II. Ont été également décrites différentes réactions chimiques possibles entre les produits résultant d'une décharge et les impuretés contenues dans le gaz ; la possibilité que les produits qui en résultent modifient les caractéristiques diélectriques du gaz a été évoquée.

Ce chapitre présente les résultats obtenus en vue de préciser ces points. On y détermine des taux de production de différents produits de dégradation tels que le fluorure de sulfuryle (SO_2F_2) et le tétrafluorure de silicium (SiF_4) sous l'effet d'un grand nombre de claquages. Les mesures des seuils d'amorçage correspondant sont effectuées.

IV.1. DEPOUILLEMENT DES SPECTRES DE MASSE. IDENTIFICATION DES PICS

Les premières expériences ont été effectuées avec du SF₆ de pureté "moyenne" (99,85 % de SF₆). L'analyse du gaz par spectrométrie de masse a confirmé les indications du fournisseur concernant la présence d'impuretés d'azote, d'oxygène, de dioxyde de soufre et de vapeur d'eau. La figure IV.1 présente un spectre de masse de ce SF₆, tel qu'obtenu en analysant le gaz préalablement introduit dans l'enceinte à décharges, et avant tout claquage électrique. La figure IV.2 montre un spectre de SF₆ dans lequel a passé une quantité d'électricité d'environ 300 C. De nouveaux pics apparaissent correspondant aux produits de dégradation du SF₆ sous l'effet des décharges.

IV.1.1. HEXAFLUORURE DE SOUFRE DANS L'ETAT INITIAL

Sur la figure IV.1, le spectre de masse du gaz montre les pics correspondant aux ions obtenus à partir de la molécule de SF₆ et des impuretés contenues dans le gaz. Ces molécules sont dissociées par collision avec les électrons (70 eV) dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Les principaux pics sont identifiés sur le tableau IV.1. Quelques commentaires s'imposent sur l'identification de ces pics. Les valeurs de m/e élevées (m/e = 127, 108, 89, 70) sont faciles à identifier car il n'y a pas d'autres composés en quantités appréciables que le soufre et le fluor susceptibles de donner de tels pics. Pour les valeurs de m/e = 54, 35, 32, il peut par contre y avoir, de prime abord, ambiguïté : m/e = 54 peut être SF₄²⁺ mais aussi OF₂⁺ ; m/e = 35 peut être SF₂²⁺ mais aussi OF⁺, et le pic de valeur m/e = 32 peut être S⁺ ou O₂⁺. C'est la séquence des isotopes de soufre qui permet de trancher. En effet, le soufre présente trois isotopes naturels de masses atomiques 32, 33,

34 qui ont des abondances relatives respectivement de 95, 0,5 et 4,5 %. Les pics SF_3^+ , SF_4^+ , SF_5^+ , illustrent cette séquence d'isotopes ; une telle séquence permet d'identifier avec certitude les pics correspondant aux corps contenant du soufre. C'est le cas du pic à $m/e = 32$, où on retrouve la séquence du soufre, indiquant aussi que si O_2^+ est présent, c'est à l'état de traces et qu'il n'est pas détectable de cette manière. Pour $m/e = 35$ (et 54), la forme de la séquence est retrouvée, mais aux masses 35, 35,5, 36 (54, 54,5, 55) indiquant ainsi une double ionisation.

IV.1.2. HEXAFLUORURE DE SOUFRE APRES CLAQUAGES ELECTRIQUES

Sur la figure IV.2, le spectre de masse du gaz ayant subi de nombreux amorçages montre encore les séquences de la figure IV.1, mais d'autres groupes de pics sont apparus, montrant l'existence de produits de décomposition du SF_6 utilisé.

Compte tenu de travaux antérieurs sur le SF_6 , ces pics ont été identifiés comme résultant de l'ionisation de SOF_4 , SO_2F_2 , SOF_2 , SiF_4 (tableau IV.2). Une réserve s'impose néanmoins : le pic correspondant à l'ion SOF_2^+ ($m/e = 86$) peut aussi bien provenir de l'ionisation de SOF_2^+ que de l'ionisation dissociative de SOF_4 ; sans données supplémentaires, la présence de SOF_2 (fluorure de thionyle) dans le gaz ne peut être prouvée, bien que cette présence soit vraisemblable.

IV.1.3. MESURE DE LA QUANTITE DE PRODUITS FORMES

On a vu au chapitre III que la détermination, à l'aide du spectromètre de masse, des quantités de produits formés peut se faire selon deux procédés. Le premier nécessite de

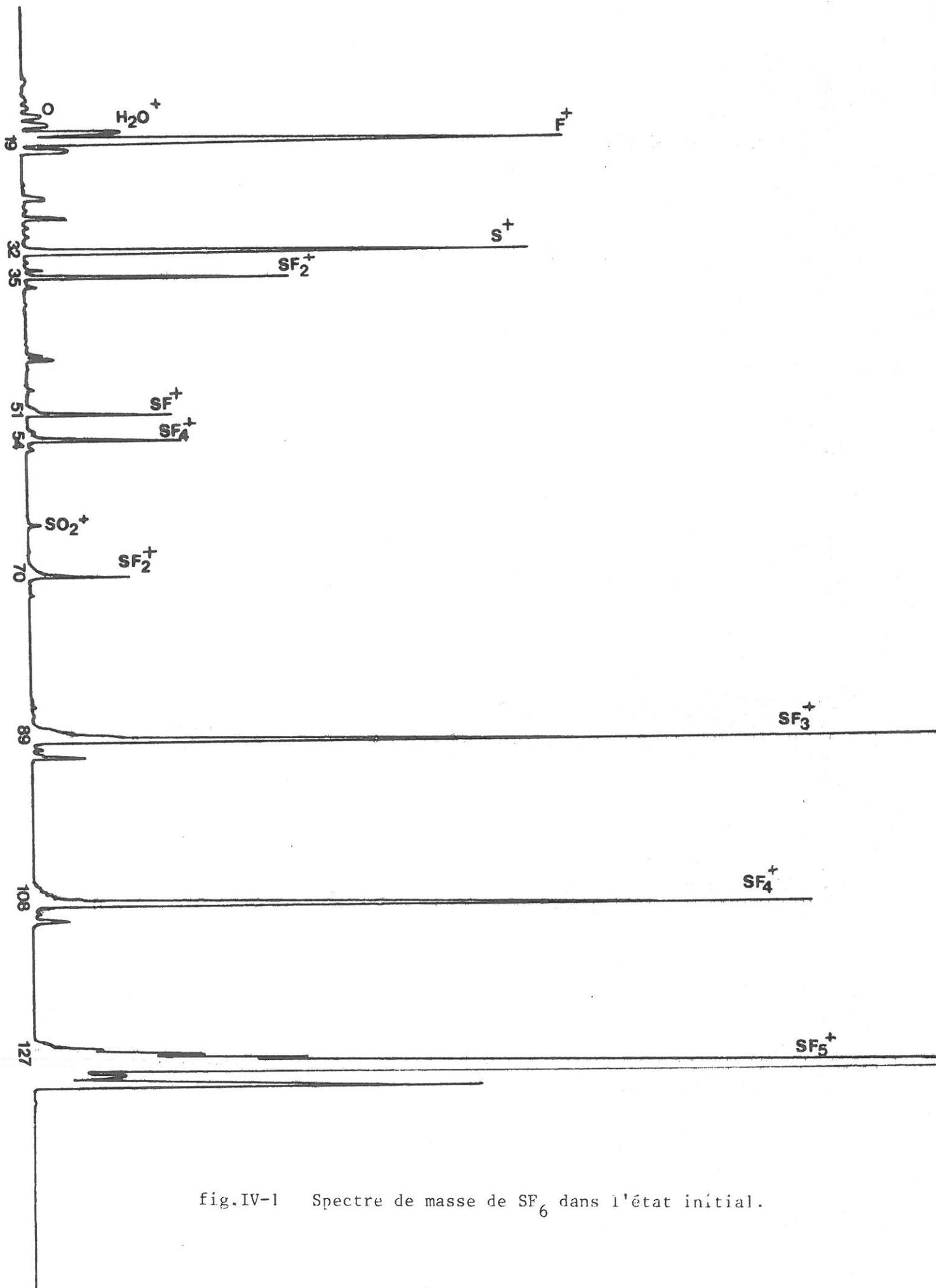
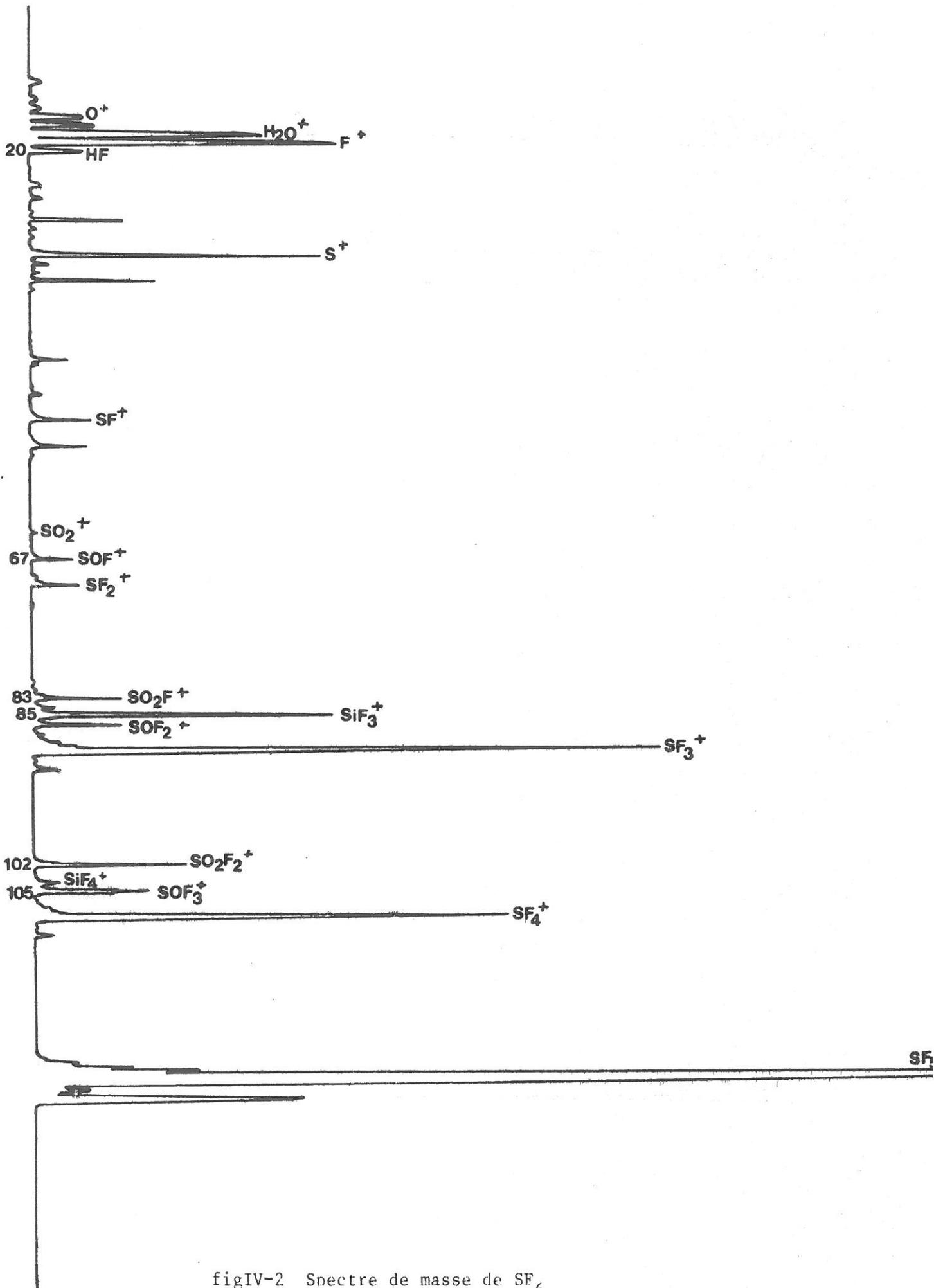


fig.IV-1 Spectre de masse de SF_6 dans l'état initial.



figIV-2 Spectre de masse de SF_6 partiellement décomposé.

m/e	127	108	89	70	64	54	51	44,5	35	32	28	25,5	20	19	18	17	16
ion	SF ₅ ⁺	SF ₄ ⁺	SF ₃ ⁺	SF ₂ ⁺	SO ₂ ⁺	SF ₄ ⁺⁺	SF ⁺	SF ₃ ²⁺	SF ₂ ²⁺	S ⁺	N ₂ ⁺	SF ₂ ²⁺	HF ⁺	F ⁺	H ₂ O ⁺	OH ⁺	O ⁺
molécule	SF ₆	SF ₆	SF ₆	SF ₆	SO ₂	SF ₆	SF ₆	SF ₆	SF ₆	SF ₆	N ₂	SF ₆	HF	SF ₆	H ₂ O	H ₂ O	O ₂ H ₂ O

TABLEAU IV.1 : Identification des pics obtenus avec du SF₆ dans l'état initial.

m/e	105	104	102	86	85	84	83	67	48
ion	SOF ₃ ⁺	SiF ₄ ⁺	Al ₂ O ₃ ⁺ SO ₂ F ₂ ⁺	SOF ₂ ⁺	SiF ₃ ⁺	AlF ₃ ⁺	SO ₂ F ⁺	SOF ⁺	SO ⁺
molécule	SOF ₄	SiF ₄	SO ₂ F ₂ Al ₂ O ₃	SOF ₂ SOF ₄	SiF ₄	AlF ₃	SO ₂ F ₂	SOF ₂ SOF ₄	SO ₂ SOF ₂ SOF ₄

TABLEAU IV.2 : Identification des pics correspondant aux produits de décomposition formés sous l'effet de décharges.

connaître d'une part la sensibilité du spectromètre de masse en fonction de m/e , d'autre part la section efficace d'ionisation des molécules étudiées, (SF_6 , SOF_4 , SO_2F_2 , SOF_2 , SiF_4 , etc...). Le deuxième procédé nécessite de disposer d'échantillons de gaz purs, afin de relier directement la hauteur d'un pic à la pression du gaz correspondant. Il n'a pas été possible de trouver de données concernant les sections efficaces d'ionisation par collisions électroniques pour SOF_4 , SO_2F_2 , SOF_2 , SiF_4 . En revanche, on a pu se procurer des échantillons de SO_2F_2 et SiF_4 , ce qui a permis d'étalonner le spectromètre de masse pour ces gaz. On a ainsi pu pour ces gaz déterminer des taux de production, c'est-à-dire la quantité de produits formés pour une quantité d'électricité unité ayant traversé le gaz.

Pour les autres gaz qui nous intéressaient, tel que SOF_4 , il n'a pas été possible d'étalonner le spectromètre faute d'échantillons ou de connaissance des sections efficaces correspondantes. Il n'a donc été possible que de suivre qualitativement l'évolution de ces produits, à l'aide de la valeur de l'amplitude de leurs pics normalisée à celle de SF_5^+ .

