

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2019/2020

Faculté des Sciences

Département de Physique

## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

# Etude de l'effet des agents oxydants et réducteurs (*ESC*) sur le comportement mécanique des résines HDPE 100<sup>+</sup> à court et long termes

Option : Physique des Matériaux

Par

Wafia Ghabeche

DIRECTEUR DE THÈSE:	Kamel Chaoui	Prof. Univ. Annaba
DEVANT LE JURY:		
PRESIDENT:	Abdelhamid Souahi	M.C. Univ. Annaba
EXAMINATEURS:	Nassereddine Zeghib	Prof. Univ. Annaba
	Mohamed Athmane Yaltese	Prof. Univ. Guelma
	Farid Riahi	Prof. Univ. Sétif
	Sofiane Louidi	M.C. Univ. Skikda

*« Et il n'y a dans ce cycle ni vainqueurs ni perdants, seulement des étapes qui doivent être respectées. Quand le cœur de l'être humain comprend cela, il est libre. Il accepte sans peine les moments difficiles et ne se laisse pas abuser par les moments de gloire »*

*Paulo Coelho – Le manuscrit retrouvé, 2012.*

***A Mes parents,***  
***A Spirou, Sunshine et Souna.***

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche en Mécanique des Matériaux et Maintenance Industrielle (*LR3MI*), Département de Génie Mécanique, Faculté des Sciences de l'Ingénierat, Université Badji Mokhtar, Annaba.

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Monsieur Kamel Chaoui, Professeur et directeur du *LR3MI*, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je le remercie pour ses qualités humaines, son dévouement et ses efforts pour mener à terme ce travail de recherche.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Abdelhamid Souahi, Maître de Conférences, Univ. Annaba, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et examiner ce travail, c'est le premier à me guider sur ce chemin de la recherche et à m'initier à l'étude des polymères et leur comportement mécanique.

Je remercie Monsieur Nassereddine Zeghib, Professeur, Univ. Annaba, pour son implication, ses conseils, et pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Mohamed Athmane Yalesse, Professeur, Univ. Guelma, pour son aide dans la caractérisation microtopographique et pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie Monsieur Farid Riahi, Professeur, Univ. Sétif, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie également Monsieur Sofiane Louidi, Maître de Conférences, Univ. Skikda, d'avoir accepté d'apprécier mon travail.

Dr. Lakhdar Bouzidi, qu'il trouve ici toute ma gratitude pour son temps et sa disponibilité lors des essais de microtopographies. Lors des essais d'usinage, j'étais largement aidée par Messieurs Aziz, Mimed Ingénieurs au centre d'usinage, Univ. Guelma, et Cherif Touhami Ingénieur au département de Génie Mécanique, Univ. Annaba. Qu'ils trouvent ici tout mon respect pour les efforts déployés. Mes remerciements vont à Monsieur Bououdina Mohamed, Professeur, Univ. Bahrain, pour les observations microscopiques (*MEB*).

Je voudrais adresser ma profonde reconnaissance à Monsieur Nouredine Aouf, Professeur, Univ. Annaba, pour la mise à disposition des réactifs. Je remercie Madame Safia Alleg et Monsieur Mostepha Benchiheb, Professeurs, Univ. Annaba, pour les essais *DSC*.

Je remercie les staffs des laboratoires de recherche en matériaux des universités de Constantine et de M'Sila, des entreprises *SONATRACH*, *CHIALI*, *TUBOGAZ* et *ALPHAPIPE d'ARCELOR MITTAL STEEL*, pour la mise à disposition des échantillons *HDPE*, la caractérisation calorimétrique et densimétrique, et pour le découpage des éprouvettes.

Enfin, je remercie mes collègues du *LR3MI*, mes collègues de l'*URMA / CRTI* et mes amis du département de physique.

## الملخص

تهتم هذه الدراسة بتدهور عينات من أنبوب البولي إيثيلين عالي الكثافة بعد 7 و1290 يومًا من التعرض للوسائط الكيميائية وتحت ظروف المختبر. الوسائط المستهدفة هي الماء المقطر ( $DW$ ) ، وثنائي كلورو ميثان ( $DCM$ ) ، خليط متساوي النسب من التولوين - ميثانول ( $TM$ ) ، حمض الهيدروكلوريك ( $HCl$ ) وحمض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) كلاهما بتركيز (1٪ ، 10٪ و 20٪). تم تنفيذ القياس الكمي لآثار التفاعل بين المادة الصلبة والسائلة بثلاثة طرق. في المقام الأول، أجريت تجارب امتصاص السائل لتحديد تغيرات الكثافة ( $\Delta M/M_0$ ). ثانيًا، تم إجراء دراسة الخصائص الميكانيكية على أساس اختبارات الشد على العينات المجهزة. من بين الخصائص المدروسة، هناك معامل يونغ ( $E$ ) ، و الإجهادات والتشوهات البلاستيكية ( $\sigma_y$  ،  $\epsilon_y$ ) وكذلك الإجهادات والتشوهات أثناء التمزق ( $\sigma_f$  ،  $\epsilon_f$ ) ، معامل التصلب ( $\langle G \rangle$ ) ومعدل التشوه الطبيعي ( $NDR$ ) . أخيرًا، تمت مراقبة التغيرات في جودة السطح باستخدام معايير الخشونة الثلاثة ( $R_z$ ،  $R_q$ ،  $R_a$ ) وقياسات الصلابة شور ( $HS$ ). استكملت التحليلات من خلال الملاحظات المورفولوجية المجهرية باستخدام ( $Surfs$ ) والمسح بالمجهر الإلكتروني. تم أيضًا تحديد معايير هيكلية أخرى مثل البلورة ( $\chi_c$ ) ، الزمن اللازم لحدوث أكسدة حرارية ( $OIT$ ) ، الكثافة ( $\rho$ ) ، مؤشر الميوعة ( $MFI$ ) من خلال تقنيات مختلفة. تشير النتائج التي تم الحصول عليها بشكل عام إلى وجود تغيير في خواص الجدار للأنبوب مع وجود اختلافات كبيرة لصالح الطبقة الداخلية مقارنة بالطبقة الخارجية لقيم  $HS$  ،  $E$  ،  $\sigma_y$  ،  $\epsilon_f$  و  $\chi_c$  بنسبة 10٪ و 24٪ و 41٪ و 21٪ و 15٪ و 25٪ على التوالي. بعد 7 أيام، خضعت الأسطح المكشوفة لتغيرات حساسة، خاصة بالنسبة لـ  $H_2SO_4$ . كان الانخفاض في  $E$  في وسائط  $DW$  و  $DCM$  قريبًا من 70٪ وتجاوز 85٪ لتراكيز  $HCl$  الثلاثة. ومع ذلك، فإنه لم يتجاوز 20٪ لـ  $TM$  وتراكيز  $H_2SO_4$ . فيما يتعلق بـ  $\sigma_y$ ، فقد زاد في جميع الوسائط  $H_2SO_4$  و  $DCM$  و  $TM$  (10 ~) و  $DW$  (30٪) و  $HCl$  (40٪). من ناحية أخرى، سجلنا زيادة  $\epsilon_f$  في حالة  $DW$  و  $HCl$  (< 80٪) في حين بقيت صغيرة إلى حد ما بالنسبة لـ  $H_2SO_4$ . بعد 1290 يومًا، تصرف الخشونة بشكل مختلف؛ انخفضت على السطح الداخلي بينما زادت على السطح الخارجي في العديد من الوسائط تتأثر الخواص الميكانيكية سلبًا باستثناء  $\epsilon_f$  التي سجلت، كما هو متوقع، ارتفاعًا في جميع الوسائط وتبقى قوية جدًا خاصة بالنسبة لـ  $DCM$  و  $DW$  و  $HCl$ . كما هو متوقع، تم تقليل  $\chi_c$  و  $OIT$  بالقرب من كلا السطحين بشكل كبير على المدى الطويل بسبب استهلاك المواد المضادة للاكسدة ( $AO$ ) وغيرها من المواد المضافة خاصة في الأحماض.

الكلمات الرئيسية: البولي إيثيلين، HDPE، الوسائط العدوانية، امتصاص، الإجهاد والتشوه، جودة السطح، إجهاد التشقق، عدم التجانس، هيكل.

## Abstract

This study investigates the possible degradation of samples from a high-density polyethylene pipe after 7 and 1290 days of exposure to chemical media and under laboratory conditions. The media are distilled water (*DW*), dichloromethane (*DCM*), an equimolar mixture of toluene-methanol (*TM*), hydrochloric acid (*HCl*) and sulfuric acid (*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*) both concentrated at (1 %, 10 % and 20 %). Quantification of the solid-liquid interaction effects was carried out in three ways. First, liquid absorption experiments were conducted to determine the mass gains ( $\Delta M / M_0$ ) evolution. Secondly, extensive mechanical characterization was performed on the basis of monotonic tensile tests on the machined specimens. Among the studied properties, there is the Young modulus (*E*), stresses and strain at yielding ( $\sigma_y$ ,  $\varepsilon_y$ ) as well as at the failure ( $\sigma_f$ ,  $\varepsilon_f$ ), the hardening modulus ( $\langle G \rangle$ ) and the natural draw ratio (*NDR*). Finally, the alterations of the surface quality were monitored using three roughness criteria ( $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$ ) and Shore hardness (*HS*) measurements. Analyzes were supplemented by morphological observations using microtopography (*Surfs*) and scanning electron microscopy. Other structural parameters such as crystallinity ( $\chi_c$ ), thermal oxidation induction time (*OIT*), density ( $\rho$ ), flow index (*MFI*) have also been established by various techniques. The results obtained indicate generally that there is a change in properties through the tubular wall with significant differences in favor of the inner layer relative to the outer layer of the values of  $R_a$ , *HS*, *E*,  $\sigma_y$ ,  $\varepsilon_f$  and  $\chi_c$  of 10 %, 24 %, 41 %, 21 %, 15 % and 25 % respectively. After 7 days, the exposed surfaces have undergone sensitive alterations, especially for *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. The decrease in *E* modulus in *DW* and *DCM* media was close to 70 % and exceeded 85 % for all three *HCl* concentrations. However, it did not exceed 20 % for *TM* and the 3 concentrations of *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Regarding  $\sigma_y$ , it increased in all media: *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *DCM* and *TM* (~ 10 %), *DW* (30 %) and *HCl* (40 %). On the other hand, the increase of  $\varepsilon_f$  is consequent in the case of *DW* and *HCl* (> 80%) whereas it remained rather small for *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. After 1290 days, the roughness behaved differently; it decreased on the inner surface whereas it increased on the outer surface in several environments. The mechanical properties are negatively affected except for  $\varepsilon_f$  which increase, as expected from the literature, in all media and remains very strong especially for *DCM*, *DW* and *HCl*. As expected, crystallinity and *OIT* near both surfaces have been significantly reduced over the long term due to consumption, especially in acidic media, of antioxidants (*AO*) and other stabilizing additives.

**Key words:** Polyethylene; HDPE; Aggressive environments Absorption; Stress-strain; Surface quality; Stress cracking; Heterogeneity; Structure.