IV. HEXAFLUORURE DE SOUFRE DE PURETE MOYENNE (99,85 %) A 100 TORR

IV.2.1. TAUX DE PRODUCTION DE QUELQUES GAZ FLUORES

L'analyse du gaz, décomposé peu à peu sous l'effet des décharges, a montré une croissance linéaire de la quantité de produits formés en fonction de la quantité d'électricité ayant traversé le gaz. Les figures IV.3, IV.4, IV.5 montrent l'évolution quantitative de SiF_4 , SO_2F_2 et l'évo-

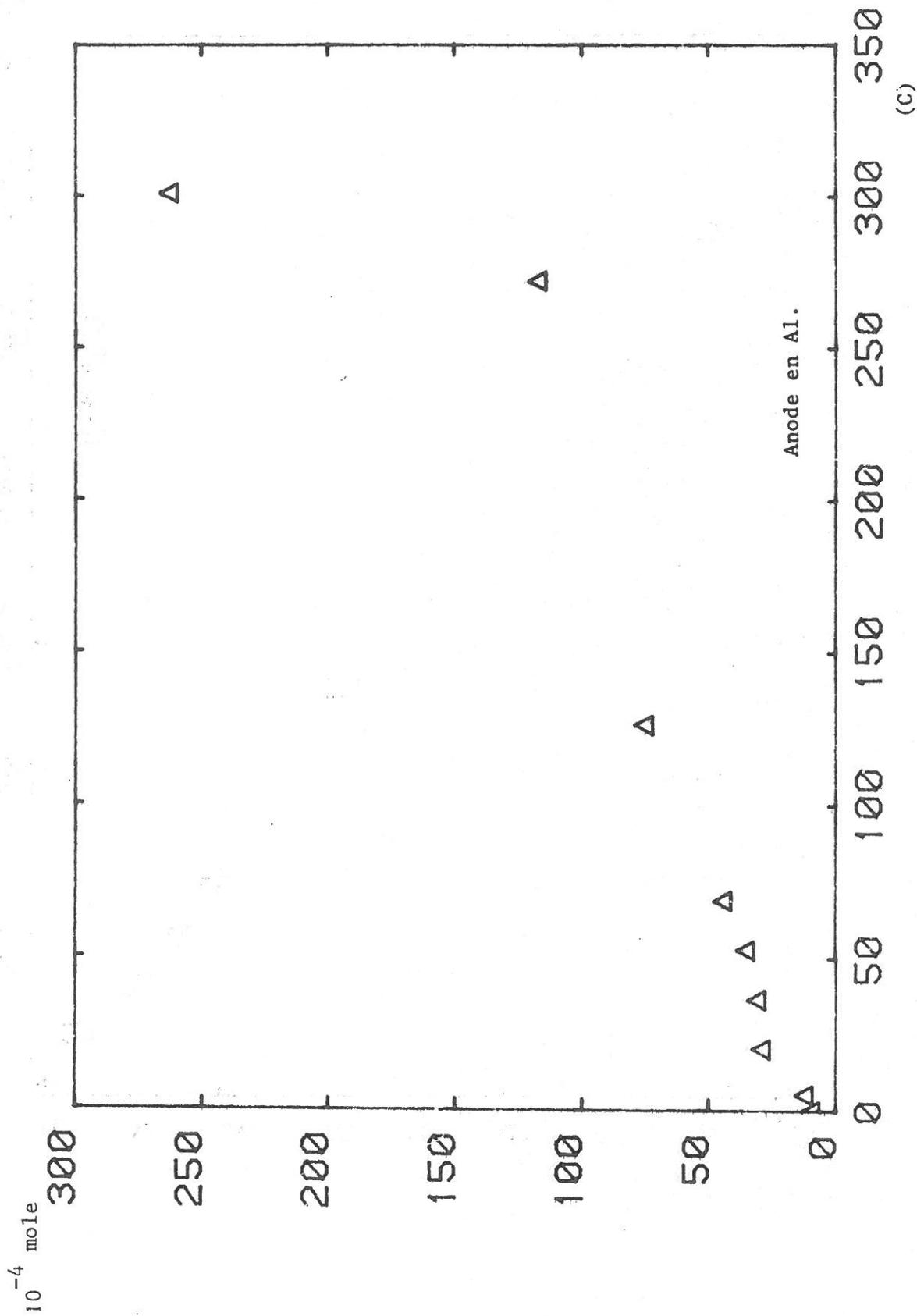


fig. IV-3 Production de SO₂F₂ dans SF₆ (99,85 %) à 100 Torr en fonction de la charge.

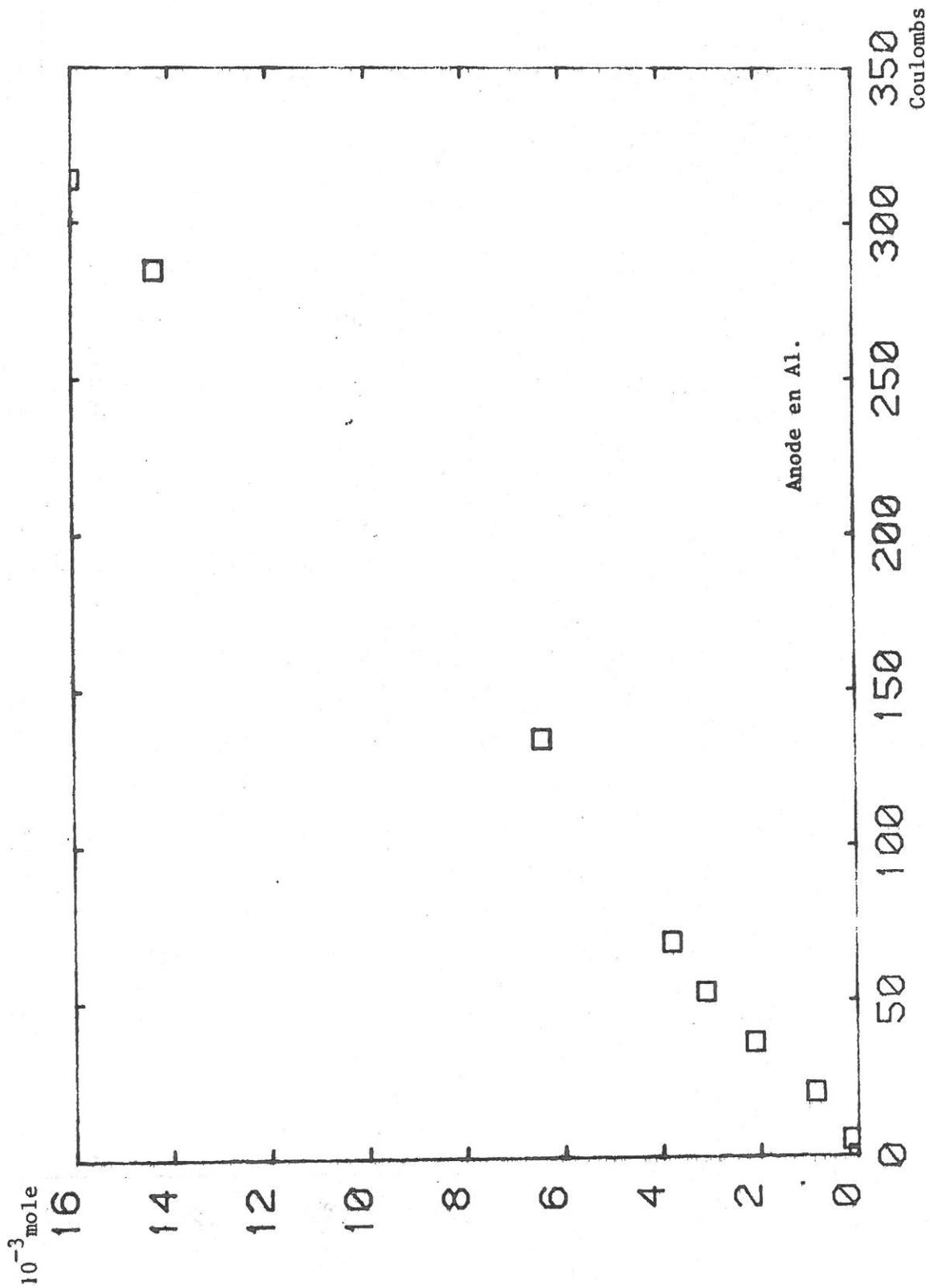


fig.IV-4 Production de SiF_4 dans SF_6 (99,85%) à 100 Torr en fonction de la charge.

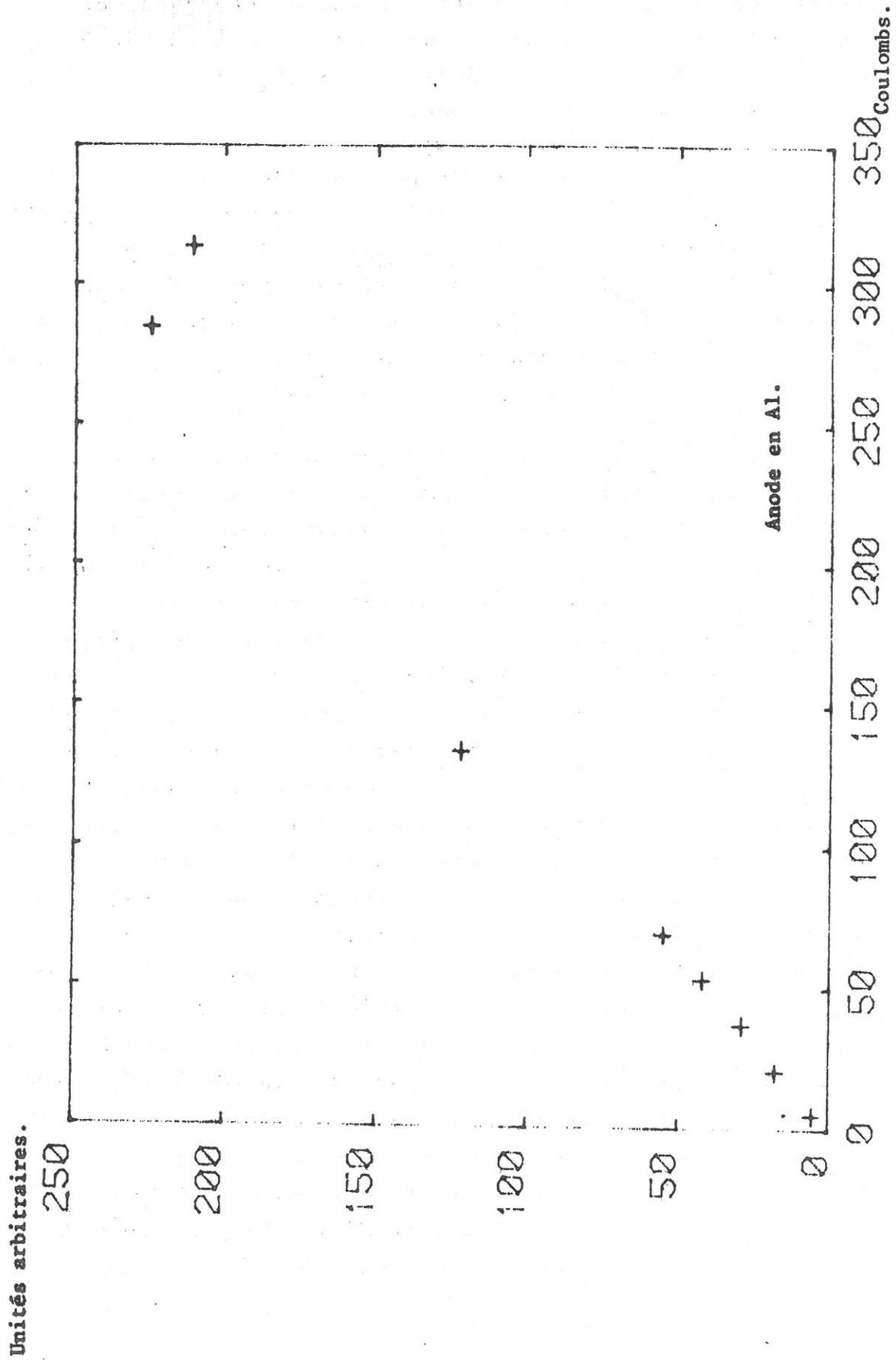


fig. IV-5 Production de SOF_4 dans SF_6 (99,85%) à 100 torr en fonction de la charge.

lution qualitative de SOF_4 , en fonction de la quantité d'électricité déposée. Ceci représente, pour une anode en aluminium, un taux de production de SO_2F_2 d'environ 65.10^{-6} mole par Coulomb, le taux de production de SiF_4 étant lui, d'environ 50.10^{-6} mole pour Coulomb.

Il a été vu au paragraphe 1.3 que l'évolution de SOF_4 ne pouvait être obtenue que par comparaison des intensités relatives des pics ($I_{\text{SOF}_3^+}/I_{\text{SF}_5^+}$) : ceci ne permet pas de déterminer la valeur du taux de production correspondant, tout au plus d'observer que la quantité ainsi formée est du même ordre de grandeur que celle de SO_2F_2 . Le taux de production de SOF_4 apparaît néanmoins comme constant.

La présence de l'ion SOF_2^+ ne peut être reliée directement à SOF_2 (IV.1.2) à cause de la dissociation de SOF_4 . Cette ambiguïté ne peut être levée sans disposer d'un échantillon et donc d'un spectre de SOF_4 . Un tel spectre fournirait, pour un réglage donné du spectromètre de masse, les intensités relatives des pics de SOF_4^+ ($m/e = 124$), SOF_3^+ ($m/e = 105$), SOF_2^+ ($m/e = 86$), SOF^+ ($m/e = 67$). Connaissant celles-ci, la comparaison des intensités relatives des pics dans le spectre de SF_6 dégradé serait alors possible. La présence de SOF_2 serait mise en évidence par une modification de ces intensités relatives par comparaison avec celles obtenues dans SOF_4 pur. Cette mesure n'a pu être encore effectuée ; elle est envisagée. Outre les analyses en masse du gaz, une augmentation de pression dans l'enceinte à décharge a été observée dans cette expérience. Ainsi la pression initiale est de 104 Torr alors que la pression finale (après passage de 530 C dans l'enceinte) est de 118 Torr. Cette augmentation du nombre de molécules dans le gaz est observée après chaque série de décharges ; elle a plusieurs origines. La molécule de SF_6 est tout d'abord dissociée dans la décharge ; dans et près de celle-ci, ses produits de dissociation forment, soit entre eux, soit avec des impuretés (H_2O , O_2) présentes dans le gaz, des molécules plus légères. Certains de ces produits, en

particulier l'acide fluorhydrique (HF) réagissent alors avec les parois de l'enceinte et avec les électrodes pour former SiF_4 et AlF_3 , probablement suivant les réactions :



L'analyse par spectrométrie de masse fournit des ordres de grandeur : ainsi, quand la pression totale augmente de 7 Torr, on trouve une pression partielle de SiF_4 de 4 Torr environ.