## Résumé

Cette étude s'intéresse à la dégradation éventuelle d'échantillons issus d'un tube en polyéthylène de haute densité après 7 et 1290 jours d'exposition à des milieux chimiques et dans les conditions du laboratoire. Les milieux ciblés sont l'eau distillée (*DW*), le dichlorométhane (*DCM*), un mélange équimolaire de toluène-méthanol (*TM*) et les acides chlorhydrique (*HCl*) et sulfurique (*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*) tout deux concentrés à (1 %, 10 % et 20 %). La quantification des effets de l'interaction solide-liquide a été effectuée suivant trois voies. En premier lieu, des expérimentations d'absorption du liquide ont été menées pour déterminer l'évolution des gains en masse ( $\Delta M / M_0$ ). En second lieu, une caractérisation mécanique étendue a été réalisée sur la base d'essais de traction monotone sur les éprouvettes usinées. Parmi les propriétés étudiées, il y a le module de Young (*E*), les contraintes et les déformations à l'écoulement plastique ( $\sigma_y$ ,  $\varepsilon_y$ ) ainsi qu'à la rupture ( $\sigma_f$ ,  $\varepsilon_f$ ), le module de durcissement ( $\langle G \rangle$ ) et le taux de déformation naturelle (*NDR*). Enfin, les altérations de la qualité de surface ont été suivies via les trois critères de rugosité (*R<sub>a</sub>*, *R<sub>q</sub>*, *R<sub>z</sub>*) et les mesures de dureté Shore (*HS*). Les analyses ont été complétées par des observations morphologiques en utilisant la microtopographie (*Surfs*) et la microscopie à balayage électronique. Les autres paramètres structuraux tels que la cristallinité ( $\chi_c$ ), le temps d'induction à l'oxydation thermique (*OIT*), la densité ( $\rho$ ), l'indice de fluidité (*MFI*) ont aussi été établis par diverses techniques. Les résultats obtenus indiquent d'une manière générale, qu'il y a évolution des propriétés à travers la paroi tubulaire avec des écarts importants en faveur de la couche interne par rapport à la couche externe des valeurs de *R<sub>a</sub>*, *HS*, *E*,  $\sigma_y$ ,  $\varepsilon_f$  et  $\chi_c$  de 10 %, 24 %, 41 %, 21 %, 15 % et 25 % respectivement. Après 7 jours, les surfaces exposées ont subi des altérations sensibles surtout pour le cas de *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. La diminution du module *E* dans les milieux *DW* et *DCM* a avoisiné les 70 % et a dépassé les 85 % pour les trois concentrations de *HCl*. Cependant, elle n'a pas dépassé les 20 % pour *TM* et les 3 concentrations de *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. En ce qui concerne  $\sigma_y$ , elle a augmenté dans tous les milieux : *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *DCM* et *TM* (~ 10 %), *DW* (30 %) et *HCl* (40 %). D'un autre côté, l'accroissement de  $\varepsilon_f$  est conséquent dans les cas de *DW* et *HCl* (> 80 %) alors qu'il est resté assez petit pour *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Après 1290 jours, la rugosité s'est comportée différemment ; elle a diminué à la surface interne alors qu'elle a augmenté à la surface externe dans plusieurs milieux. Les propriétés mécaniques se retrouvent négativement affectées sauf pour  $\varepsilon_f$  qui a enregistré, comme attendu de la littérature, une croissance dans tous les milieux et qui reste très affirmée notamment pour *DCM*, *DW* et *HCl*. Comme prévu, la cristallinité et l'*OIT* aux abords des deux surfaces ont subi une nette diminution à long terme à cause de la consommation, surtout dans les milieux acides, des antioxydants (*AO*) et autres additifs stabilisants.

**Mot clés:** Polyéthylène; HDPE; Milieux agressifs; Absorption; Contrainte-déformation; Qualité de surface; Stress cracking; Hétérogénéité; Structure.

Dédicace	
Remerciements	
الملخص.....	i
Abstract.....	ii
Résumé.....	iii
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	xii
Nomenclature.....	xiii

## Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre 1 : Revue Bibliographique Sur L'interaction Des Milieux Agressifs Avec Les Polymères</b>	
1. Introduction.....	5
2. Vieillessement chimique.....	8
3. Vieillessement physique.....	11
4. Sorption et diffusion des fluides dans les polymères.....	15
5. Fissuration sous contrainte environnementale ( <i>ESC</i> ).....	20
6. Facteur influençant l' <i>ESC</i> .....	23
6.1 Facteur de contrainte.....	24
6.2 Agents agressifs.....	24
6.2.1 Cas des solvants organiques.....	26
6.2.2 Cas de l'eau.....	26
6.2.3 Cas de l'eau chlorée.....	26
6.2.4 Cas de l'acide sulfurique.....	27
7. La résistance à la fissuration sous contrainte environnementale ( <i>ESCR</i> ).....	29
7.1. Corrélation de l' <i>ESCR</i> , du <i>NDR</i> et de $\langle G \rangle$ .....	30
8. Conclusion.....	32
<b>Chapitre 2 : Matériau &amp; Méthodes Expérimentales</b>	
1. Introduction.....	34
2. Préparation des spécimens.....	35
2.1 Usinage des enveloppes.....	35
2.2 Découpage des éprouvettes.....	37

---

2.3 Essais de sorption.....	38
3. Techniques de caractérisation.....	38
3.1 Traction uniaxiale.....	38
3.2 Microtopographie des surfaces.....	40
3.3 Mesures de la rugosité.....	41
3.4 Mesure de la dureté Shore D.....	42
3.5 Diffraction des Rayons X.....	45
3.6 Mesures densimétriques.....	47
3.7 Calorimétrie différentielle à balayage ( <i>DSC</i> ).....	48
3.8.1 Temps d'induction à l'oxydation ( <i>OIT</i> ).....	50
4. Conclusion.....	50
<b>Chapitre 3 : Hétérogénéités A Travers La Paroi D'un Tube En HDPE 100</b>	
1. Introduction.....	53
2. Propriétés mécaniques.....	53
3. Propriétés Morphologiques.....	55
4. Propriétés structurales.....	59
5. Conclusion.....	61
<b>Chapitre 4 : Effet Des Acides Sur Le HDPE 100</b>	
1. Introduction.....	63
2. Gain en masse.....	63
3. Effet sur les propriétés mécaniques.....	67
4. Effet sur les propriétés de la surface.....	74
4.1 Effet sur la morphologie.....	74
4.2 Effet sur la microtopographie.....	75
4.3 Effet sur la rugosité.....	77
4.4 Effet sur la Dureté.....	79
5. Discussion.....	80
6. Conclusion.....	84
<b>Chapitre 5 : Effet Des Solvants Sur Le HDPE 100</b>	
1. Introduction.....	87
2. Gain en masse.....	88
3. Effet sur les propriétés mécaniques.....	90
4. Effet sur les propriétés de la surface.....	92
4.1 Effet sur la morphologie.....	92

4.2 Effet sur la microtopographie.....	93
4.3 Effet sur la rugosité .....	93
4.4 Effet sur la Dureté.....	95
5. Discussions.....	96
6. Conclusion.....	98
Conclusion générale.....	100
Références.....	102
Annexes.....	122

## Liste des figures

Figure	Page
<b>Figure 1-1.</b> Régression typique d'un HDPE pipe. $\sigma$ : contrainte. $t_f$ : temps de la rupture du HDPE pipe. $m$ : un exposant lié à la rupture [Colin 2011].	<b>6</b>
<b>Figure 1-2.</b> Mécanisme de génération des microfissures: (a) rupture primaire d'une macromolécule avec formation de deux radicaux terminaux (●— désigne un radical terminal); (b) interaction des radicaux terminaux avec les macromolécules adjacentes, ce qui entraîne la formation de radicaux libres internes (—×—) et de groupes terminaux stables (○—); (c) scission des radicaux libres internes donnant des groupes atomiques stables et des radicaux terminaux; (d) formation de sous-microfissures résultant de la dégradation de la chaîne des macromolécules [Zhurkov 1972, Verdu 2012].	<b>11</b>
<b>Figure 1-3.</b> L'origine du vieillissement. $T_g$ : la température de transition vitreuse, $T_\beta$ : la température de la transition secondaire et $v$ le volume spécifique libre [Struik 1977].	<b>13</b>
<b>Figure 1-4.</b> Transition vitreuse pour un polymère semicristallin : le facteur d'amortissement en fonction de la température : le maximum de $\tan\delta$ correspond à la $T_g$ [Struik 1987].	<b>14</b>
<b>Figure 1-5.</b> Courbes schématiques des différents phénomènes de sorption ne suivant pas la loi de diffusion de Fick (A, B, C, D, S), ainsi que la courbe caractéristique de cette loi (LF). ( $t^* = Dt/L^2$ , L est la longueur de diffusion) [Weitsman 1995, Chaix 2001].	<b>18</b>
<b>Figure 1-6.</b> Types de molécules de liaisons [Humbert 2009, Cheng 2008, Lustiger 1983].	<b>22</b>
<b>Figure 1-7.</b> Craquelure en front de fissure [Zhang 2005]	<b>23</b>
<b>Figure 1-8.</b> Diffusion d'eau dans un matériau polymère.	<b>26</b>
<b>Figure 1-9.</b> Mécanisme réactionnel de l'acide sulfurique avec le polyéthylène, introduisant des groupes sulfoniques et des doubles liaisons $C=C$ [Kazimi 2015].	<b>28</b>
<b>Figure 1-10.</b> $\langle G \rangle$ et $NDR$ pour la surface interne d'un pipe en HDPE [Ghabeche 2019b]	<b>31</b>

<b>Figure 2-1.</b> Défauts observés: A) Surface rugueuse, B) Marques, C) Gonflement, D) Variation Dimensionnelle, E) ovalisation, F) retassures [Narasimha, 2013].	<b>34</b>
<b>Figure 2-2.</b> Diagramme de Pareto pour la répartition des défauts fréquemment produits lors de l'extrusion des pipes: A) Épaisseur de paroi irrégulière, B) problème de centrage, C) variation de diamètre, D) marques de l'évier, E) Ratures, F) discontinuité, G) courbature et H) Mauvaise finition de surface.	<b>35</b>
<b>Figure 2-3.</b> a) Mandrin en bois pour l'obtention de l'enveloppe interne du pipe, b) Tube en acier pour l'obtention de l'enveloppe externe, c) Eprouvettes pour essai de traction ASTM D-638 Type IV, d) Presse à couper pour empreinte altère, e) Filaments pour essai de traction, f) Eprouvettes pour mesures de rugosité et dureté.	<b>37</b>
<b>Figure 2-4.</b> Specimens pour tests de sorption.	<b>38</b>
<b>Figure 2-5.</b> Schéma démonstratif de la correction.	<b>40</b>
<b>Figure 2-6.</b> Profilomètre 3D <i>Altisurf 500</i> d' <i>ALTIMET</i> à gauche, sonde optique à droite.	<b>41</b>
<b>Figure 2-7.</b> Relation entre la dureté Shore D et : (a) $\sigma_y$ pour PE et PET ( $\circ$ ), PE refroidit lentement ( $\bullet$ ), PE trempé à $-84\text{ }^\circ\text{C}$ ( $\diamond$ ), PE trempé ( $\square$ ), PET transparent ( $\Delta$ ), PET cristallisé [Baltá-Calleja 2000, Weiler 1984, Studman 1977] (b) le module d'élasticité $E$ [Herrmann 2011, Weiler 1984].	<b>43</b>
<b>Figure 2-8.</b> Réduction de la micro dureté de l'ABS avec le temps d'exposition à un environnement agressif [Wright 1996].	<b>44</b>
<b>Figure 2-9.</b> Indenteurs Shore [Brown, 2002].	<b>45</b>
<b>Figure 2-10.</b> Maille cristalline du polyéthylène.	<b>45</b>
<b>Figure 2-11.</b> Déconvolution du diffractogramme de PE orthorhombique.	<b>47</b>
<b>Figure 2-12.</b> Technique DSC : (a) Schéma d'un plateau <i>DSC</i> [Le Parlouër 2012], (b) thermogramme typique du HDPE.	<b>48</b>
<b>Figure 2-13.</b> Détermination de l' <i>OIT</i> : (a) Réaction d'oxydation : processus en deux étapes [Bartolomeo 2003] et (b) Approche expérimentale.	<b>50</b>
<b>Figure 3-1.</b> Comportement mécanique réel en traction uniaxiale d'un HDPE100 pour des éprouvettes standards ASTM D 638 Type IV, prises des deux couches interne et externe, d'un tube en HDPE 100.	<b>55</b>

<b>Figure 3-2.</b> Observations MEB pour les deux surfaces, interne et externe, pour un agrandissement 800X.	<b>53</b>
<b>Figure 3-3.</b> Observations MEB pour les deux surfaces, (a et b) interne et (c) externe, en d'autres emplacements.	<b>53</b>
<b>Figure 3-4.</b> Microtopographies des deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE.	<b>59</b>
<b>Figure 4-1.</b> Gain en masse en fonction du temps d'immersion pour le DW (ligne continue : modèle exponentiel pour la surface externe, ligne en pointillés : modèle exponentiel pour la surface interne).	<b>64</b>
<b>Figure 4-2.</b> Gain en masse en fonction du temps d'immersion pour les 3 concentrations du HCl. (ligne continue : modèle exponentiel pour la surface externe, ligne en pointillés : modèle exponentiel pour la surface interne).	<b>65</b>
<b>Figure 4-3.</b> Gain en masse en fonction du temps d'immersion pour les 3 concentrations du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ligne continue : modèle exponentiel pour la surface externe, ligne en pointillés : modèle exponentiel pour la surface interne).	<b>66</b>
<b>Figure 4-4.</b> Effet ESC sur le comportement mécanique dans le DW.	<b>68</b>
<b>Figure 4-5.</b> Effet ESC sur le comportement mécanique dans le HCl 1 %, 10 % et 20 %.	<b>68</b>
<b>Figure 4-6.</b> Effet ESC sur le comportement mécanique dans différentes concentrations du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	<b>69</b>
<b>Figure 4-7.</b> Courbes nominales $\sigma$ - $\varepsilon$ pour un filament à l'état initial [Rehab 2009].	<b>70</b>
<b>Figure 4-8.</b> Effet ESC sur le comportement mécanique, pour la période 1290 j. pour les 7 milieux.	<b>71</b>
<b>Figure 4-9.</b> Effet ESC dans DW et HCl à différentes concentrations, sur la morphologie des deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE, après 1290 j.	<b>74</b>
<b>Figure 4-10.</b> Effet ESC dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différentes concentrations, sur la morphologie des deux surfaces, interne et externe du pipe en HDPE.	<b>75</b>
<b>Figure 4-11.</b> Effet ESC dans le DW et le HCl à différentes concentrations sur la microtopographie des deux surfaces, interne et externe du pipe en HDPE.	<b>76</b>
<b>Figure 4-12.</b> Effet ESC dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différentes concentrations sur la microtopographie des deux surfaces, interne et externe du pipe en HDPE.	<b>77</b>

<b>Figure 4-13.</b> Effet de <i>DW</i> et des deux acides sur $R_z$ .	<b>79</b>
<b>Figure 4-14.</b> Effet <i>ESC</i> sur la dureté en surface du pipe en HDPE, dans le <i>DW</i> et les deux acides.	<b>80</b>
<b>Figure 4-15.</b> Effet <i>ESC</i> sur l' <i>OIT</i> dans différentes concentrations de l'acide <i>HCl</i> , après 1290 j. d'immersion.	<b>81</b>
<b>Figure 4-16.</b> Effet <i>ESC</i> sur l' <i>OIT</i> dans différentes concentrations de l'acide $H_2SO_4$ , après 1290 j. d'immersion.	<b>81</b>
<b>Figure 5-1.</b> Gain en masse en fonction du temps d'immersion pour le <i>TM</i> (ligne continue : modèle exponentiel pour la surface externe, ligne en pointillés : modèle exponentiel pour la surface interne) .	<b>89</b>
<b>Figure 5-2.</b> Effet <i>ESC</i> sur le comportement mécanique, en 7 j., des deux couches interne et externe dans les deux solvants.	<b>90</b>
<b>Figure 5-3.</b> Effet <i>ESC</i> sur le comportement mécanique, en 1290 j., des deux couches interne et externe dans les deux solvants.	<b>91</b>
<b>Figure 5-4.</b> Effet <i>ESC</i> dans les deux solvants, sur la morphologie des deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE.	<b>92</b>
<b>Figure 5-5.</b> Effet <i>ESC</i> dans les deux solvants, sur la microtopographie des deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE.	<b>93</b>
<b>Figure 5-6.</b> Effet <i>ESC</i> sur $R_z$ en surfaces, interne et externe du pipe en HDPE dans les deux solvants.	<b>95</b>
<b>Figure 5-7.</b> Effet <i>ESC</i> sur <i>HS</i> en surface du pipe en HDPE en présence du <i>DCM</i> et <i>TM</i> .	<b>96</b>
<b>Figure 5-8.</b> Effet <i>ESC</i> sur l' <i>OIT</i> dans les deux solvants après 1290 j.	<b>96</b>

## Liste des tableaux

Tableau	Page
<b>Tableau 1-1.</b> Processus de dégradations [Fayolle 2005]	<b>8</b>
<b>Tableau 1-2.</b> L'état du polymère suivant le nombre de monomère $n$ [Choi 2005].	<b>9</b>
<b>Tableau 1-3.</b> Exemple de dispersion, polarité et liaison d'hydrogène [Hansen 2000]	<b>25</b>
<b>Tableau 1-4.</b> Tests généralement utilisés pour évaluer l'ESCR [ASTM D 1693, Kausch 2005]	<b>29</b>
<b>Tableau 2-1.</b> Propriétés du matériau (selon le fabricant).	<b>36</b>
<b>Tableau 2-3.</b> Dimensions et masses initiales des échantillons	<b>39</b>
<b>Tableau 3-1.</b> Variations des propriétés mécaniques nominales, à travers la paroi du tube en HDPE	<b>56</b>
<b>Tableau 3-2.</b> Evolution des mesures de rugosité et de dureté des surfaces, interne et externe du pipe en HDPE	<b>58</b>
<b>Tableau 3-3.</b> $\chi_c$ en surface interne et externe, mesurée par plusieurs méthodes	<b>60</b>
<b>Tableau 3-4.</b> <i>OIT</i> et quelques paramètres structuraux des deux surfaces interne et externe	<b>60</b>
<b>Tableau 4-1.</b> Paramètres de corrélation du modèle exponentiel choisi	<b>67</b>
<b>Tableau 4-2.</b> Effet du $DW$ et des deux acides sur les propriétés mécaniques vraies, des deux surfaces, interne et externe, en traction uniaxiale, pour un temps d'immersion de 7 j.	<b>72</b>
<b>Tableau 4-3.</b> Effet du $DW$ et des deux acides sur les propriétés mécaniques nominales, des deux surfaces, interne et externe, en traction uniaxiale, pour un temps d'immersion de 1290 j.	<b>73</b>
<b>Tableau 4-4.</b> Effet des acides sur les rugosités des deux surfaces du HDPE100	<b>78</b>
<b>Tableau 4-5.</b> Effet <i>ESC</i> sur $\chi_c, \langle L_p \rangle, \langle \varepsilon \rangle, d$ , d'après les mesures <i>DRX</i> , dans le $DW$ et les deux acides, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, après 7 et 1290 j.	<b>83</b>
<b>Tableau 4-6.</b> Effet <i>ESC</i> sur $\chi_c, T_f, T_c, L_c$ d'après les mesures <i>DSC</i> , dans le $DW$ et les deux acides, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, pour la durée de 1290 j.	<b>84</b>

<b>Tableau 4-7.</b> Effet <i>ESC</i> sur $\chi_c$ , <i>MFR</i> , $\rho$ , d'après les mesures densimétriques, dans le <i>DW</i> et les deux acides, pour toute la paroi du pipe en HDPE, après 1290 j.	<b>84</b>
<b>Tableau 5-1.</b> Résistance aux produits chimiques [Ghabeche 2019b]	<b>88</b>
<b>Tableau 5-2.</b> Gain en masse pour les deux surfaces interne et externe après 7 j. d'immersion dans les deux solvants	<b>89</b>
<b>Tableau 5-3.</b> Paramètres de corrélation du modèle exponentiel choisi	<b>89</b>
<b>Tableau 5-4.</b> Effet des deux solvants sur les propriétés mécaniques vraies, des deux surfaces, interne et externe, en traction uniaxiale, pour un temps d'immersion de 7 j.	<b>91</b>
<b>Tableau 5-5.</b> Effet des deux solvants sur les propriétés mécaniques nominales, des deux surfaces, interne et externe, en traction uniaxiale, pour un temps d'immersion de 1290 j.	<b>92</b>
<b>Tableau 5-6.</b> Effet des solvants sur les rugosités des deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE 100	<b>94</b>
<b>Tableau 5-7.</b> Effet <i>ESC</i> sur $\chi_c$ , $T_f$ , $L_c$ d'après les mesures <i>DSC</i> , dans les deux solvants, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, pour la durée de 1290 j.	<b>97</b>
<b>Tableau 5-8.</b> Effet <i>ESC</i> sur $\chi_c$ , $\langle L_p \rangle$ , $\langle \varepsilon \rangle$ , $d$ , d'après les mesures <i>DRX</i> , dans les deux solvants, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, pour la durée de 1290 j.	<b>97</b>
<b>Tableau 5-9.</b> Effet <i>ESC</i> sur $\chi_c$ , <i>MFR</i> et $\rho$ d'après les mesures densimétriques dans les deux solvants, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, pour la durée de 1290 j.	<b>97</b>

## Nomenclature

$A(T)$	:	Facteur dépendant de la température et de la structure du polymère
$d$	:	Distance inter-réticulaire [nm]
$\langle G \rangle$	:	Module de durcissement [MPa]
$L_c$	:	Taille de lamelle, taille de cristallite [nm]
$\langle L_p \rangle$	:	Longue période [nm]
$m$	:	Exposant liés à la rupture du HDPE pipe
$min.$	:	Minute
$M_w$	:	Masse molaire [g/mol]
$M_{wn}$	:	Nombre moyen
$M_w$	:	Masse moyenne
$M_{WD}$	:	Polydispersité du matériau
$N$	:	Nombre d'Avogadro ( $6 \times 10^{23}$ )
$N_i$	:	Nombre de chaînes de masse molaire $M_i$
$n$	:	Nombre de monomère (unités répétées de $-CH_2-$ )
$T_\beta$	:	Température de la transition secondaire
$t_e$	:	Temps du vieillissement
$t_F$	:	Durée de vie
$T_g$	:	Transition vitreuse
$V$	:	Volume molaire (L/mol)