IV.2.2. EVOLUTION DE LA TENSION DISRUPTIVE

La figure IV.6 montre l'évolution de la tension disruptive mesurée en fonction de la quantité d'électricité ayant traversé le gaz ; elle permet de comparer l'évolution de cette tension avec la quantité de produits de décomposition présents dans le gaz. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la tension d'amorçage et de la pression totale. Rapportée à une pression constante (V_s/p), la tension d'amorçage est à peu près constante, et les variations observées restent dans la limite des erreurs expérimentales. On peut donc conclure que la décomposition du gaz avec production d'oxyfluorures de soufre (plus de 10 % de la pression totale) et de SiF_4 , ne modifie pas la rigidité diélectrique du gaz, dans les conditions de l'expérience moyenne pression (centaine de Torr), tension continue en polarité négative, géométrie des électrodes autorisant l'hypothèse d'un champ électrique uniforme.

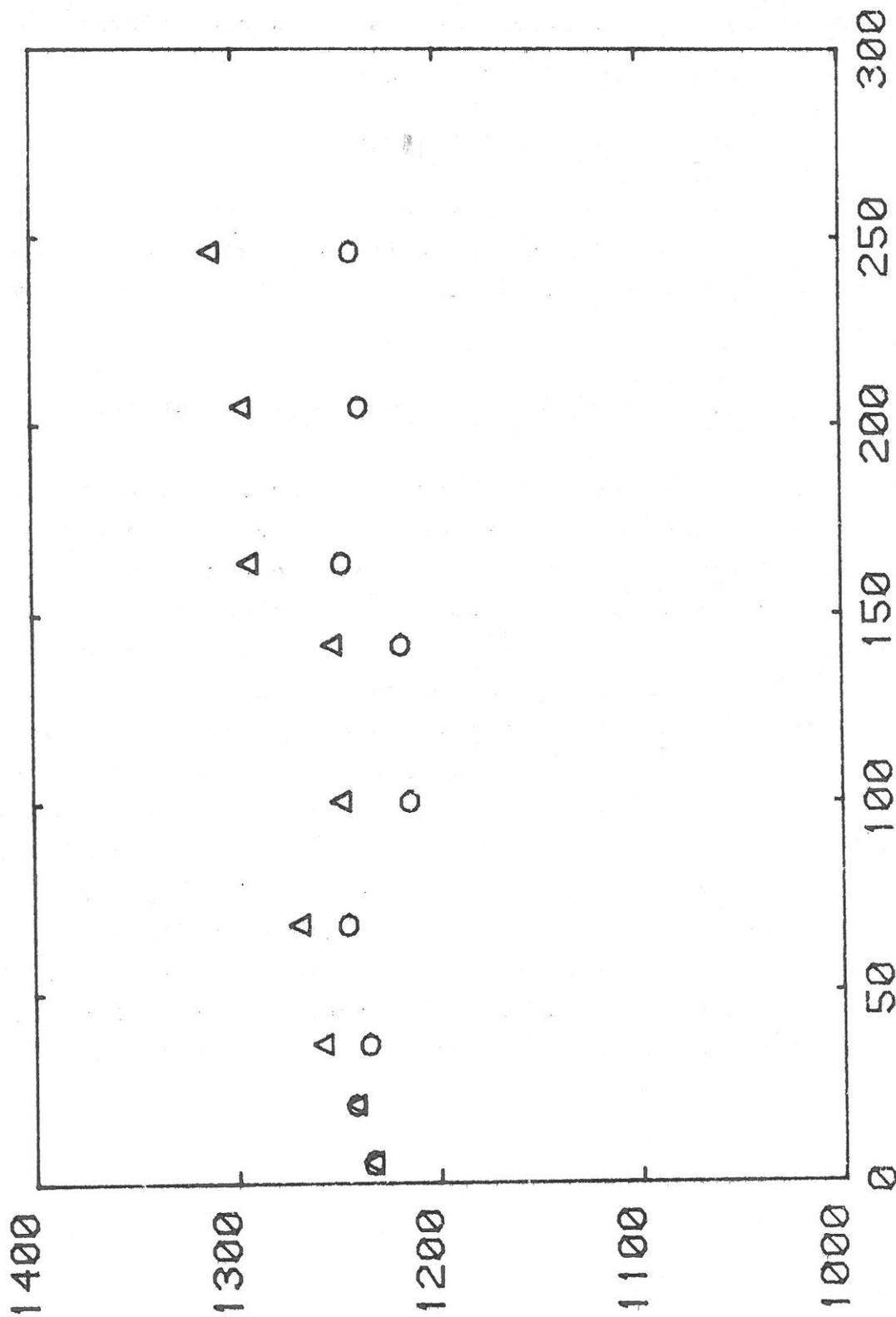


fig.IV-6 Variation de la tension d'amorçage dans SF₆ en fonction de la charge dans SF₆ (99,85)

ΔV_s en kV/mm

$\circ V_s$ en kV/mmramené à la pression initiale (104 Torr)

IV.3. HEXAFLUORURE DE SOUFRE DE PURETE MOYENNE (99,85 %) A 500 TORR

IV.3.1. TAUX DE PRODUCTION DE GAZ FLUORES

D'un point de vue qualitatif, il est clair que les produits de décomposition formés à cette pression sont les mêmes que ceux obtenus à pression plus faible : il y a formation de SO_2F_2 , SiF_4 , SOF_4 et vraisemblablement de SOF_2 .

La détermination des quantités formées est rendue plus délicate par l'augmentation de la pression dans l'enceinte à décharge. En effet, les pressions partielles des produits formés sont, relativement à celles du SF_6 , beaucoup plus faibles et donc leur mesure par spectrométrie de masse plus imprécise.

L'imprécision des mesures est nettement visible sur les courbes de production des produits fluorés (figures IV.7, 8 et 9), où l'on constate une plus grande dispersion des points expérimentaux que dans les mesures précédentes (celles effectuées à faible pression).

Il est ainsi plus difficile d'affirmer que le taux de production des produits de décomposition à cette pression est une fonction linéaire de la quantité d'électricité ayant traversé le gaz. En effet, l'examen des courbes de production de SO_2F_2 , SiF_4 et de l'intensité relative du pic de SOF_3^+ par rapport à l'intensité du pic de SF_5^+ semble indiquer, soit une augmentation progressive du taux de production de ces composés, soit un effet de seuil (c'est-à-dire que les produits de dégradation commenceraient à apparaître dans le gaz après le passage d'une quantité d'électricité de l'ordre de 200 à 300 C. La dispersion des points expérimentaux ne permet pas de confirmer l'une ou l'autre hypothèse. Toutefois, en s'appuyant sur les résultats obtenus à plus faible pression, on peut formuler l'hypothèse de la linéarité des courbes, avec un effet de seuil. On obtient alors, par ré-

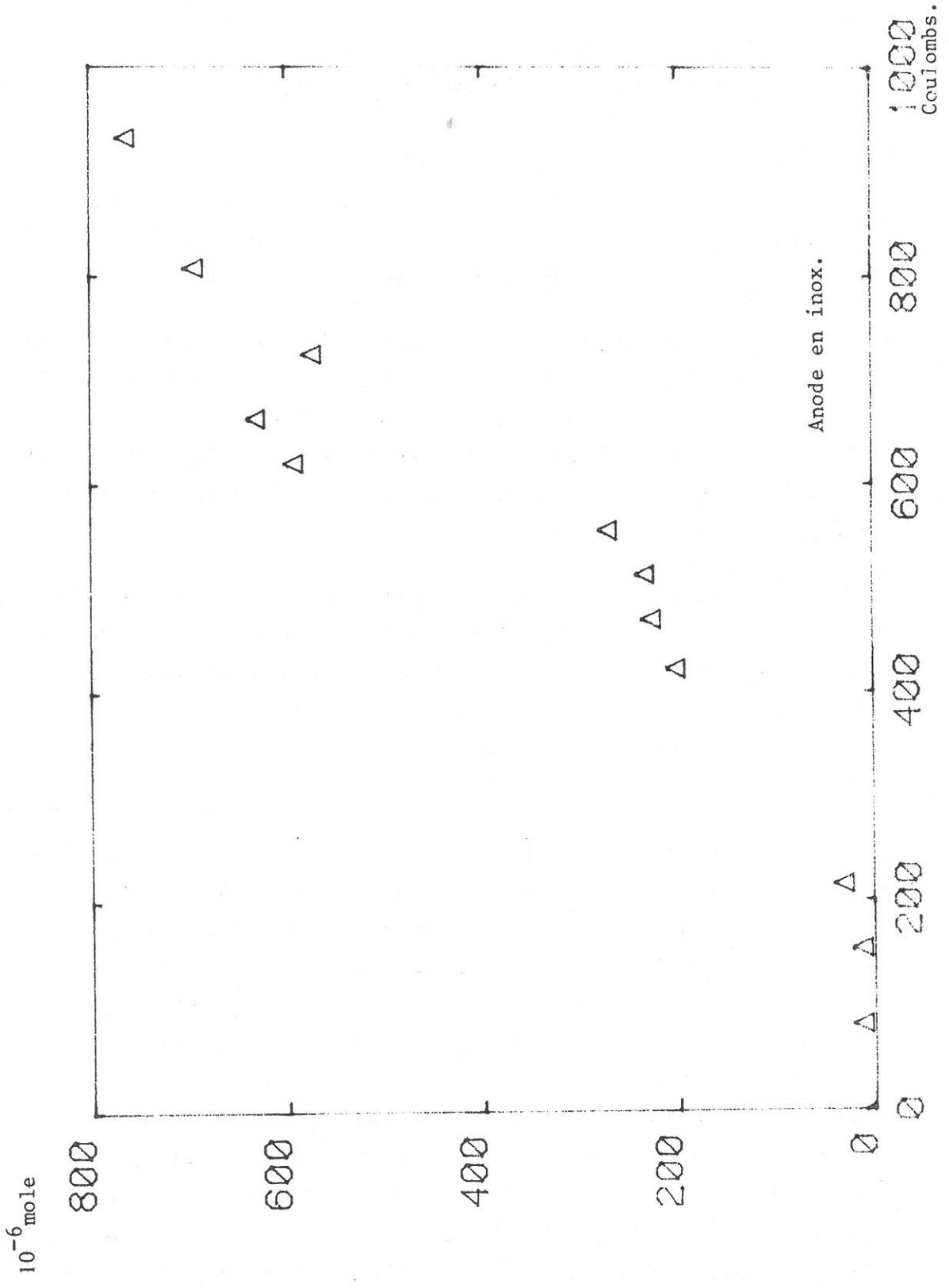


fig. IV-7 Production de SO_2F_2 dans SF_6 (99,85%) à 500 Torr en fonction de la charge.

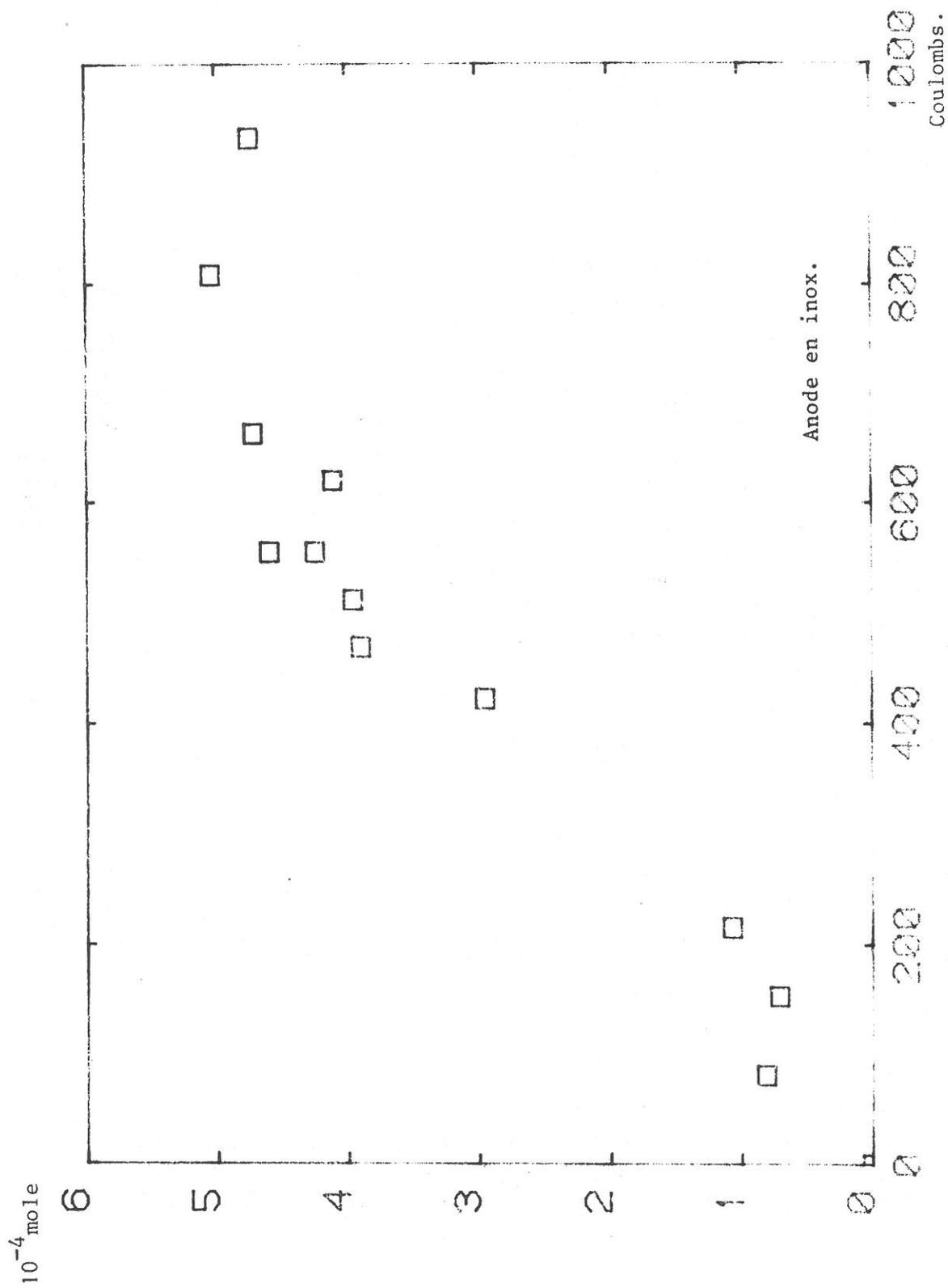


fig.IV-8 Production de SiF₄ dans SF₆ (99,85%) à 500 Torr en fonction de la charge.

Unités arbitraires.