### Abréviations

$\text{Å}$	:	Ångström (=0,1 nm)
ABS	:	Acrylonitrile butadiène styrène ( $(C_8H_8-C_4H_6-C_3H_3N)_n$ )
AO	:	Anti-oxydants
DRX	:	Diffraction des rayons X
DSC	:	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
$\Delta M$	:	Changement de masse
ESC	:	Fissuration sous contrainte environnementale : Environmental Stress Cracking
FTIR	:	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infra Red spectroscopy)
$j.$	:	jour
HDPE	:	Polyéthylène de haute densité
HS	:	Dureté Shore
$M_0$	:	Masse initiale (g)
MEB	:	Microscopie à balayage électronique
MO	:	Microscopie optique
NDR	:	Taux de déformation naturelle (Natural Draw Ratio)
OIT	:	Temps d'induction à l'oxydation thermique (Oxidative-induction time)
PA	:	Polyamide
PB	:	Polybutylène
PC	:	Polycarbonate
PE	:	Polyéthylène ( $(C_2H_4)_n$ )
PS	:	Polystyrène ( $(C_8H_8)_n$ )
PMMA	:	Poly(méthacrylate de Méthyle)
POM	:	Poly(oxyéthylène), ( $-(OCH_2)_n-$ )
PP	:	Polypropylène
PVC	:	Poly(chlorure de vinyle),
SAN	:	Styrène-acrylonitrile ( $(C_8H_8)_n-(C_3H_3N)_m$ )
SCG	:	Propagation lente de fissures : Slow Crack Growth
SE	:	Surface externe
SI	:	Surface interne
Téflon	:	Poly(tétrafluoroéthylène), ( $-(CF_2)_n-$ )
TSC	:	Stabilité thermique maximale : thermal stability ceiling
Y	:	Contrainte à l'écoulement plastique [MPa]
UV	:	Ultra-violets
GC/FID	:	Chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur d'ionisation de flamme
HPLC	:	Chromatographie liquide à haute performance

### Symboles grecs

$E$	:	Module de Young
$\varepsilon$	:	Déformation
$\langle \varepsilon \rangle$	:	Microdéformations résiduelles
$\varepsilon_f$	:	Déformation à la rupture
$\varepsilon_p$	:	Déformation à l'écoulement plastique
$\mu$	:	Intensité du vieillissement
$v$	:	Volume spécifique libre
$\sigma$	:	Contrainte
$\sigma_f$	:	Contrainte à la rupture
$\sigma_p$	:	Contrainte l'écoulement plastique
$\delta d$	:	Forces cohésives dispersif,
$\delta p$	:	Forces cohésives polaire,
$\delta h$	:	Forces cohésives dû au liaisons d'hydrogène

## **Introduction générale**

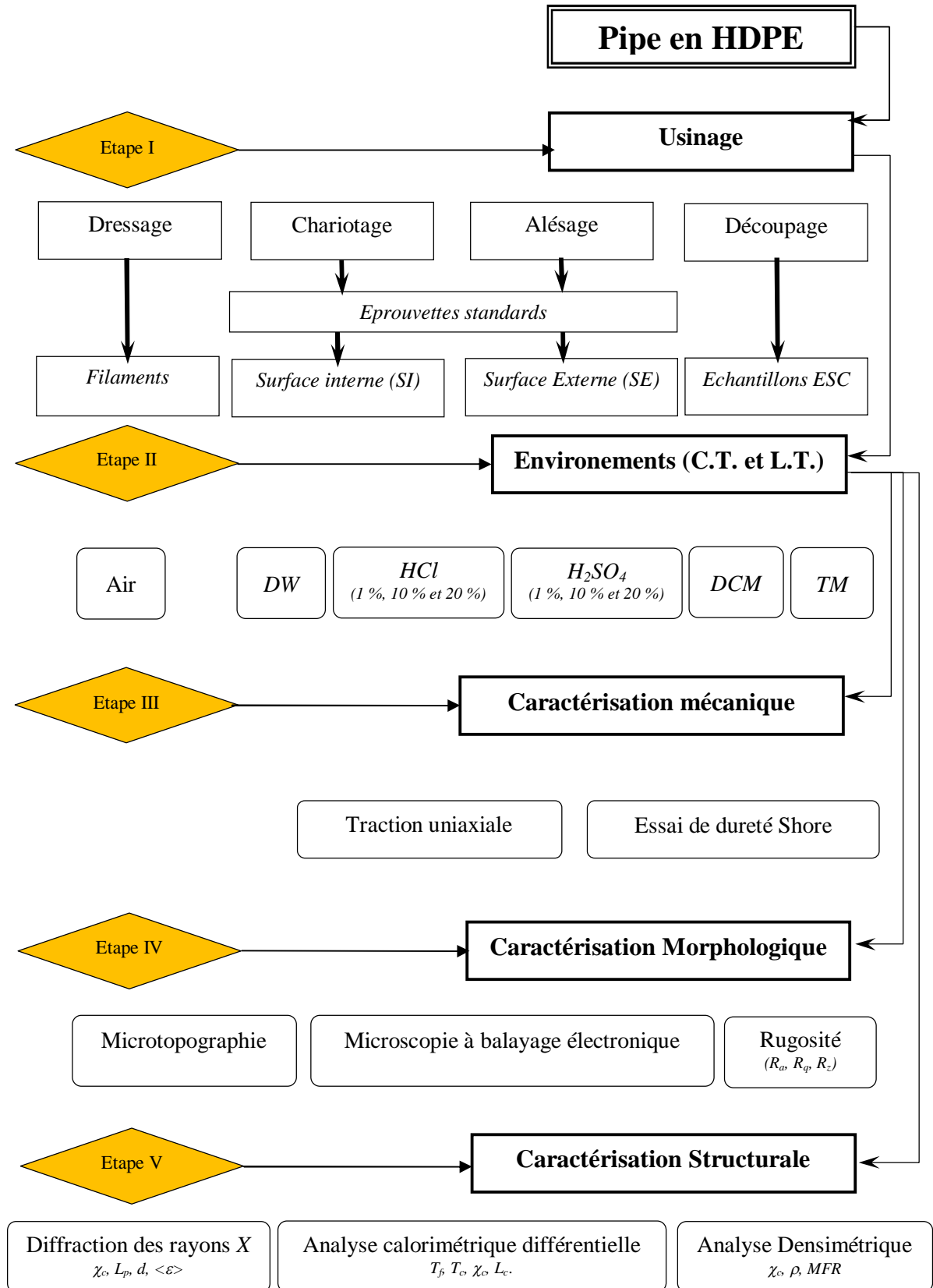
Le phénomène de fissuration sous contrainte environnementale (*ESC : Environmental Stress Cracking*) est l'une des causes prépondérantes de l'endommagement des canalisations enfouies construites en polyéthylène de haute densité (pipes en HDPE). Plusieurs facteurs influencent l'initiation et la propagation d'une fissure, entre autres la nature de l'agent chimique, sa concentration, l'intensité de la contrainte en service, la température, le temps d'exposition et la qualité de la surface de la canalisation.

Généralement, il y'a des études qui s'intéressent à l'impact de la dégradation des pipes en HDPE sur la durée de vie. Des études qui s'intéressent aux procédés de fabrication ayant pour but l'optimisation des conditions opératoires depuis l'extrusion jusqu'à l'installation. D'autres études qui ont pour objectif l'évaluation de la dégradation des pipes en service sous l'effet de facteurs internes ainsi que l'évolution de leurs propriétés physicochimiques lors du vieillissement sous l'effet de facteurs externes environnementaux.

Le succès des pipes en HDPE dans les applications de transport de fluides a été atteint grâce à une longue histoire d'évolution, la première génération en 1950, la deuxième génération en 1970 (PE 80), la troisième génération en fin des années 1980 (PE 100) et arrivant à 2011 le PE 125. Il est possible à présent d'avoir un PE qui fournisse un bon accommodement entre résistance, rigidité, robustesse et durabilité sous pressions à long terme en service sous l'influence de la charge du sol et de l'environnement. Malgré l'évolution et l'optimisation des procédés de fabrication des pipes en HDPE, ainsi que l'ajout des additifs limitant son oxydation en service, sa rupture fragile reste un majeur inconvénient.

La surface interne ou externe, de la paroi du pipe en HDPE est la première en contact avec les liquides, soit transportés (surface interne) ou environnants (surface externe), du coup elle peut servir comme lieu de nucléation de la fissuration sous contrainte environnementale, aussi connu sous la nomination *Environnemental Stress Cracking* ou *ESC*. Il est caractérisé par l'apparition de micro-craquelures qui, en coalesçant, forment une fissure traversant la paroi du pipe et cause sa rupture.

L'objectif de cette étude est d'investiguer les altérations de l'état des surfaces, de la structure et la durée de vie d'un tube en HDPE soumis à des milieux chimiques dans les conditions de laboratoire (voir schéma). Dans le premier chapitre, nous présentons les connaissances établies pour la prédiction de la durée de vie d'une canalisation en



**Schéma :** Etapes retraçant les activités réalisées dans le cadre de ce travail de recherche  
(C.T. : cours terme, L.T. : long terme)

polyéthylène en service, et un aperçu sur les types de vieillissements rencontrés lors de son application, considérés comme paramètres liés au matériau qu'il faut connaître et prendre en considération lors des études d'*ESC*. Nous finissons par détailler le phénomène de fissuration sous contrainte environnementale ainsi que les facteurs majeurs influençant son apparition.

Le deuxième chapitre est dédié à la description du matériau, ses propriétés et les milieux choisis, les techniques de préparation des échantillons, le protocole d'immersion, et enfin les techniques de caractérisations physicochimiques employées dans cette étude.

Dans le troisième chapitre, nous exposons les résultats obtenus concernant l'étude des hétérogénéités observées à travers la paroi du pipe en HDPE. Il s'agit de résultats en relation avec les couches superficielles, interne et externe, qui ont été soumises à des conditions de fabrication très différentes.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des effets des milieux acides sur le comportement mécanique, la morphologie des surfaces ainsi que les changements structuraux induits par l'immersion, durant 7 et 1290 jours. Les environnements du travail sont l'eau distillée, un acide à caractère oxydant, le *HCl* et un deuxième type d'acide fort, le *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*.

Un cinquième chapitre porte sur l'effet des solvants en contact des deux surfaces libres du tube HDPE. Deux solvants ont été considérés pour leur caractère très oxydants ; une mixture de toluène-méthanol (*TM*) et le dichlorométhane (*DCM*). Le comportement mécanique été étudié pour deux temps d'immersion, 7 et 1290 jours, ainsi que les effets sur les propriétés des surfaces et de la structure.

# **Chapitre 1**

**Revue Bibliographique Sur L'interaction Des Milieux Agressifs Avec Les Polymères**

## 1. Introduction

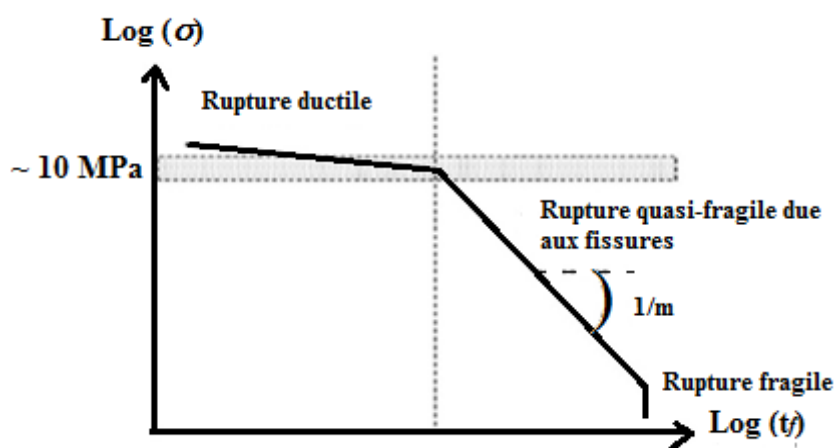
Les plastiques les plus utilisés en tuyauterie, tant par la quantité que par le nombre des applications, sont les thermoplastiques y compris le polyéthylène (PE) qui a été introduit pour la première fois en 1948 et depuis il a été largement utilisé pour différents types de canalisations, inclus les canalisations pour transport d'eau, égouts et gaz naturel.

L'usage du polyéthylène est très répandu, en raison de son bas prix de revient comparé aux autres matériaux, et de la simplicité du procédé d'extrusion des tubes. Le procédé de mise en œuvre se réalise dans des domaines de température de fusion où la viscosité est relativement élevée, juste en dessous de ce qu'on appelle la stabilité thermique maximale (*thermal stability ceiling* : *TSC*). Cependant, la *TSC* est une frontière diffuse, où il n'y a pas de seuil discret de processus de dégradation. Ainsi, pour optimiser les conditions d'extrusion, généralement on fait un léger sacrifice sur l'intégrité structurale des macromolécules. La dégradation thermique peut alors affecter le produit d'extrusion à travers des changements de masse molaire, mais ces effets sont généralement négligés malgré l'introduction de changements structurels, influençant le comportement à long terme du pipe en HDPE. Colin et Verdu résumant ces changements induits par l'extrusion et leurs principales conséquences comme suit [Colin 2006] :

1. Les irrégularités structurales :
  - a. Carbonyles, hydroperoxyde : vieillissement photochimique.
  - b. Polyènes (séquence d'insaturations éthyléniques conjuguées  $-(C=C)_n-$ , avec  $n = 2$  à 10), structure quinonique (changement de couleur).
2. Réticulation, pontage ;
  - a. Augmentation de la viscosité, disparition du plateau Newtonien, gélification ;
3. Scission des chaînes :
  - a. Diminution de la viscosité, fissuration ;
4. Consommation des stabilisants :
  - a. Diminution de la stabilité résiduaire.

La performance du HDPE pipe est étroitement liée à sa structure de sorte que leur relation devrait être analysée profondément, pour fournir des orientations théoriques nécessaires afin de préparer des PE, pour application en tuyauterie de hautes performances, selon Nie et al. [Nie 2014]. Généralement, les pipes en polyéthylène sensés tenir 50 ans, alors que sous l'effet de l'environnement, ils durent moins et connaissent des ruptures fragiles qui peuvent être catastrophiques. Ces ruptures sont

généralement causées par le phénomène de la croissance lente des fissures *SCG* (*SCG* : *Slow Crack Growth*). Un certain nombre d'études ont été effectuées afin de comprendre ce phénomène et d'améliorer la résistance du PE à le *SCG*, par des modifications de l'architecture moléculaires. Cette résistance à l'effet de l'environnement est une condition principale pour qu'un PE soit appliqué dans la fabrication des pipes, pour la distribution de gaz ou d'eau potable. La manière la plus commune d'évaluer la résistance à le *SCG* du PE destiné à la fabrication des pipes est de tracer la contrainte avec le temps à la rupture à différentes températures, utilisant des morceaux de pipes, cylindriques ou parallélépipédiques, avec ou sans entailles, en pression. Soumis à la pression, les pipes en HDPE montrent 3 zones caractéristiques dépendantes du niveau de la sollicitation mécanique (Fig. 1-1). Dans la première zone, les contraintes appliquées sont élevées et provoquent des déformations importantes que subi la paroi, ce qui donne lieu à une rupture ductile (hautes déformation). Quand la charge est modérée, il apparait une transition vers la rupture fragile, qui est caractérisée par le *SCG*, apparue à des défauts locaux. Enfin, à long terme une nouvelle transition peut prendre place, caractérisée par une dégradation chimique soulignée par une segmentation des chaînes polymériques. La première transition est plutôt mécanique (Transition Ductile-Fragile), alors que la seconde est chimique, car elle consacre des changements au niveau de la structure de la matière. Il est évident que ces 3 zones représentent de manière globale la durée de vie des pipes en HDPE [Colin 2011, Pinter 2007, Frank 2009, Hubert 2002].



**Figure 1-1.** Régression typique d'un tube en HDPE.  $\sigma$  : contrainte,  $t_F$ : temps de la rupture du pipe,  $m$ : un exposant lié à la rupture [Colin 2011].

Il est important de comprendre que ces zones sont influencées par les environnements de service, dans lesquels évoluent les réseaux en PE, et les 50 ans de vie sont réduits par l'effet de la température et l'agressivité de l'environnement. Dans le sol, les tubes sont

susceptibles à la dégradation qui dépend de plusieurs paramètres comme la perméabilité à l'air et à l'eau, le taux d'humidité, la teneur en sels des sols, l'alcalinité ou l'acidité et aussi la conductivité électrique ou la résistivité. Par exemple, un sol acide, humide, peu aéré est très agressif, il diminue l'intégrité du matériau au moins de deux façons ; chimique et physique. L'ampleur de leur impact varie en fonction de divers facteurs comme la structure chimique et la composition du couple polyéthylène-environnement. L'augmentation de la température de l'environnement accentue ces effets [Vrignaud 1998].

Un tube en HDPE transportant l'eau à une température  $T$  et une pression  $P$ , induisant une contrainte  $\sigma$ , il est suspecté se rompre après une durée  $t_F$ . La contrainte utilisée en pratique est de l'ordre de 10 MPa (Fig. 1-1). A des températures inférieures à 50°C, et dans l'absence de désinfectants, la rupture est due à un processus purement physique, généralement représenté par la coalescence et la propagation de craquelures.

La durée de vie du pipe ( $t_F$  en heures) peut être approchée par une loi de puissance en fonction de la charge [Colin 2009b].

$$t_F = A (T) \sigma^m \quad (1-1)$$

avec :  $m$  un exposant lié à la rupture du pipe, et  $A(T)$  un facteur dépendant de la température et de la structure du polymère (exemple : la distribution de la masse molaire).

En pratique, il est préférable d'inverser l'Equation 1-1 et prendre son logarithme pour obtenir une droite selon l'Equation 1-2 :

$$\log \sigma = B(T) - \frac{1}{m} \log t_F \quad (1-2)$$

avec :  $B(T) = \frac{1}{m} \log A(T)$ , Pour un PE 100,  $m$  est de l'ordre de 30.

Une particularité importante doit être présente à l'esprit, quand on étudie la dégradation : les tubes en PE sont utilisés la plupart du temps dans un état thermodynamiquement instable. En effet, le procédé de mise en forme basé sur le ramolissement à chaud d'un thermoplastique, prenant une forme définitive en se refroidissant génère une grande concentration de contraintes thermiques et/ou mécaniques, à l'intérieur du matériau. Le processus de mise en forme est toujours

l'occasion de concentrer les contraintes à l'intérieur de la matrice polymère. L'accumulation des contraintes est due à la vitesse de refroidissement souvent très élevée, dictée par la nécessité de la productivité industrielle. Cet état thermodynamiquement instable va évoluer d'autant plus rapidement que le matériau sera exposé à des agressions multiples générées par les conditions d'usage.

Sous l'effet de l'environnement, un tube en HDPE peut être dégradé chimiquement, physiquement, mécaniquement ou en combinaison de ces trois types de dégradations. Le **Tableau 1-1** résume les principaux types de vieillissements, qui engendrent la dégradation des plastiques. Il est à noter que le vieillissement englobe tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou bien de leurs effets combinés [Verdu 1984, Fayolle 2005]. Plusieurs types de vieillissement affectent les polymères ; le vieillissement chimique, physique et mécanique. Dans la pratique, les différents vieillissements se superposent et les trois phénomènes s'interfèrent.

**Tableau 1-1.** Processus de dégradation [Fayolle 2005]

Vieillessement	Dégradation			
	Sans interaction avec l'environnement	Interaction avec l'environnement	Couplage physico-chimique	Couplage mécano-physico-chimique
<b>Chimique</b>	-Vieillessement thermique anaérobie	-Thermo-oxydation -vieillessement photochimique -Vieillessement en milieu réactif -Vieillessement biochimique	-Vieillessement chimique avec perte des antioxydants -Vieillessement chimique et plastification	-Couplage fissuration oxydation -Vieillessement sous contrainte -Couplage fissuration et vieillessement chimique
<b>Physique</b>	-Relaxation structurale -Migration des additifs	-Absorption de solvant	-Extraction des additifs en milieu liquide	-Stress Cracking en milieu solvant - Choc hygrothermique
<b>Mécanique</b>	-Fluage/ Relaxation -Fatigue -Usure			

## 2. Vieillessement chimique

Les polymères sont constitués de longues chaînes moléculaires, qui sont les macromolécules formées par l'union chimique ou la polymérisation d'unités simples, les monomères. Les propriétés des polymères sont gérées par la composition chimique, l'architecture moléculaire, le taux de cristallinité et/ou la morphologie des cristallites. Choi et al. discutent le vieillissement chimique, en partant du concept de la masse molaire

[Choi 2005], selon son étude, un polymère est généralement caractérisé par sa masse molaire  $M_w$  [g/mol], qui représente le poids, en grammes, de  $N$  molécules, avec  $N$  le nombre d'Avogadro :  $6 \times 10^{23}$ . A la suite de la polymérisation, il y a une certaine distribution statistique des chaînes. Cette distribution est caractérisée par la masse molaire moyenne en nombre  $M_{wn}$  (Eq. 1-3) et la masse molaire moyenne en poids  $M_w$  (Eq. 1-4)

$$M_{wn} = \bar{M}_n = \frac{N_i M_i}{N_i} \quad (1-3)$$

$$M_w = \bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1-4)$$

avec:  $N_i$  est le nombre de chaînes de masse moléculaire  $M_i$ .

L'état global de polymères et ses applications pratiques sont directement liés à la taille des molécules, comme il est illustré sur le Tableau 1-2, en utilisant l'exemple de la molécule d'hydrocarbures, de structure chimique  $H-(CH_2)_n-H$ .