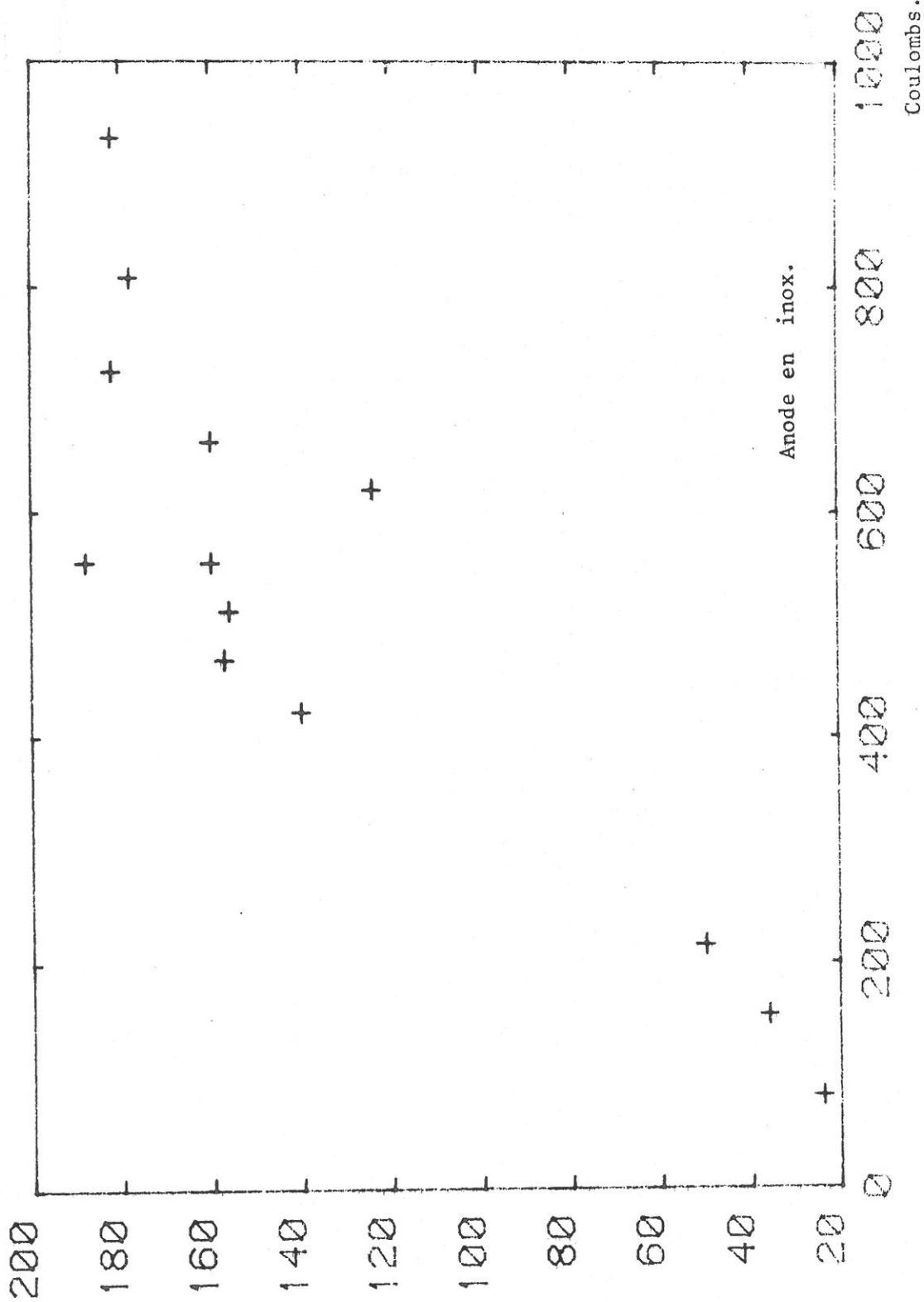


fig. IV-9 Production de SF_6 dans SF_6 (99,85%) à 500 Torr en fonction de la charge.

gression linéaire, un taux de production de SO_2F_2 de $1,2 \cdot 10^{-6}$ moles par Coulomb, et de SiF_4 de $4 \cdot 10^{-6}$ moles par Coulomb. Le pic correspondant à l'ionisation de SO_2 ne montre pas d'évolution tout au long des mesures ; la concentration en dioxyde de soufre reste constante. Les traces de vapeur d'eau et d'oxygène présentes dans le gaz jouent un rôle essentiel dans la production des oxyfluorures : il est donc intéressant d'en examiner l'évolution. Le pic de H_2O^+ ($m/e = 18$) montre, malgré la dispersion des mesures, une diminution de la quantité de vapeur d'eau au début de l'expérience, puis une stabilisation au-delà de 400 C. On a vu qu'il n'est pas possible de détecter directement O_2^+ , celui-ci ayant un m/e identique à celui du soufre S^+ ($m/e = 32$). On peut cependant associer le pic $m/e = 16$ à celui de l'oxygène atomique et suivre, par son intermédiaire, l'évolution de l'oxygène moléculaire ; le pic de masse 16 ne montre pas d'évolution sensible à la quantité d'oxygène présente dans le gaz.

Le pic de valeur $m/e = 20$, correspondant à HF^+ , a une intensité dont la valeur moyenne est constante au cours de la décomposition du gaz. Cela indique que la concentration d'acide fluorhydrique dans le mélange est à peu près stable.

Ces observations sont effectuées lorsque les différentes espèces chimiques présentes dans le gaz sont à l'équilibre. Un spectre de masse obtenu dans l'heure qui suit une série de décharges est le même que celui qui avait été obtenu avant cette même série. Un spectre enregistré le lendemain montre au contraire une augmentation des oxyfluorures, et ne varie plus dans les jours qui suivent. Il faut attendre 24 heures pour pouvoir déclarer être à l'équilibre chimique et les courbes de production ont été tracées lorsqu'un tel équilibre est atteint. La discussion des processus qui conduisent à cet équilibre sera abordée plus loin.

IV.3.2. EVOLUTION DE LA TENSION D'AMORCAGE

L'étude de la tension d'amorçage a été effectuée suivant la première méthode décrite au chapitre III. Il s'est avéré nécessaire de changer les électrodes avant de commencer les mesures : celles en aluminium précédemment utilisées et qui se sont montrées satisfaisantes à 100 Torr, ne présentent plus un degré d'uniformité satisfaisant à 500 Torr, dès lors que l'écartement entre ces électrodes dépasse 10 mm. On voit sur la figure IV.10 que la courbe V_s/p , bien linéaire à 100 Torr, ne l'est plus à 500 Torr. Pour des écartements supérieurs à 10 mm, on voit nettement les amorçages se produire sur le bord des électrodes, là où le champ ne peut plus être considéré comme uniforme.

Il est nécessaire d'utiliser à cette pression non plus les électrodes d'essai en aluminium mais les électrodes en acier inoxydable usinées suivant un profil de Harrison. On retrouve alors la linéarité de V_s/p en fonction de d , et les amorçages ne se produisent plus sur les bords des électrodes, mais aléatoirement dans l'espace compris entre ces électrodes. Elles créent donc une uniformité du champ électrique satisfaisante pour des écartements allant jusqu'à 20 mm. Elles n'ont pas été essayées au delà, l'alimentation haute tension utilisée pour cette expérience ayant une tension maximum de 140 kV, insuffisante pour provoquer des amorçages pour des écartements supérieurs (toujours à 500 Torr).

Les mesures de la tension d'amorçage effectuées pour différents états de décomposition du gaz n'ont pas montré d'évolution de la tension disruptive. La tension seuil mesurée avant le début des claquages décomposant le gaz était de $90 \text{ kV} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, et elle est restée à cette valeur à un pour cent près tout au long de l'expérience ; on n'a donc pas non plus à cette pression observé d'évolution de la tension d'amorçage liée à la décomposition du gaz.

V_s /pd (kV/bar/cm)

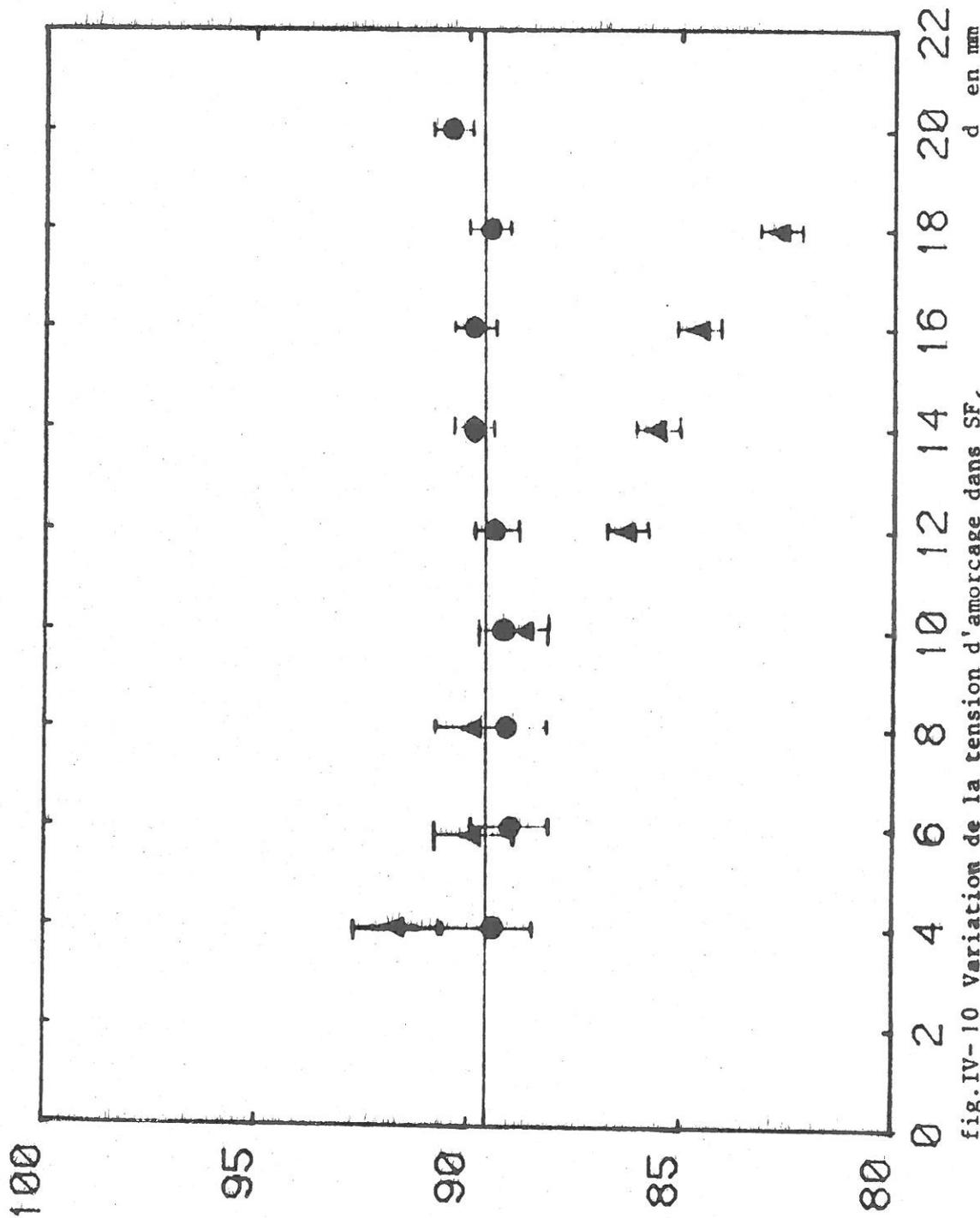


fig. IV-10 Variation de la tension d'amorçage dans SF₆ à 500 Torr en fonction de la distance interélectrodes d:

- ▲ électrodes à profil quelconque
- électrodes à profil de Harrison

IV.3.3. DEPOTS SOLIDES

Cette série d'essais à 500 Torr a mis en évidence une importante production de produits de dégradation solides. Ceux-ci se déposent préférentiellement sur l'anode, et vont former sur sa surface de très fines "barbes", de 2 à 3 mm de hauteur, et orientées suivant les lignes du champ électrique. On aurait pu craindre qu'elles ne provoquent des perturbations du champ électrique local et influencent ainsi la valeur de la tension d'amorçage mesurée : ceci ne s'est pas vérifié. Des échantillons en ont été prélevés et sont en cours d'analyse.

IV.4. HEXAFLUORURE DE SOUFRE DE GRANDE PURETE (99,99 % DE SF₆)

L'un des objectifs de ce travail est l'étude de l'influence sur la production des gaz fluorés de la pureté de l'hexafluorure de soufre introduit dans l'enceinte.

La décomposition de SF₆ en présence d'oxygène et d'eau donne, ainsi que nous l'avons vu, des produits tels que SO₂F₂, SOF₄, ... mais qu'en est-il de la quantité de produits formés si le taux d'oxygène et d'eau est réduit ? Pour répondre à cette question, les expériences à 100 Torr ont été recommencées avec un gaz de haute pureté.

Les variations de la quantité d'oxygène et d'eau dans le gaz de l'enceinte ont été étudiées en même temps que celles des oxyfluorures de soufre, et ceci afin d'essayer de déterminer les phénomènes possibles de production de ces produits de dégradation.

IV.4.1. TAUX DE PRODUCTION DE GAZ FLUORES

Deux séries d'expériences ont été effectuées, toutes deux à 100 Torr, mais avec un jeu d'électrodes de nature différente. La première a été effectuée avec des électrodes en acier inoxydable, la seconde avec des électrodes en aluminium ; la pointe utilisée pour les amorçages de décomposition du gaz est encore en laiton. Ceci permet de comparer la production des gaz fluorés selon les conditions expérimentales : pour un même gaz, à la même pression avec des électrodes différentes (Al et Fe) ; pour une même pression et les mêmes électrodes (Al), avec deux puretés de gaz (99,99 % et 99,85 %).

L'examen des figures IV.11 à IV.16 montre l'existence d'un seuil d'apparition des produits de décomposition ; au delà de ce seuil, la quantité de produits formés croît linéairement avec la quantité d'électricité déposée dans le gaz.

Le taux de production de SO_2F_2 pour la première série de mesure (électrodes en acier inoxydable) est de $2,7 \cdot 10^{-6}$ moles par Coulomb et celui du SiF_4 est de $5,6 \cdot 10^{-6}$ moles. C^{-1} .

Pour la seconde série (électrodes en aluminium) les taux de production sont respectivement de 10^{-6} moles. C^{-1} et $7 \cdot 10^{-6}$ moles. C^{-1} .