**Tableau 1-2.** L'état du polymère suivant le nombre de monomères  $n$  [Choi 2005]

$n$	Etat physique	Applications
1-4	Gaz	Domestique : Méthane, $n=1$ ; Propane, $n=3$ ; Butane, $n=4$ (généralement plus légers)
5-11	Liquide à faible viscosité	Gazoline (octane, $n=8$ )
11-16	Liquide à moyenne viscosité	Kérosène
16-25	Liquide à grande viscosité	Huile, graisse
25-100	Solide	Cire de paraffine, bougies
>1000	Plastiques techniques	Bouteilles en polyéthylène, conteneurs, vaisseaux, pipes

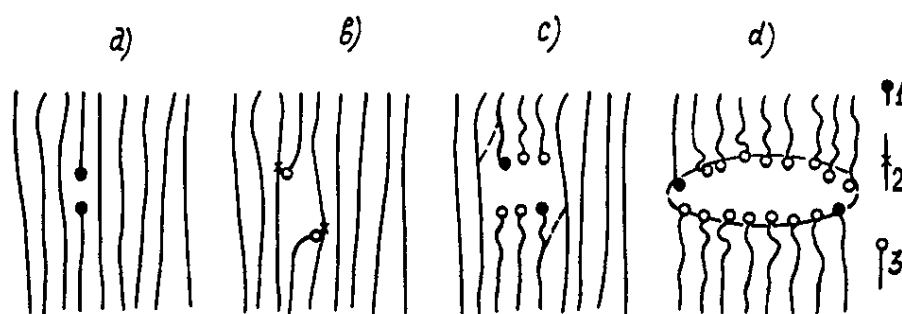
Les propriétés intéressantes des polymères dépendent non seulement de la masse molaire moyenne  $M_w$ , mais également de son rapport à la masse molaire moyenne en nombre  $M_{wn}$ , qui représente la largeur de la distribution, ou aussi la polydispersité du matériau (Eq. 1-5).

$$M_{WD} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (1-5)$$

Pour un système polydispersé,  $M_{WD} \geq 1$ . Lors de la dégradation, la réduction de  $M_W$  est généralement suivie par une réduction de la dispersité. Il est à mentionner que les  $M_W$  et  $M_{WD}$  peuvent avoir un effet sur le taux de dégradation des polymères. Par exemple, dans l'oxydation thermique des échantillons de polyéthylène de même  $M_W$  mais avec  $M_{WD}$  différent, celui qui possède un  $M_{WD}$  le plus large s'oxyde plus facilement.

La résistance à la traction, au choc, la ténacité, la limite d'élasticité, la température de fusion, s'améliorent avec l'augmentation du  $M_W$ . Inversement, une réduction de la masse molaire, à savoir, une dégradation chimique, entraîne la dégradation de ces propriétés. Si nous examinons le [Tableau 1-2](#) de bas en haut, l'illustration des processus de dégradation devient claire (diminution du nombre  $n$  de monomères et le changement de l'état physique résultant).

La dégradation chimique des polymères dans un sens plus large, peut être considérée comme tout type de modification d'une chaîne polymère, soit du squelette principal de la chaîne et/ou des groupes latéraux. Ces modifications se traduisent souvent par la rupture de liaisons de valence primaires et la scission de chaînes, conduisant à la diminution de la masse moléculaire ([Fig. 1-2](#)). Comme dans la polymérisation, le processus de dégradation peut s'initier par l'intermédiaire de mécanismes radicalaires et/ou ioniques. Dans les deux cas, la réduction du  $M_W$  résulte de la scission aléatoire des chaînes (dégradation aléatoire), ou par dépolymérisation ce qui libère des unités monomères successives progressant à partir d'une extrémité de la chaîne. Par exemple, les polyoléfines hydrocarbonées (PE, PP, PB) se dégradent par oxydation thermique aléatoire, par l'intermédiaire d'un mécanisme de radicaux libres, tandis que le PTFE se dépolymérise. Le POM se dégrade de manière aléatoire par un mécanisme de radicaux libres au-dessus de 270°C. Par contre, au-dessous de 270°C, il se dégrade de manière ionique en se décomposant et en libérant le formaldéhyde  $HCHO$ . Les polymères insaturés, qui ont des doubles liaisons  $C=C$ , avec des électrons accouplés entre les atomes de carbone, sont plus sensibles à la dégradation par oxydation que des polymères saturés qui contiennent une paire d'électrons entre les bandes de carbone. Dans la pratique, des additifs sont utilisés pour fournir une certaine protection contre la dégradation, leur consommation est un facteur critique à considérer lors de l'étude de la durée de vie des polymères, dans diverses applications [[Choi 2005](#), [Sanders 2009](#)].



**Figure 1-2.** Mécanisme de génération des microfissures: a) rupture primaire d'une macromolécule avec formation de deux radicaux terminaux (●— désigne un radical terminal); (b) interaction des radicaux terminaux avec les macromolécules adjacentes, ce qui entraîne la formation de radicaux libres internes (—X—) et de groupes terminaux stables (○—); (c) scission des radicaux libres internes donnant des groupes atomiques stables et des radicaux terminaux; (d) formation de sous-microfissures résultant de la dégradation de la chaîne des macromolécules [Zhurkov 1972, Verdu 2012].

Dans le cas des pipes en HDPE pour le transport d'eau potable, la scission des chaînes est causée par l'oxydation du radical de la chaîne polymérique. Les précurseurs de la scission des chaînes sont des radicaux alkoxy, qui peuvent se réorganiser par scission, mais également peuvent capter l'hydrogène pour donner les alcools. Les radicaux alkoxy sont formés par décomposition d'hydroperoxyde, ou par l'échappement des radicaux de peroxydes de combinaisons bimoléculaires non-terminées [Colin 2009a].

Dans le réseau de distribution d'eau, l'oxydation est initiée par la décomposition de l'hydroperoxyde au fur et au mesure que les espèces réactives du désinfectant contenus dans l'eau traitée, attaque le polymère. Les antioxydants phénoliques sont présents dans le PE pour empêcher l'oxydation à long terme. Cependant, ils peuvent être consommés chimiquement par les espèces réactives de désinfectants ou physiquement par diffusion à travers la paroi du pipe en HDPE, ainsi ils seront extraits par l'eau et évaporés à l'interface eau-polymère et polymère-air, respectivement. Par conséquent, les profils de la perte des antioxydants sont d'une importance cruciale pour la compréhension du processus de vieillissement du pipe [Colin 2009c].

### 3. Vieillessement physique

Le vieillissement physique d'un polymère n'altère pas sa composition chimique. Cette notion recouvre l'ensemble des modifications lentes qui touchent la structure physique du matériau et qui pourraient se traduire par une variation dimensionnelle, ou juste une réorganisation interne des chaînes polymères. L'augmentation de la cristallinité, la

relaxation des contraintes thermiques ou mécaniques, le gonflement par absorption de petites molécules (eau,  $CO_2$ ,  $N_2$ , hydrocarbures, etc.), la migration d'additifs, etc. sont des phénomènes que subissent les polymères au cours de vieillissement, sans que leur chimie ne soit affectée. Ces phénomènes, peuvent être, à l'origine de fissurations, fluage, décoloration, pelage, puisqu'ils peuvent générer des gradients de contraintes. Une étude très détaillée du vieillissement physique a été menée par Struik [Struik 1977], porté sur 35 matériaux dont de nombreux polymères synthétiques (PVC, PMMA et PC), des macromolécules naturelles ( $C_{12}H_{22}O$ ), mais aussi des métaux présentant des transitions vitreuses (Pb).

La température de transition vitreuse  $T_g$  d'un polymère est l'un des paramètres les plus importants pour déterminer sa température d'utilisation, ses propriétés physiques et mécaniques ainsi que les conditions de traitement du matériau, aussi bien pour les polymères totalement amorphes que pour les polymères semi-cristallins. Comme l'a déclaré le lauréat du prix Nobel Anderson qu'elle est le « ... *problème non résolu le plus intéressant de la théorie de l'état solide ... Cela pourrait être la prochaine avancée décisive de la prochaine décennie ...* » [Anderson 1995].

Dans le modèle de Struik [Struik 1977], les matériaux amorphes, pour des températures inférieures à leur transition vitreuse  $T_g$ , ne sont pas en équilibre thermodynamique, il y a un processus lent et progressif d'évolution vers un état d'équilibre et une continuation graduelle de la vitrification autour de  $T_g$ ; c'est le vieillissement physique. Des études de relaxation révèlent qu'au dessous de  $T_g$ , les matériaux amorphes ont un volume plus élevé que celui à l'état d'équilibre, et la mobilité moléculaire n'est pas nulle (Fig. 1-3). Ce phénomène affecte toutes les propriétés dépendantes de la  $T_g$  comme le rétrécissement du volume libre, la diminution de l'enthalpie et de l'entropie spécifiques ainsi que la diminution de la mobilité moléculaire. La diminution du volume libre contrôle la mobilité des chaînes polymériques et affecte les propriétés mécaniques par une augmentation de la rigidité, une augmentation de la fragilité et/ou la diminution de l'amortissement [Acioli-Moura 2008].

Dans son travail de synthèse, Struik résume les aspects basiques du vieillissement physique en huit points [Struik 1987]:

1. Il affecte les propriétés du matériau par des changements des temps de relaxation ;
2. Il est thermoréversible. Si on chauffe un polymère au-dessus de sa  $T_g$  il atteint facilement l'équilibre thermodynamique et l'histoire de l'échantillon ainsi que

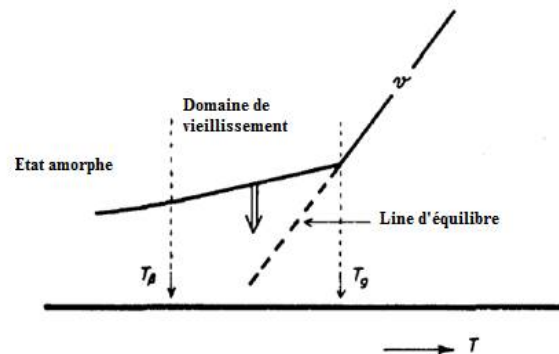
tout vieillissement antérieur est effacé, une fois refroidit, le vieillissement persiste. Le vieillissement est reproductible plusieurs fois avec le même échantillon ;

3. Il n'affecte pas les relaxations secondaires ;
4. Il se produit dans un intervalle de température allant de  $T_g$  à  $T_\beta$  (Fig. 1-3);
  - a.  $T > T_g$  ; pas de vieillissement. L'intensité du vieillissement  $\mu$  (Eq. 1-6) est nulle,

$$\mu = d \log (a) / d \log (t_e) \quad (1-6)$$

avec :  $t_e$  est le temps du vieillissement et  $\log (a)$  est le changement relatif à la courbe de fluage mesuré à  $t_e$ .

- b.  $T = T_g$  ;  $\mu$  passe à 1 pour tout type de polymère. Le temps de relaxation augmente proportionnellement avec  $t_e$ .
  - c.  $T < T_g$  ;  $\mu$  diminue et les effets de vieillissement commencent à disparaître.
5. C'est un phénomène général qui caractérise l'état vitreux.
6. C'est un processus qui persiste pour des périodes de temps très longues.
7. Dans la plage du vieillissement,  $t_e$  est le paramètre le plus important.
8. Dans l'intervalle de vieillissement, le comportement aux petites déformations est identique pour tous les polymères.



**Figure 1-3.** L'origine du vieillissement.  $T_g$  : température de transition vitreuse,  $T_\beta$  : température de la transition secondaire et  $\vartheta$  : volume spécifique libre [Struik 1977].

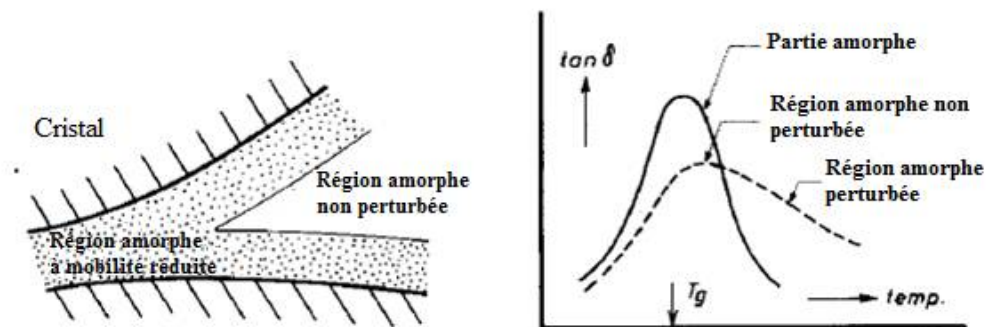
Pour les polymères semi-cristallins, Struik développe un modèle basé sur le volume libre [Struik 1987] (Fig.1-4). La principale caractéristique de ce modèle est que les parties cristallines perturbent la phase amorphe et réduisent la mobilité segmentaire des chaînes macromoléculaires. Cette réduction est maximale au voisinage immédiat des

crystallites, pour cette raison, les propriétés de la phase amorphe deviennent égales à celles de la matière totalement amorphe seulement à de grandes distances à partir des cristaux [Hay 1995].