IV.4.2. EVOLUTION DE LA TENSION D'AMORCAGE

Pas plus que lors des essais précédents, on ne peut mettre en évidence une évolution significative de la tension d'amorçage résultant de la dégradation du gaz. Les taux de production des gaz fluorés étant moindres, la quantité totale de produits de décomposition formés est très infé-

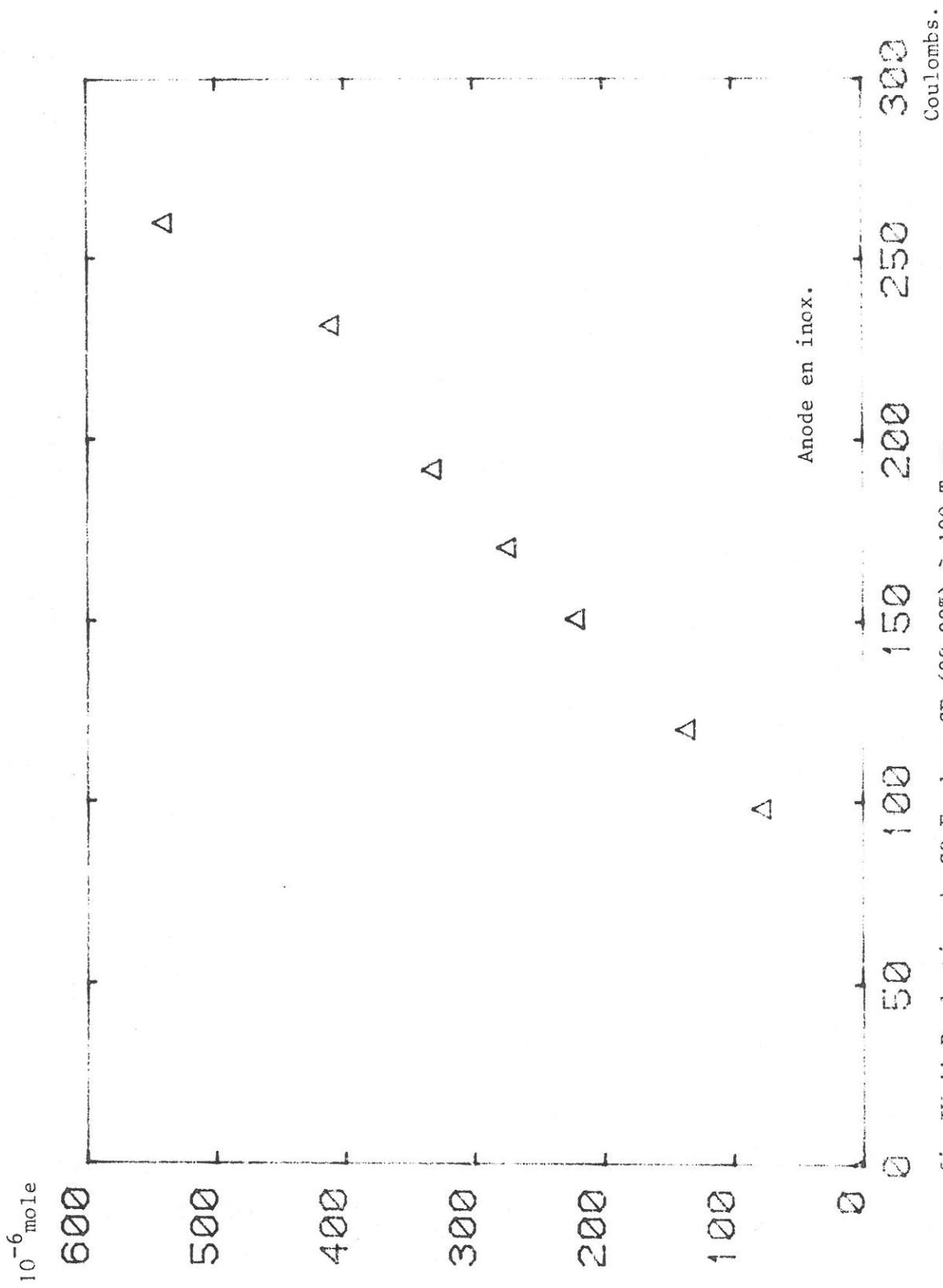


fig. IV-11 Production de SO_2F_2 dans SF_6 (99,99%) à 100 Torr en fonction de la charge.

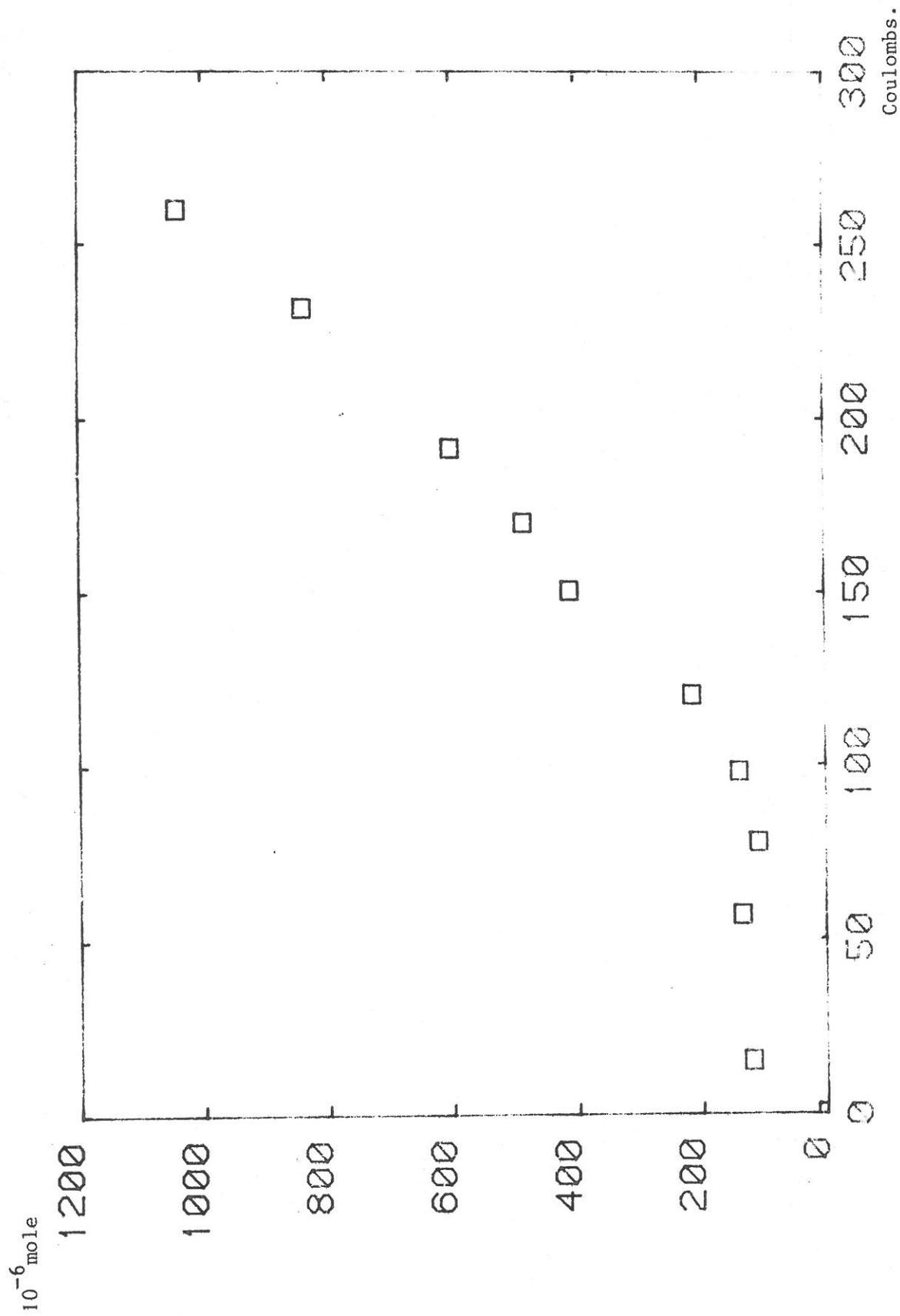


fig.IV-12 Production de SiF_4 dans SF_6 (99,99%) à 100 Torr avec anode en inox en fonction de la charge.

Unités arbitraires.

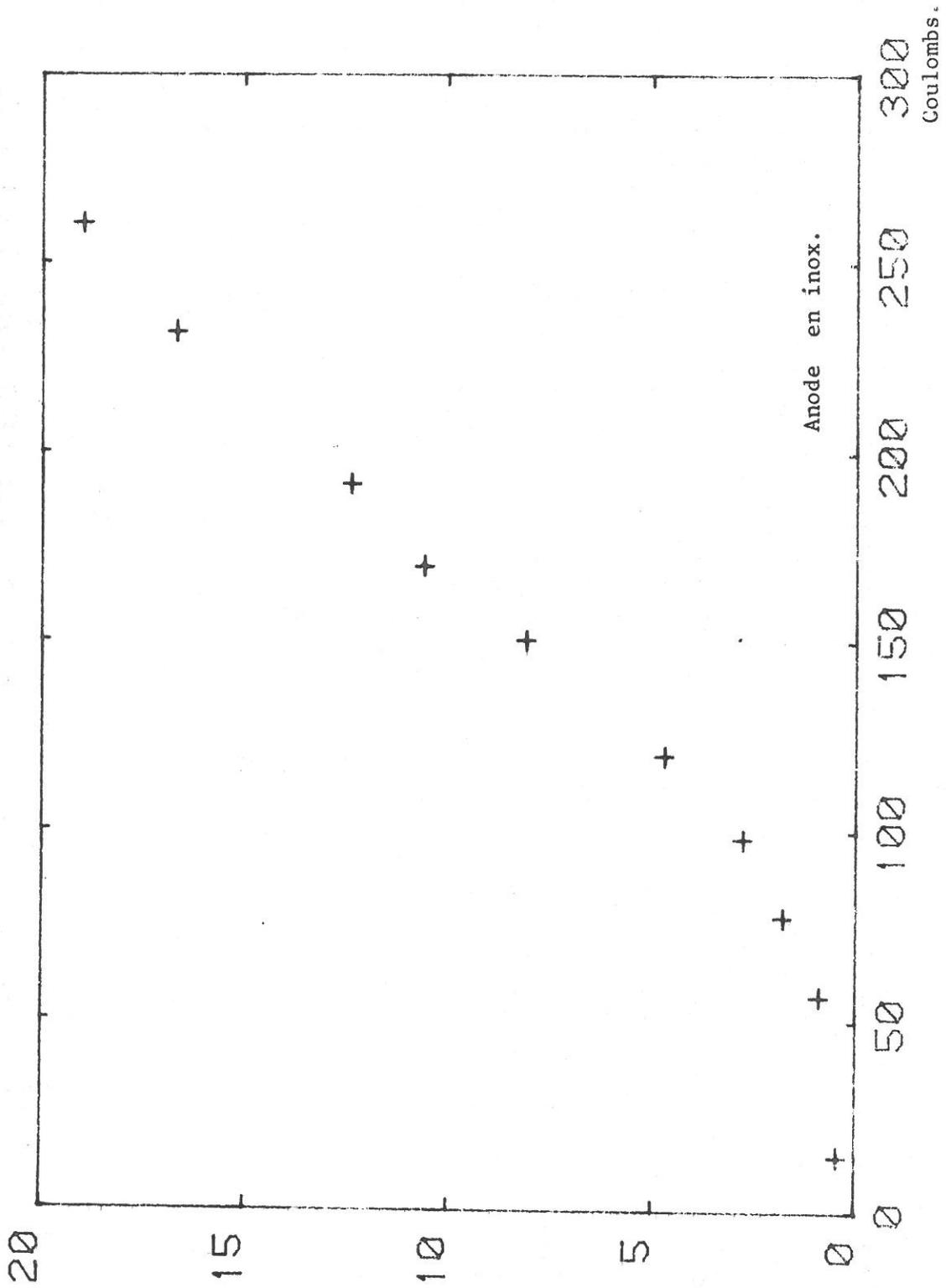


fig. IV-13 Production de SF_4 dans SF_6 (99,99 %) à 100 Torr en fonction de la charge.

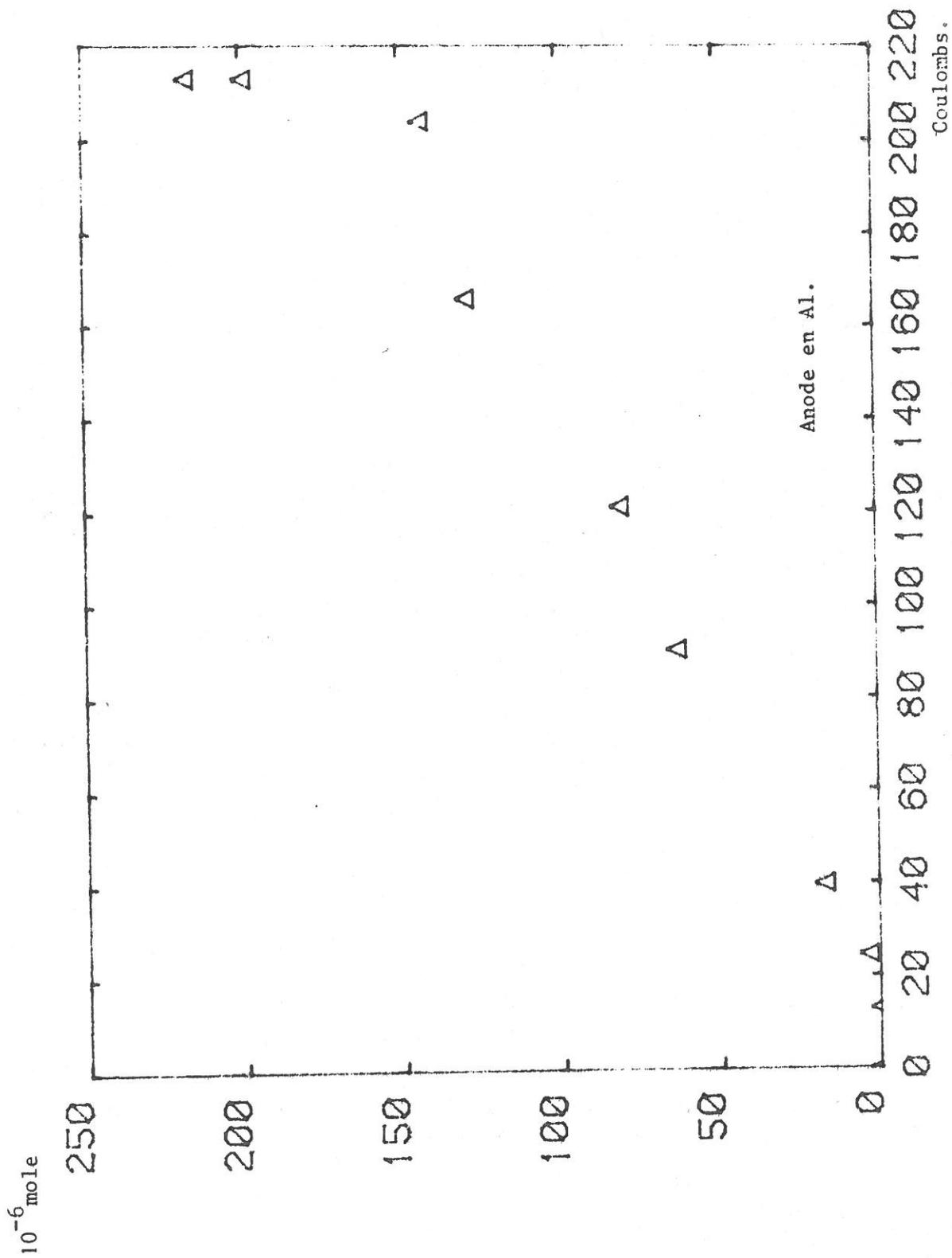


fig. IV-14 Production de SF₆ dans SF₆ (99,99%) à 100 Torr en fonction de la charge.

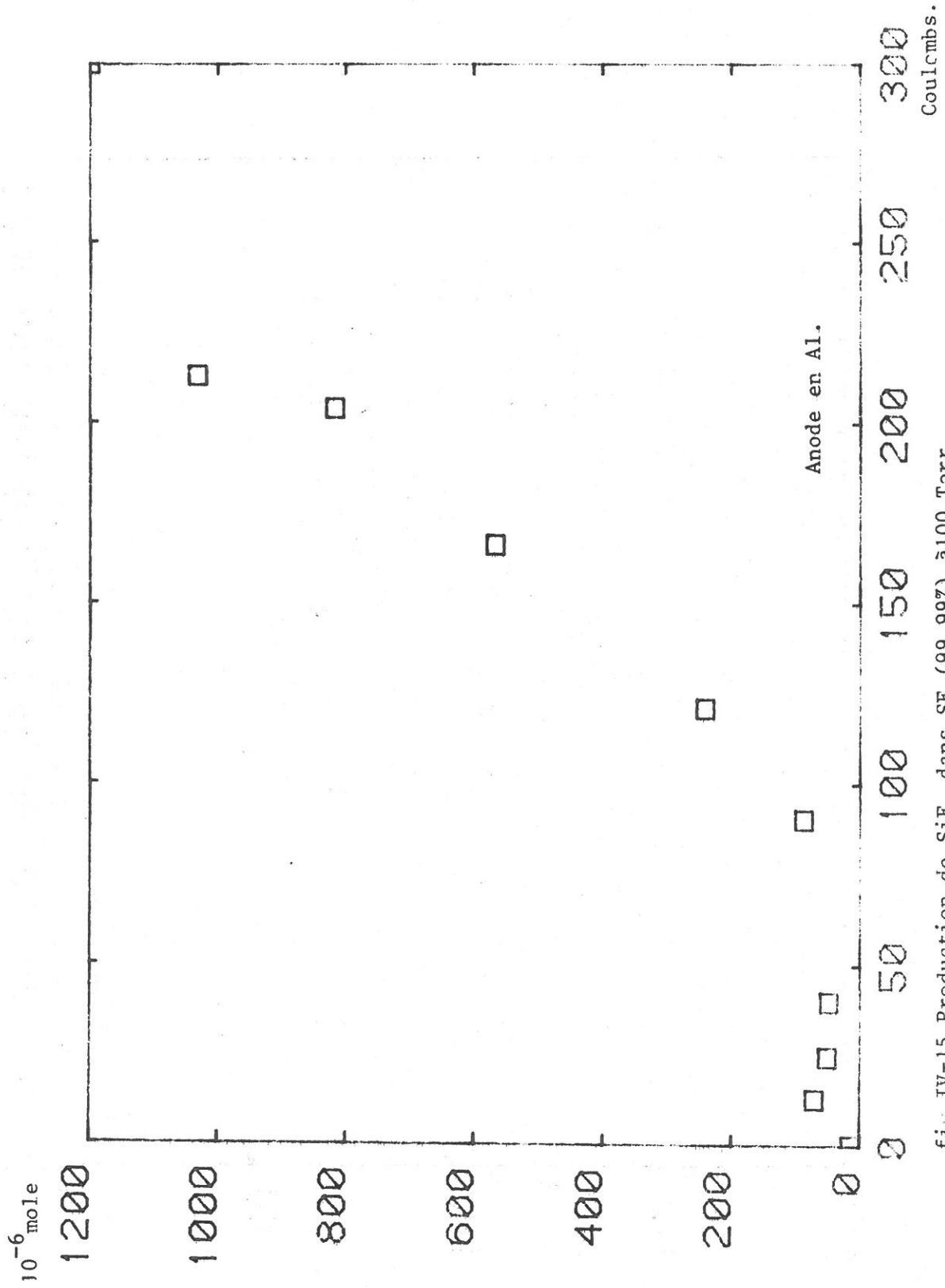


fig. IV-15 Production de SiF_4 dans SF_6 (99,99%) à 100 Torr en fonction de la charge.

Unités arbitraires

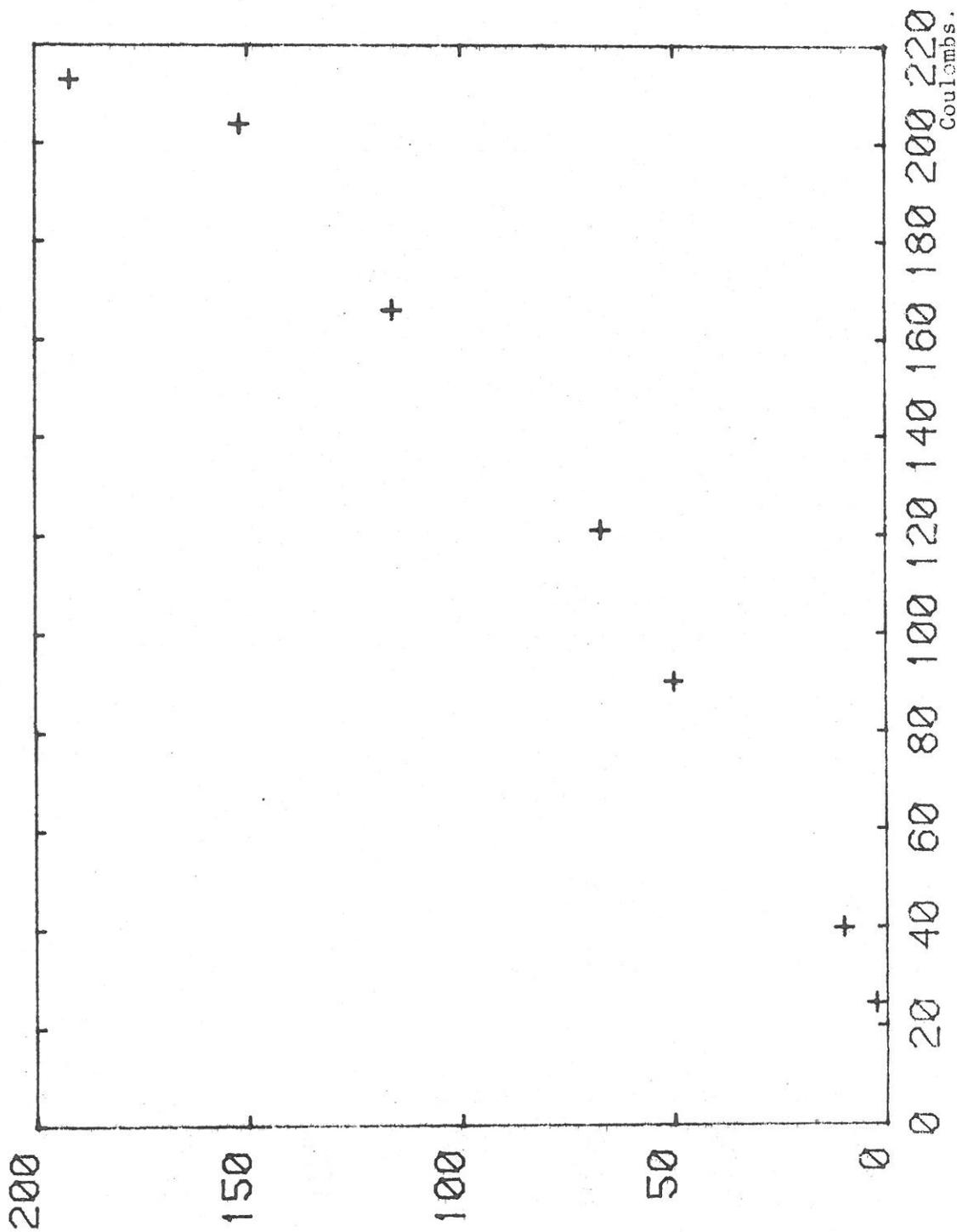


fig. IV-16 Production de SF_4 dans SF_6 (99,99%) à 100 Torr, anode en Al, en fonction de la charge.

rieure à celle obtenue précédemment et la pression totale reste constante (104 Torr dans la première série, 98 Torr dans la seconde).

Pour vérifier que l'adjonction d'une grande quantité d'oxyfluorures n'a pas un rôle déterminant sur la tension disruptive, on a mesuré celle-ci pour des proportions de SO_2F_2 dans le SF_6 allant de SF_6 pur à 100 % de SO_2F_2 (Fig. IV.17) ; les résultats obtenus montrent qu'avec 50 % de SO_2F_2 , on a encore 95 % de la rigidité diélectrique de SF_6 pur.

IV.4.3. AUTRES IMPURETES

Les oxyfluorures de soufre, ainsi que le tétrafluorure de silicium (enceinte en verre) sont les produits de décomposition les plus caractéristiques résultant de décharges électriques dans le SF_6 . Mais il y a d'autres composés, les uns présents à l'origine dans le gaz comme impuretés, les autres apparaissant au fur et à mesure des décharges, et qui sont susceptibles de jouer un rôle déterminant dans la dégradation de l'hexafluorure de soufre.

Parmi les impuretés présentes dans le gaz, on s'intéresse tout particulièrement à l'eau et à l'oxygène, qui interviennent dans de nombreuses réactions lors de la dissociation de la molécule de SF_6 (tableau II,1). Les autres corps que l'on s'attend à voir apparaître sont l'acide fluorhydrique, le tétrafluorure de soufre et le trifluorure d'aluminium (tableau IV.2)

3.a) L'oxygène

La figure IV.18 montre l'évolution de l'oxygène à l'équilibre, obtenue à partir du pic à $m/e = 16$; dans les deux expériences on observe une baisse rapide de l'intensité du pic $m/e = 16$ (normalisé par rapport au pic $m/e = 127$), puis une stabilisation de cette intensité.

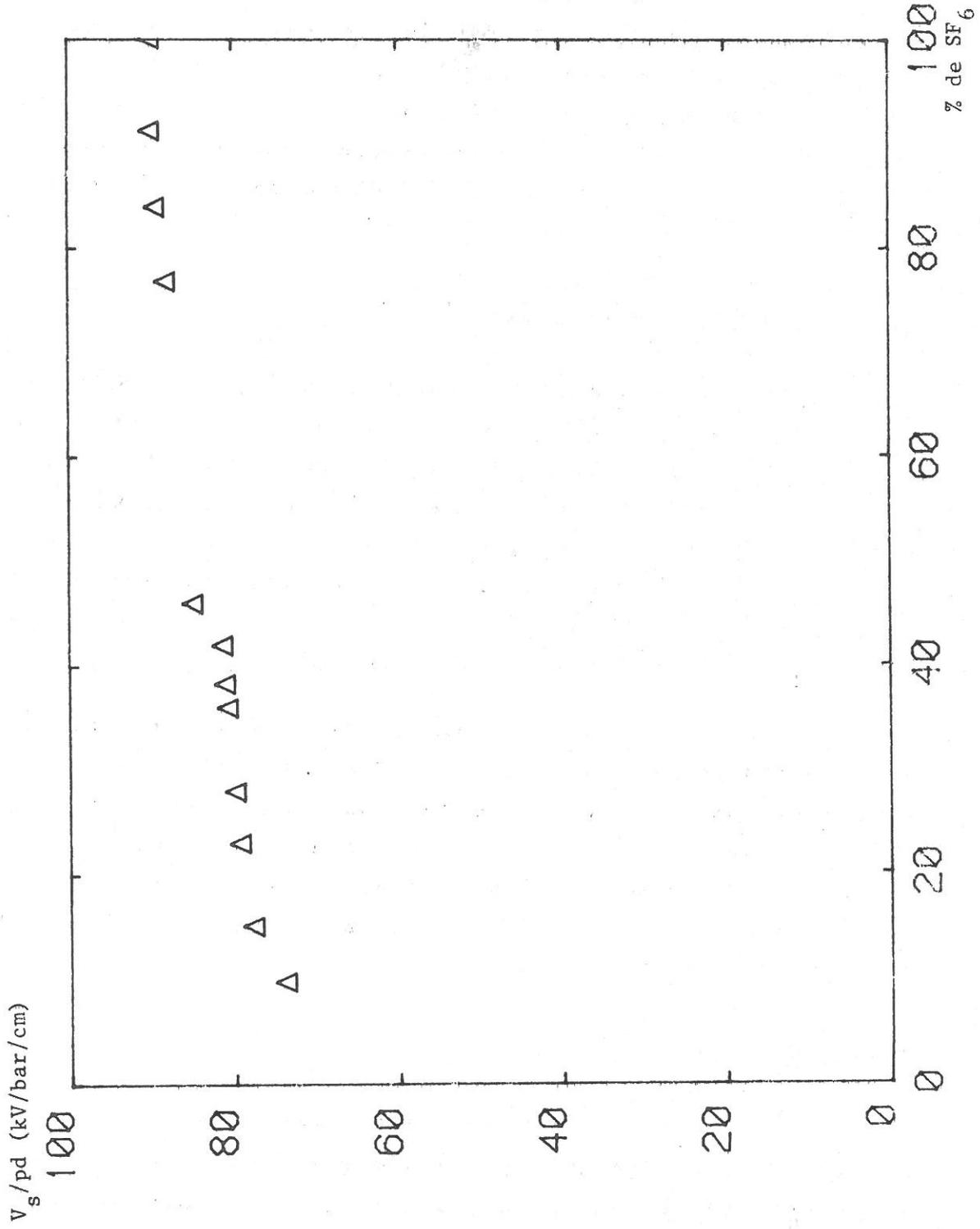


fig.IV-17 Variation de la tension d'amorçage dans le mélange SF₆/SO₂F₂ en fonction du pourcentage de SF₆.

Unités arbitraires.