Ceci est similaire à un polymère chargé par le noir du carbone : la particule de l'ajout limite la mobilité de certaines parties de la phase amorphe, par conséquent la  $T_g$  est décalée vers les hautes températures [Smit 1966, Struik 1987, Du 2016]. En dessus de  $T_g$ , le matériau contient trois types de phases ; totalement amorphe, totalement vitreuse, et des parties en transition. Ainsi, le pic de l'amortissement ( $\tan\delta$ ) à  $T_g$  sera étendu vers le côté des hautes températures (Fig. 1-4).

En ce qui concerne le vieillissement physique, le modèle prédit ce qui suit :

1. Si  $T < T_g$ , la phase amorphe devient complètement vitreuse et souffre des mêmes effets du vieillissement comme un polymère purement amorphe.
2. Si  $T > T_g$ , une partie de la phase amorphe du polymère semi-cristallin est encore vitreuse. Donc, pour ces matériaux, le vieillissement va persister à des températures supérieures à  $T_g$ .



**Figure 1-4.** Transition vitreuse pour un polymère semicristallin : le facteur d'amortissement en fonction de la température ; le maximum de  $\tan\delta$  correspond à la  $T_g$  [Struik 1987].

Le vieillissement physique peut jouer un rôle crucial dans l'évolution des propriétés non linéaires. Pour les faibles déformations, qui se traduisent par une faible mobilité, il retarde les phénomènes d'anélasticité et de plasticité et augmente la contrainte  $\sigma_y$ . Pour les grandes déformations, il conduit à une déformation homogène. L'anélasticité crée un désordre en augmentant la mobilité moléculaire, ce qui contribue à effacer les effets du vieillissement. Les évolutions d'un matériau vieilli et non vieilli se superposent. A l'inverse, lorsque ce vieillissement conduit à une déformation hétérogène par bandes de

cisaillement, les comportements aux grandes déformations ne se superposent plus [Vigier 1993, Verdu 1996].

Pour les pipes en HDPE et à long terme, le comportement au vieillissement doit être pris en considération au même titre que le phénomène du SCG. Les vieillissements physique ou chimique concourent à l'altération des propriétés morphologiques ; comme la cristallinité ; et moléculaires comme la réticulation ou la dégradation ; ce qui affectent par la suite les propriétés mécaniques globales des tubes [Frank 2009, Schouwenaars 2007, Choi 2009, Kriston 2008, Choi 2005].

En plus de l'histoire thermique du PE et l'évolution physicochimique avec le temps, désignée par le vieillissement, il est important de considérer l'effet de l'environnement sur la canalisation enfouie lors de la prédiction de sa durée de vie.

#### 4. Sorption et diffusion des fluides dans les polymères

La sorption est un phénomène de pénétration et de dispersion dans un polymère. C'est un terme qui englobe l'adsorption, l'absorption, la diffusion et la dispersion de l'espèce dans un volume libre. Le transport de l'espèce dépend de sa mobilité et de la mobilité des chaînes polymériques. Un liquide transporté, dans un pipe en HDPE, peut être adsorbé, puis pénétrer à travers les parois, si sa molécule présente une faible masse et un faible encombrement stérique.

En pratique, la sorption est caractérisée par la mise en contact du polymère avec le liquide étudié, dans des conditions spécifiques, puis suivre l'évolution de sa concentration, dans le polymère, en fonction du temps. Pour cela, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées, afin d'étudier le phénomène de transport dans les polymères, à citer la spectrophotométrie UV [Ferrara 2001], la chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur d'ionisation de flamme (GC/FID) [Reynier 2001], la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [Begley 2008], la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) [Safa 2002, Klein 1976] et la méthode gravimétrique [Lutzow 1999, Kulkarni 2003].

La sorption dépend de la concentration de la molécule diffusante et sa structure, de la température et de la structure macromoléculaire du polymère [Safa 2002]. Il est à noter que la quantité absorbée est directement proportionnelle à la concentration de la molécule diffusante et sa nature chimique [Mohney 1988, Safa 2002, Sadler 1990, Charara 1992, Dhoot 2001]. Une corrélation entre les valeurs du coefficient de diffusion ( $D$ ) et la masse

molaire ( $M$ ) de la molécule diffusante a été proposée par Al-Malaika et al. [Al-Malaika 1991] :

$$D = kM^{-\alpha} \quad (1-7)$$

avec :  $k$  et  $\alpha$  sont les coefficients de corrélation qui dépendent du polymère considéré.

D'autre part, la diffusion d'une molécule dans un polymère suit un processus d'activation de type Arrhenius [Chiang 2002, Kulkarni 2003, Patzlaff 2006] et  $D$  dépend de la température  $T$  selon la relation suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-8)$$

avec :  $T$  la température en *Kelvin*,  $E_a$  est l'énergie d'activation en ( $\text{Jmol}^{-1}$ ) et  $R$  est la constant des gaz parfaits égale à  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

La diffusion se produit principalement dans les régions amorphes, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long des chaînes polymériques, types browniens, provoquant la formation de sites actifs ou d'espaces entre les chaînes macromoléculaires, qui s'éloignent les unes des autres, cédant le passage aux molécules diffusantes. Takeuch et al. concluent, lors de la simulation de la diffusion dans le polyéthylène, que la cristallinité réduit considérablement la diffusion [Takeuch 1990]. D'autres auteurs [Johansson 1993, Escobal 1999, Wesselingh 2000] montrent que les polymères avec plus de zones amorphes absorbaient plus de molécules diffusantes que ceux avec un taux de cristallinité élevés. La cinétique de sorption dans un polymère cristallin dépend fortement de l'orientation des chaînes de polymères, par rapport au sens de la diffusion [Moisan 1980].

La quantité de produit absorbée par le polymère pendant un temps  $t$  ( $M_t$ ) est obtenue par l'intégration de la concentration du liquide d'immersion  $C(t, x)$ , sur le volume  $V$  de l'échantillon :

$$M_t = \int_V C(t, x) dV \quad (1-9)$$

En traçant  $M_t / M_\infty = f(\sqrt{t})$  plusieurs types de cinétique de diffusion peuvent être identifiés, avec  $M_\infty$  est la masse absorbée par l'échantillon à l'équilibre thermodynamique (Fig. 1-5).

La diffusion est souvent Fickienne (LF) [Cranck 1975, Adda 1966] ; ce modèle, dit à une phase, a été établi par analogie entre le transfert de chaleur par conduction, et le transfert de masse par diffusion, dans les matériaux. Ce modèle suppose l'homogénéité du matériau. Il est basé sur l'hypothèse que les molécules du liquide se déplacent librement, uniquement sous l'effet d'un gradient de concentration. Ce flux ( $\phi$ ) est traduit par la première équation de Fick :

$$\vec{\phi} = -D\vec{\nabla} C \quad (1-10)$$

avec :  $C$  est la concentration d'humidité contenue,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'humidité ou diffusivité.

La seconde équation de Fick est établie en considérant l'hypothèse de la conservation du transfert de la masse, dans un élément de volume :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla}(D\vec{\nabla} C) \quad (1-11)$$

Dans le cas d'une diffusivité constante, et pour un problème unidimensionnel, l'Equation (1-11) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1-12)$$

avec :  $x$  la distance par rapport à la surface,  $t$  est le temps.

Ce modèle nécessite la connaissance du coefficient de diffusion  $D$ . Celui-ci est estimé expérimentalement à partir de la courbe globale du gain en masse. Sa détermination peut constituer une difficulté, particulièrement dans le cas de matériaux anisotropes.

L'intégration conduit à :

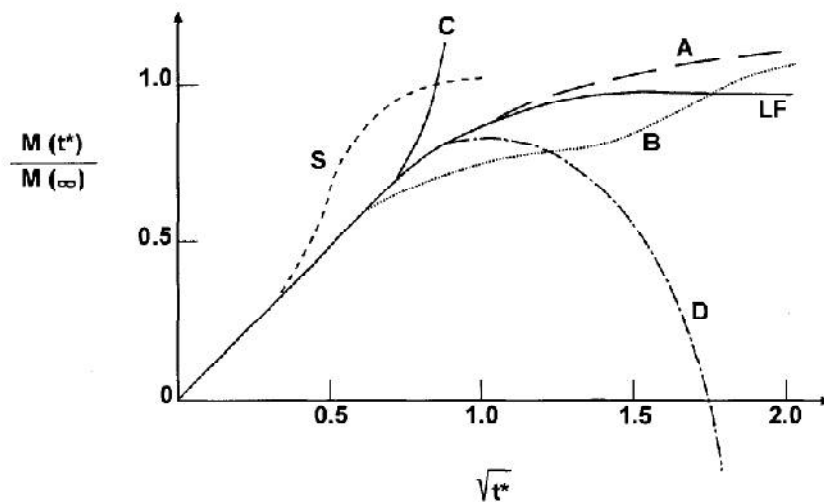
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} e^{-\frac{D(2i+1)^2\pi^2}{e^2} t} \quad (1-13)$$

avec :  $M_\infty$  et  $M_t$  masses absorbées respectivement à l'équilibre et après un temps  $t$ ,  $i$  est un nombre entier,  $e$  est l'épaisseur du matériau.

Dans la partie initiale de la courbe, pour  $M_t / M_\infty < 0,05$  la fonction  $M_t$  est linéaire avec  $\sqrt{t}$  et peut s'écrire :

$$D = \frac{\pi e^2}{16 t} \left( \frac{M_t}{M_\infty} \right)^2 \quad (1-14)$$

Expérimentalement on note toutefois qu'il existe plusieurs évolutions possibles de la variation de la masse en fonction du temps dues à la sorption et la desorption des liquides dans les polymères [Weitsman 1995]. Ces différents processus sont souvent non-Fickiennes (Fig. 1-5).



**Figure 1-5.** Courbes Schématiques des différents phénomènes de sorption ne suivant pas la loi de diffusion de Fick (A, B, C, D, S), ainsi que la courbe caractéristique de cette loi (LF). ( $t^* = Dt/L^2$ ,  $L$  est la longueur de diffusion) [Weitsman 1995, Chaix 2001].

Les courbes A, B et S représentent 3 types de sorption dépendants du temps de la réponse propre au polymère. Cependant, on peut appliquer la loi de Fick au début de l'absorption sur la majorité de ces courbes. La courbe A suit une pseudo-loi de Fick. On observe une augmentation constante de la masse sans jamais atteindre la saturation. La courbe B est caractéristique d'une absorption à 2 stades de diffusion. La courbe S peut être associée au déplacement d'un front de diffusion. Les courbes C et D correspondent à des sorptions particulières, impliquant des dommages et des dégradations irréversibles. La courbe C correspond à une rapide augmentation de l'absorption généralement accompagnée par de fortes déformations, bris de matière et formation de fissures

favorisant la pénétration. Enfin, dans le cas de la courbe D, la perte de masse est associée à des réactions chimiques irréversibles ainsi que des dégradations physiques. On explique généralement cette perte de masse par une hydrolyse du polymère provoquant la perte de fonctions et des scissions de chaînes. Ces courbes C et D s'appliquent souvent à des processus d'absorption sévères ; à hautes températures, en présence d'une contrainte élevée ou une forte concentration en solvant. L'absorption de type C s'accompagne de dégradation des propriétés mécaniques alors que celle de type D implique une perte d'intégrité du matériau.