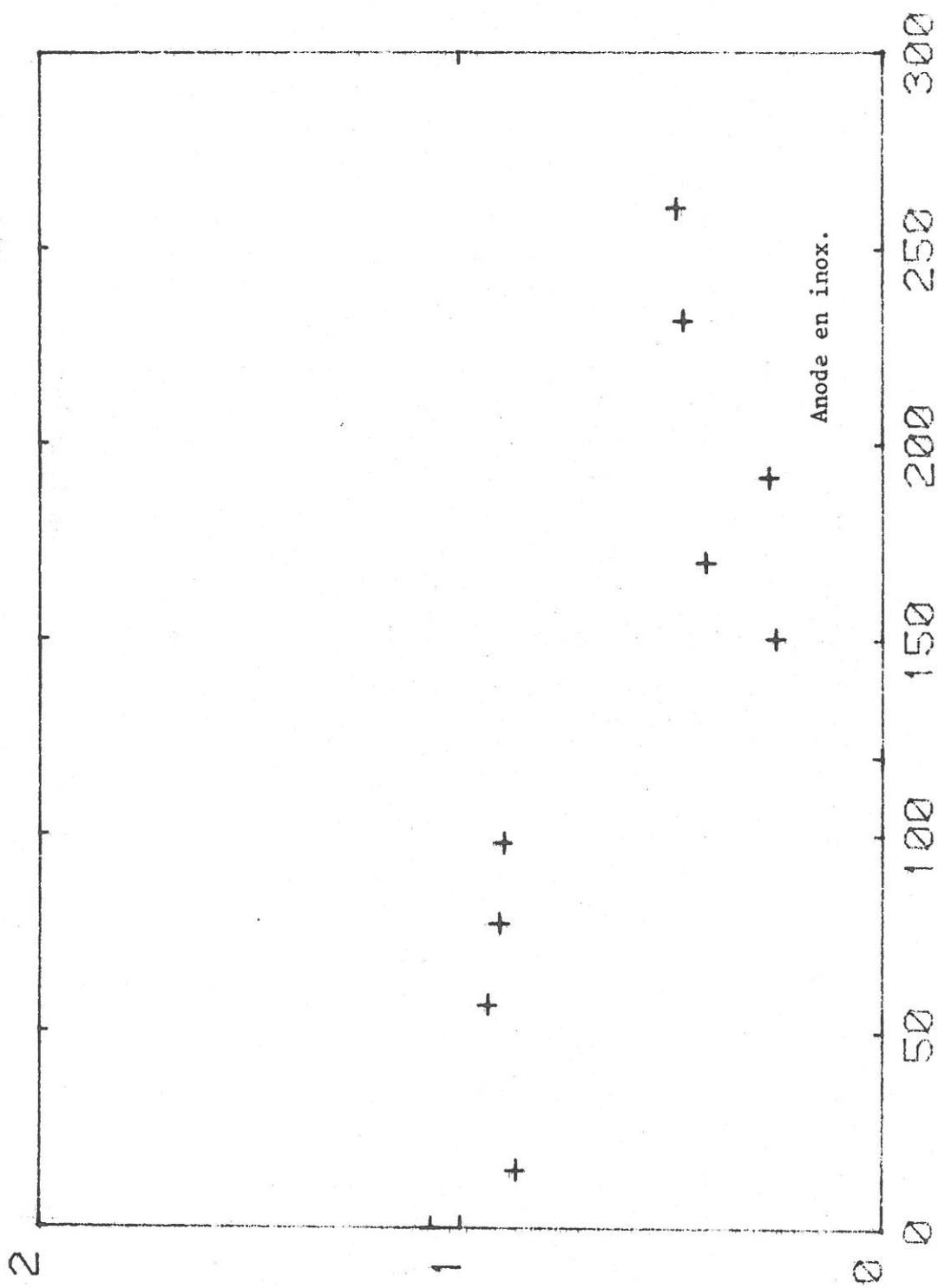


fig.IV-18 Evolution de la concentration d'oxygène en fonction de la charge. Coulombs.

Unités arbitraires.

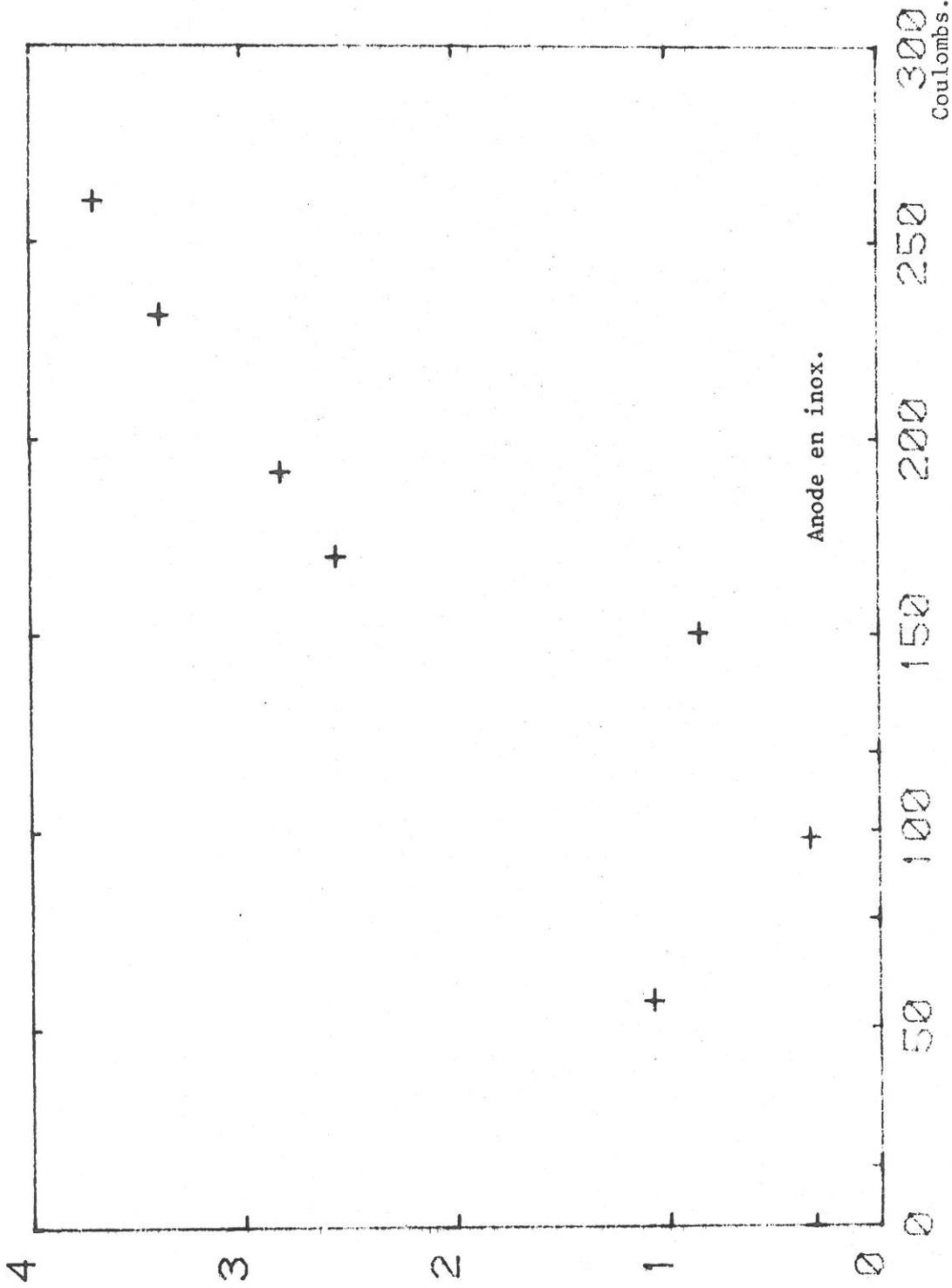


fig.IV-19 Evolution de la concentration d'eau en fonction de la charge.

Unités arbitraires.

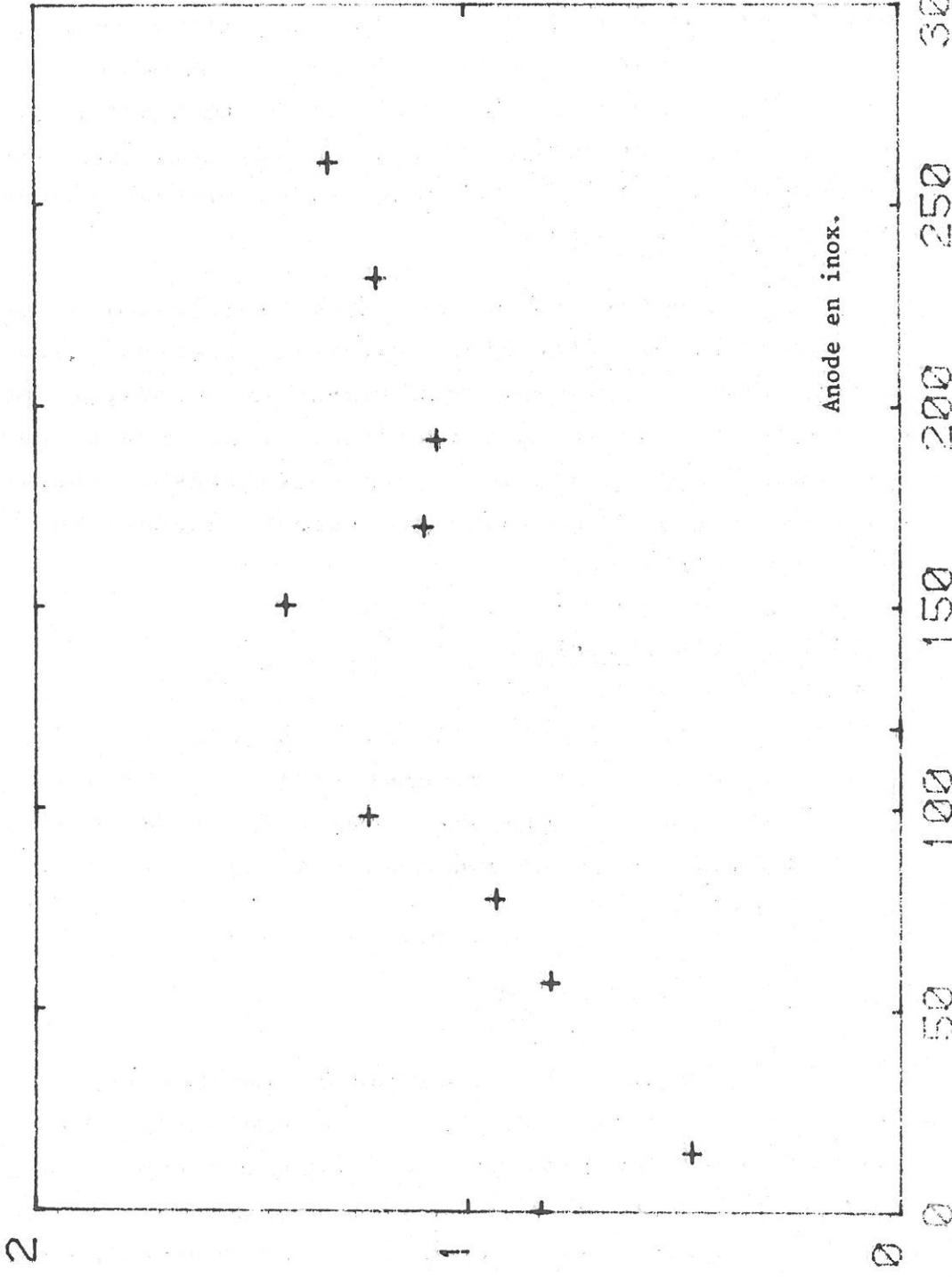


fig. IV- 21 Evolution de la concentration d'acide fluorhydrique en fonction de la charge.

Coulombs.

3.b) L'eau

Les résultats obtenus sont contradictoires : dans un cas (Fig.IV.19, anode en acier inoxydable), il y a augmentation progressive du pic $m/e = 18$ (toujours normalisé au pic $m/e = 127$) ; dans l'autre (anode en aluminium), il y a une diminution brutale de ce pic et stabilisation autour d'une valeur moyenne (Fig.IV.20). Une explication possible est que ceci résulte d'un dégazage différent de l'anode, dans l'un et l'autre cas.

Les observations précédentes sur l'eau et l'oxygène sont valables pour l'équilibre chimique. Les analyses effectuées avant et immédiatement après les décharges montrent une augmentation de la quantité d'eau et d'oxygène dans le gaz, résultant des claquages ; ces quantités diminuent ensuite et atteignent une valeur constante quand l'équilibre chimique est atteint.

3.c) L'acide fluorhydrique

L'évolution du pic d'acide fluorhydrique n'est pas appréciable (Fig.IV.21) ; la quantité d'acide fluorhydrique ne varie donc pas sensiblement sous l'effet des décharges ; elle reste faible et correspond à celle présente à l'origine dans le gaz.

3.d) Trifluorure d'aluminium

AlF_3 caractérise une décharge dans laquelle on a une électrode en aluminium. Le pic de AlF_3^+ ($m/e = 84$) n'apparaît pas lorsqu'on produit les amorçages entre la pointe en laiton et la surface en acier, malgré la présence de parois en aluminium dans l'enceinte à décharge. La quantité de AlF_3 augmente avec la quantité d'électricité ayant traversé le gaz.

3.e) Le tétrafluorure de soufre

Le tétrafluorure de soufre est un produit de décomposition possible de SF_6 ; mais il réagit très rapidement avec les impuretés d'oxygène et d'eau. La grande pureté du gaz utilisé peut cependant laisser supposer la présence de traces de SF_4 .

Sa détection est rendue délicate par le fait que les pics d'ionisation de SF_4 sont inclus dans ceux de SF_6 : le SF_3^+ ($m/e = 89$) provenant de SF_4 ne se distingue pas de celui formé à partir de SF_6 . Pour lever cette difficulté, on utilise la méthode présentée par Sauers et al. [26] : le seuil d'ionisation par collision électronique de SF_4 conduisant à SF_3^+ est de 12,3 eV, et celui de SF_6 donnant le même ion est de 19,8 eV. On règle donc le spectromètre de masse sur le pic $m/e = 89$, et en faisant varier l'énergie des électrons entre 12 eV et 20 eV, on doit voir apparaître un signal, s'il y a présence de SF_4 dans le gaz.

En suivant cette méthode, la présence de SF_4 dans le gaz a été confirmée ; mais on arrive à la limite de sensibilité du spectromètre ; il est tout de même possible de dire que SF_4 est présent dans le gaz initial. L'analyse avant les claquages et dans l'heure qui suit ceux-ci, montre une augmentation du signal correspondant à SF_4 de 20 % environ. L'analyse effectuée le lendemain montre que l'intensité de ce signal est revenue au niveau initial, celui observé avant les claquages. On peut alors dire qualitativement que du SF_4 est produit par ces claquages et qu'il est ensuite consommé dans des réactions dans le gaz, après l'arrêt des décharges.

IV.5. REACTIONS CHIMIQUES AVEC LES IMPURETES

Les impuretés avec lesquelles les produits de décomposition primaires de SF₆ peuvent réagir au voisinage de la décharge et dans le gaz après la décharge sont la vapeur d'eau et l'oxygène.

IV.5.1. REACTIONS CHIMIQUES AVEC L'OXYGENE

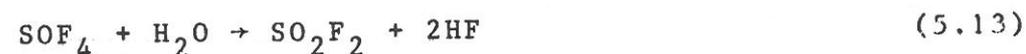
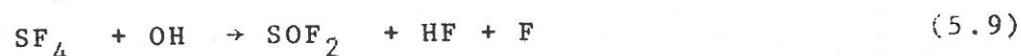
Les réactions consommant de l'oxygène sont les suivantes :



Les réactions (5.1) à (5.6) sont supposées avoir lieu au voisinage de la décharge et la réaction (5.7) en dehors de la décharge. Les analyses de gaz effectuées dans l'heure qui suit l'arrêt des claquages indiquent une augmentation de la quantité d'oxygène, et pas d'évolution des oxyfluorures de soufre : la décharge même n'est pas leur source principale.

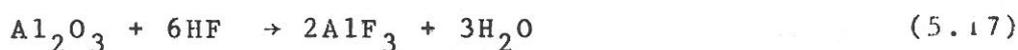
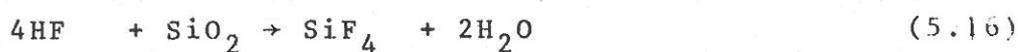
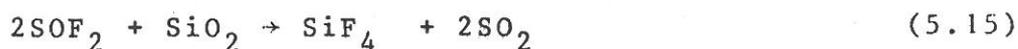
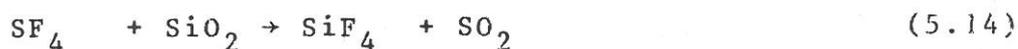
IV.5.2. REACTIONS CHIMIQUES AVEC L'EAU

Les réactions consommant l'eau sont les suivantes :



Les trois premières réactions ont lieu au voisinage immédiat de la décharge, les trois suivantes dans le gaz (produits à longue durée de vie). On peut tenir sur les trois premières le même raisonnement que précédemment, à savoir que les réactions avec les impuretés au voisinage immédiat de la décharge ne sont pas le processus de création dominant, mais au contraire, que ce sont les réactions plus lentes avec les produits de décomposition primaires à longue durée de vie et avec les impuretés, qui forment les oxyfluorures.

Les réactions avec l'eau jouent cependant un rôle particulier. En effet, les impuretés d'oxygène libérées par les électrodes pendant la décharge sont consommées dans les réactions, sans processus de régénération connu. Pour l'eau au contraire, il faut considérer les réactions des produits de décomposition avec l'enceinte en verre et l'aluminium des électrodes, selon les réactions possibles :



L'absence de production de SO_2 au cours des expériences élimine les réactions (5.14) et (5.15). Mais la présence abondante de SiF_4 montre l'importance de la réaction (5.16). De même, la présence de AlF_3 montre que la réaction (5.17) n'est pas négligeable. Ces deux dernières réactions impliquent un cycle de régénération de l'eau à partir des parois, jusqu'à l'équilibre des espèces chimiques formées (Fig.IV.22).

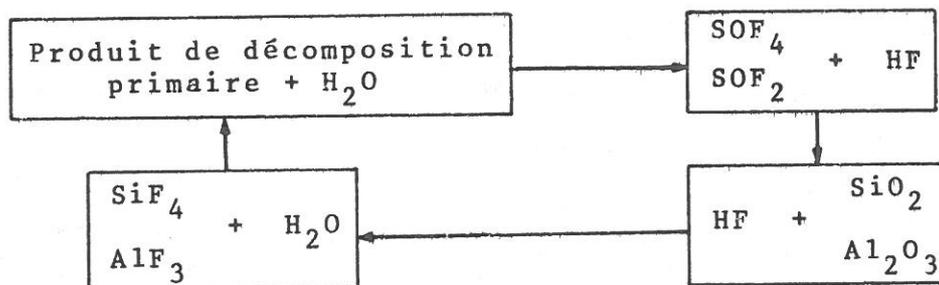


FIGURE IV.22 : Cycle de régénération de l'eau.

Tant que l'on a des matériaux en verre, ou en alumine, on a régénération de l'eau avec attaque de ces substances par l'acide fluorhydrique.

Si on revient aux réactions (5.8) à (5.13), on voit que l'on peut éliminer (5.12) qui produirait du SO_2 , gaz dont la formation n'est pas observée dans cette expérience.

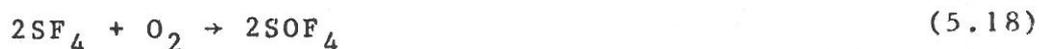
IV.5.3. LES REACTIONS ENTRE PRODUITS A LONGUE DUREE DE VIE

L'apparition très lente des oxyfluorures de soufre conduit à l'hypothèse suivante : il y a d'abord création de produits de décomposition primaires stables, mais très réactifs avec l'eau et l'oxygène, qui vont ensuite réagir lentement avec la vapeur d'eau et l'oxygène contenus dans le gaz.

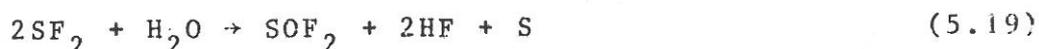
Le montage réalisé, par sa conception même, ne peut guère donner de renseignements sur ces composés initiaux (précurseurs). Parmi les produits connus, les travaux publiés font état de SF₂, S₂F₂, SF₄. En ce qui concerne les deux premiers, la spectrométrie de masse n'a pu fournir aucune indication et les pics provenant de leur ionisation sont, s'ils existent noyés dans les pics d'ionisation de SF₆. Le SF₄, au contraire, a été détecté dans le gaz, à l'état de traces (IV.4.3.e) et les analyses montrent que sa concentration est plus élevée juste après les décharges que dans le gaz à l'état initial. Ceci est en accord avec les travaux de Sauer et al. [] qui ont constaté l'augmentation de la concentration de SF₄ après la décharge, et sa lente décroissance ensuite, et qui le considèrent comme principal précurseur.

On peut alors imaginer les schémas de réactions suivant :

- avec l'oxygène



- avec la vapeur d'eau



Dans les conditions qui sont celles de l'expérience, c'est-à-dire pour des pressions de 100 et 500 Torr, avec une concentration en vapeur d'eau initiale de 500 ppm environ pour les expériences conduites avec le SF₆ de moyenne pureté (99,85), la réaction (5.13) semble être secondaire. Des ana-

lyses ont été effectuées après avoir laissé le gaz décomposé au repos pendant plusieurs jours ; elles n'ont pas montré de modification des concentrations relatives des oxyfluorures. En particulier, le pic de SOF_3^+ garde la même intensité ainsi que celui de SO_2F^+ . La formation de SO_2F_2 se ferait plutôt à partir de SOF_2 (5.20) ou SF_4 (5.7).

On a vu que de l'eau peut être produite par réaction de HF avec les parois ; pour l'oxygène, il n'y a pas de processus de régénération équivalent ; les analyses effectuées peu après la décharge ont montré une augmentation de la teneur en oxygène et en vapeur d'eau du gaz, augmentation qui peut provenir du dégazage des électrodes sous l'effet de la décharge. L'oxygène peut aussi provenir de la dissociation de la molécule d'eau dans la décharge avec formation d'oxygène atomique, puis moléculaire, et recombinaison de l'hydrogène avec le fluor pour former l'acide fluorhydrique.

IV.6. INFLUENCE DU TAUX INITIAL D'IMPURETES SUR LA PRODUCTION DES OXYFLUORURES DE SOUFRE

Les résultats exposés précédemment ont montré que le taux de production des produits de décomposition en fonction de la quantité d'électricité qui a traversé le gaz est constant au cours d'une même expérience, et qu'il dépend des conditions expérimentales initiales, en particulier, de la pureté du gaz. Les résultats obtenus sur les taux de production sont résumés dans le tableau IV.3.

La précision de ces mesures est limitée par la dérive de la sensibilité du spectromètre de masse. Les intensités relatives des pics de dissociation de SF_6 présentent des fluctuations allant jusqu'à 10 % d'un jour à l'autre. De plus,

on a une dérive tendant vers une perte de sensibilité vers les masses élevées. Cela rend nécessaire de normaliser les pics par rapport à un spectre de référence, et de vérifier périodiquement l'étalonnage de l'appareil en sensibilité.

Ceci ajouté à l'incertitude relative de 10 % sur la mesure de la charge, conduit à estimer la précision des mesures des taux de production à 50 %.

Un des objectifs de ce travail étant d'évaluer l'influence de la pureté initiale du SF₆ utilisé sur la production des oxyfluorures de soufre, un dosage relatif de la vapeur d'eau a été effectué. Comme le montre le tableau IV.1, il y a un facteur 10 sur les quantités d'eau présentes dans l'expérience (1) et dans l'expérience (4), toutes deux effectuées avec les mêmes électrodes et dans les mêmes conditions de pression. La spectrométrie de masse n'a pas permis le dosage relatif de l'oxygène dans l'état initial, les intensités des pics m/e = 16 sont du même ordre de grandeur dans les quatre expériences.

Le principal résultat de ces mesures comme le montre le tableau IV.3 est que la production des gaz fluorés résultant de la décomposition de SF₆ (SO₂F₂, SOF₄, SiF₄) dépend fortement de la pureté initiale du SF₆ utilisé, et en particulier, de sa teneur en vapeur d'eau. En effet, la teneur en oxygène dans les expériences (1) et (2) est semblable et provient du gaz fourni, alors que la présence plus grande d'eau dans la première que dans la seconde résulte vraisemblablement du dégazage des parois lors de la mise en route de l'expérience, et ceci malgré l'étuvage soigné qui avait été effectué. Le doublement de la quantité d'eau peut donc accroître considérablement la production des oxyfluorures de soufre, et ceci dans un rapport de 1 à 50.

	SO ₂ F ₂	SiF ₄	SOF ₄	Concentration initiale d'eau unités arbitraires
① Taux de production à 100 Torr SF ₆ moyenne pureté (99,85 %) électrodes en aluminium	65.10 ⁻⁶ mole.C ⁻¹	50.10 ⁻⁶ mole.C ⁻¹	2,2.10 ⁻² unités arbitraires	1000 à 1500
② Taux de production à 500 Torr SF ₆ moyenne pureté (99,85 %) électrodes en aluminium	1,3.10 ⁻⁶ mole.C ⁻¹	4.10 ⁻⁶ mole.C ⁻¹	5 .10 ⁻⁴ unités arbitraires	~ 500
③ Taux de production à 100 Torr SF ₆ très pur (99,99 %) électrodes en acier inox	2,7.10 ⁻⁶ mole.C ⁻¹	5,6.10 ⁻⁶ mole.C ⁻¹	10 ⁻⁴ unités arbitraires	~ 100
④ Taux de production à 100 Torr SF ₆ très pur (99,99 %) électrodes en aluminium	1 .10 ⁻⁶ mole.C ⁻¹	7.10 ⁻⁶ mole.C ⁻¹	10 ⁻⁴ unités arbitraires	~ 100

TABLEAU IV.3

CONCLUSION

L'expérience qui a fait l'objet de ce travail a permis de mettre en évidence la décomposition sous l'effet de décharges électriques du gaz SF_6 mélangé à des impuretés et de mesurer la tension de claquage de ce gaz en fonction de la décomposition observée.

Il est montré qu'une décomposition, même importante (20%) ne modifie pas sensiblement, à pression constante, cette tension d'amorçage.

L'étude de la décomposition du gaz sous l'effet d'amorçages a d'autre part montré que la quantité de produits formés croît linéairement avec le nombre de Coulombs ayant traversé le gaz; on mesure ainsi un taux de production des produits de décomposition en fonction de la charge, mettant en évidence que ce taux dépend fortement de la concentration d'oxygène et tout particulièrement d'eau contenue initialement dans le gaz.

Cette étude constitue une première approche des problèmes posés par la décomposition de l'hexafluorure de soufre. Il serait en effet intéressant de se rapprocher des conditions d'utilisation industrielle de SF_6 en reproduisant de telles mesures à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Il serait également intéressant de mener cette étude avec des tensions impulsionnelles: bien que la présente expérience ait montré (dans une gamme de pression de 100 à 500 Torr) que la décomposition du gaz même importante modifie peu la tension d'amorçage, il n'est pas certain qu'il en soit ainsi pour des tensions impulsionnelles.

Cette expérience a montré que l'on peut définir des taux de production d'oxyfluorures de soufre; inversement,

une quantité donnée de ces produits pourrait, dans un appareil industriel, servir à détecter des défauts. Ces taux de production dépendant de la concentration initiale en impuretés, une étude sur des dispositifs industriels s'imposerait.

La décomposition de l'hexafluorure de soufre se manifeste en outre par des dépôts solides, en particulier sur les électrodes; si de tels dépôts n'ont pas causé d'effet mesurable sur la tension d'amorçage aux pressions utilisées dans cette étude, il peut ne pas en être de même à des pressions plus élevées; il serait donc intéressant de procéder à haute pression à l'étude d'un tel effet et en particulier de la physico-chimie de la surface des électrodes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- VAN BRUNT, LAZO, ANDERSON
4th international symposium on gaseous dielectrics,
Knoxville, may 1984
- 2- MEEK and CRAGGS: "Electrical Breakdown of Gases"
John Wiley and sons
- 3- RAETHER: "Electrons avalanches and breakdown in gases"
London Butterworths 1964
- 4- MIEGEVILLE
Thèse de 3^{ème} cycle, Toulouse 1982
- 5- RAPP, ENGLANDER-GOLDEN
J. Chem. Phys. 43, 1965, p. 1464
- 6- YOSHISAWA, SAKAI, TAGASHIRA, SAKAMOTO
J. Phys. D: Appl. Phys. vol.12, 1979, p.1839
- 7- HANSEN, JUNGBLUT, SCHMIDT
J. Phys. D: Appl. Phys. vol.16, 1983, pp 1623-1634
- 8- VAN BRUNT, MISAKIAN
J. Appl. Phys. 54(6) june 1983
- 9- KLINE, DAVIES, CHEN, CHANTRY
J. Appl. Phys. 50(11), nov. 1979
- 10- ITOH, SHIMOZUMA, TAGASHIRA, SAKAMOTO
J. Phys. D: Appl. Phys. vol.12, 1979, p. 2167
- 11- GOVINDA RAJU, DINCER
J. Appl. Phys. 53(12) dec. 1982
- 12- PEDERSEN
IEEE. Trans. on P.A.S. vol. PAS 89 n°8, 1970, PP 2043-2048

13- MALIK

IEEE. Trans. on El. Ins. Vol. EI.16 n°5 oct. 1981

14- HARRISON

Brit. J. Appl. Phys. 1967 Vol. 18 pp 1617-1627

15- PEDERSEN, KARLSSON

IEEE. Trans. on PAS Vol. PAS 91 1972 p. 1597

16- PEDERSEN, KARLSSON, BRENGNSBO

IEEE. Trans. on PAS. Vol. PAS 93 1974, pp 1820-1826

17- PEDERSEN

'Gaseous Dielectrics II', Pergamon Press, 1980, PP 201-208

18- NEMA, KULKARNI, EKRAM HUSAIN

IEEE. Trans. on Elect. Ins. Vol. EI 179 n°1, fev. 1982

19- FREES, SAUERS, ELLIS, CHRISTOPHOROU

J. Phys. D : Appl. Phys. Vol. 14, 1981, pp 1629-1642

20- FERGUSSON

Int. J. Mass Spec. Ion. Phys. NL 19 53, 1976

21- URQUIJO-CARMONA

J. Phys. D : Appl. Phys. 16, 1983, pp 1603-1609

22- SAUERS, ELLIS, FREES, CHRISTOPHOROU

IEEE. Trans. on Elect. Ins. Vol EI 17, n°3, juin 1982

23- GOODMAN, WADDINGTON

Int. Conf. on gas Discharges and Appl. London, 1982