Selon Weitsman et al., trois phénomènes peuvent expliquer les différents comportements [Weitsman 1996] :

1. Absorption continue gouvernée par une loi de diffusion type Fick jusqu'à saturation du polyéthylène.
2. Absorption destructrice, avec modification du polyéthylène par l'absorption de solution.
3. Absorption mixte ; une part de diffusion de type Fick qui précède une détérioration du polymère.

La sorption provoque une altération lente et irréversible de la structure chimique, la composition et l'état physique du polymère [Verdu 1990, Kausch 2005]. Il se manifeste par une plastification, un gonflement, un endommagement ou une hydrolyse :

- a) La plastification apparaît lorsque la molécule diffusante s'introduit dans le réseau macromoléculaire et provoque des désordres, qui affaiblissent les liaisons secondaires entre les chaînes responsables de la cohésion du matériau. Cette plastification induit des réarrangements internes, facilite la relaxation des contraintes internes et provoque une modification des propriétés mécaniques du matériau [Verdu 1990].
- b) Le gonflement qui est provoqué par la pénétration des molécules diffusantes au sein du matériau polymère, induisant des contraintes entre les zones plus ou moins enflées. Le gonflement peut également intervenir lorsque la cinétique de diffusion de la molécule crée des gradients de concentration.
- c) La diffusion sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau d'où le phénomène *ESC*. Les craquelures sont localisées dans les zones constituées de vide, et des fibrilles très orientées dans le polymère. Ces craquelures peuvent conduire à la formation de microfissures puis des fissures [Verdu 1985].
- d) L'hydrolyse peut intervenir sur des liaisons latérales comme les esters acryliques, mais le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique est celui des coupures

statistiques du squelette macromoléculaire, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement [Verdu 2000].

## 5. Fissuration sous contrainte environnementale (*ESC*)

Par définition, le phénomène de fissuration sous contrainte environnementale (*ESC*) dans les plastiques signifie la rupture à température ambiante due à l'action des contraintes externes et/ou internes en présence de substances agressives comme les alcools, les savons, les colorants, les acides ou autres.

Bien que l'*ESC* résulte de l'interaction du polymère avec certains produits chimiques, il n'est pas une réaction chimique, entre le polymère et l'environnement actif. Les agents agressifs accélèrent le processus de la formation macroscopique de la rupture fragile. Il est l'une des causes prépondérantes de l'endommagement des pipes en HDPE enfouis. L'*ESC* se produit à des niveaux de contraintes relativement faibles, qui sont normalement utilisés comme charges en service. Sous l'effet *ESC*, la propagation lente de fissures (*SCG*) peut accélérer la création de situations dangereuses, pour les pipes en HDPE soumis à des conditions environnementales défavorables (gaz ou fluides des eaux usées) [Chudnovsky 1999, Joy 2011].

Le HDPE est très bien adapté en tant que matériau pour le transport des liquides en conduites enfouis dans le sol, cependant, l'enfouissement des pipes provoque souvent des rayures, qui ont généralement peu d'influence sur leur performance et leur résistance à court terme, mais ils peuvent accélérer l'*ESC* et provoquer leur rupture à long terme. De ce fait, plusieurs facteurs influencent la formation d'une fissure et sa propagation, comme la nature de l'agent chimique et sa concentration, l'intensité de la contrainte en service, la température, le temps d'exposition et la qualité de la surface du pipe et sa rugosité. Lors l'entreposage des pipes, les normes insistent sur la réduction au minimum des risques de création d'entailles ou de points de concentration de contraintes [Tognon 1999, CPPA 2000].

Des études ont été réalisées pour établir l'effet du contact entre les tubes et le sol. Il est à noter que l'efficacité et la durée de vie d'un tube enterré dépendent, de la nature et de la qualité du sol entourant la structure, où les terrains granuleux donnent lieu à des contacts non uniformes, et augmentent les forces de frottement d'interface, qui impose la

protection des structures par des gaines en polymères adaptés [Tognon 1999, CPPA 2000, Krushelnitzky 2013].

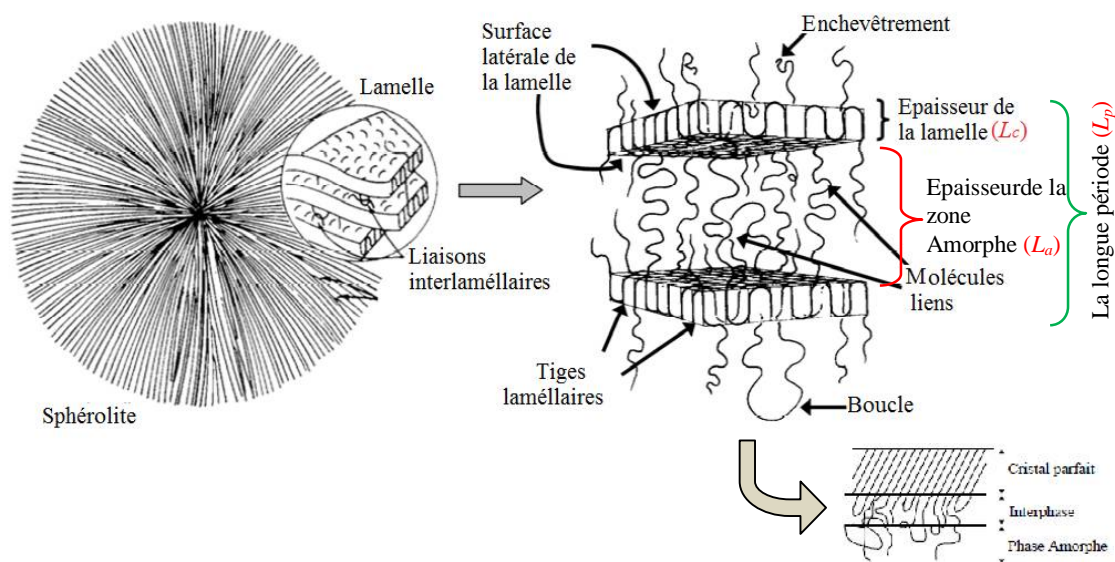
En principe, l'ESC se produit en polymères amorphes comme ABS, PC, PMMA, PS, PVC et SAN, aussi bien qu'en thermoplastiques semi-cristallins comme PE, PP, PA, PB. Les polymères amorphes montrent une vulnérabilité à ce type de rupture, parce que leur structure lâche facilite la perméabilité des liquides. Ils sont très sensibles à l'ESC aux températures avoisinantes de la  $T_g$ , où leur volume libre augmente, facilitant ainsi l'absorption du liquide dans le polymère, qui devient localement dissous et favorise soit la rupture, la fissuration ou la plastification. La formation de fissure est souvent précédée par la formation des craquelures.

L'étude de l'ESC dans le polyéthylène nécessite une connaissance sur sa microstructure, en particulier les molécules de liaison reliant la phase amorphe et la phase cristalline.

Une molécule de HDPE peut atteindre 1  $\mu\text{m}$ , constituée de succession de phases cristallines et amorphes. L'épaisseur de la phase cristalline est de 0,008 à 0,02  $\mu\text{m}$  avec une dimension latérale de plusieurs micromètres. Elle est formée de macromolécules repliées sur elles-mêmes par phénomène de reptation, l'un à côté de l'autre en forme de lamelle cristalline. La phase amorphe est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance, à savoir, l'ordre des macromolécules par rapport à leurs proches voisins. Néanmoins, il existe un ordre à courte distance, ne se rapportent qu'aux premiers voisins. L'agitation thermique entraîne l'apparition et la disparition continue de ces ordres.

A haute température, les macromolécules adoptent une conformation en pelote statistique. Si l'on refroidit le polymère, l'état structural va se figer à  $T_g$ . cette zone peut contenir trois type de segments moléculaires (Fig. 1-6), des segments traversant la zone intercrystalline vers un cristallite adjacent et s'attacher à la zone cristalline suivante, ou retourner vers la zone d'origine ou finir en bout de chaîne, ces trois configurations sont les molécules liens (*tie-molécule*), boucles (*loops*) ou enchevêtrements (*cilia*) [Peacock 2000, Brown 1995, Dominge 2010, Ehrenstein 2000, Montagne 2000, Cazenave 2005, Addiego 2006]. On peut aussi parler de molécules liens lorsque deux boucles, sortant de deux cristallites voisines, s'enchevêtrent. Tous ces éléments de liaison se différencient des enchevêtrements par leur caractère constant. En effet, sous sollicitation, ces liens physiques ne peuvent être détruits que par leur rupture, contrairement aux enchevêtrements où les chaînes ont la possibilité de glisser les unes par rapport aux autres pour se démêler. Il peut être précisé que même si les enchevêtrements peuvent être

démêlés lors de leur sollicitation, cela nécessite un temps assez conséquent, et une partie d'entre eux peuvent être considérés comme constants. Ils joueront alors le même rôle que les boucles liens. Tous ces éléments assurent le couplage mécanique entre la phase amorphe et la phase cristalline et transmettent les contraintes entre les deux phases, se sont les transmetteurs de contraintes comme suggérer par Humbert [Humbert 2009].



**Figure 1-6.** Types de molécules de liaison [Humbert 2009, Cheng 2008, Lustiger 1983].

Une troisième phase, appelée interphase faisant l'intermédiaire entre la phase cristalline et la phase amorphe a pu être mise en évidence par spectroscopie Raman [Dominge 2010, Barron 2008, Lin 2007]. Celle-ci est nanocristalline, partiellement ordonnée, et constituée de segments de chaînes en conformation trans, son épaisseur est de 50 à 300 Å. L'interphase et les transmetteurs de contraintes sont supposés avoir une grande influence sur les propriétés mécaniques du PE puisqu'ils ont la charge de transmettre les contraintes entre la phase amorphe et la phase cristalline [Humbert 2009, Strobl 1978]. Cependant, la mobilité des chaînes de l'interphase, sa densité et son rôle lors de la transmission des contraintes restent encore inconnus.

Le polyéthylène montre une rupture fragile sous contrainte s'il est exposé aux liquides agressifs où la contrainte de fissuration abaisse les forces cohésives que maintiennent les molécules de liaison dans les zones cristallines, ceci facilite leur dégagement « pull-out » et leur démêlement des lamelles. En conséquence, la rupture est initiée à une valeur de contrainte en dessous du niveau critique du matériau [Brown 1995]. La concentration de

molécules de liaison jouent un rôle décisif dans les propriétés mécaniques, et la robustesse des cristaux qui les ancrent sont considérés comme facteurs gouvernants la rupture, et influençant la résistance à l'effet *ESC* [Lustiger 1983, Brown 1995, Chen 2014].

Le processus de rupture commence avec une fragilisation du polymère, ainsi la fissuration commence à se propager, ce qui est favorisé par la contrainte. L'*ESC* est caractérisé par la présence de fissures macroscopiques et de structure fibrillaire des fissures formé avant la rupture (Fig. 1-7).

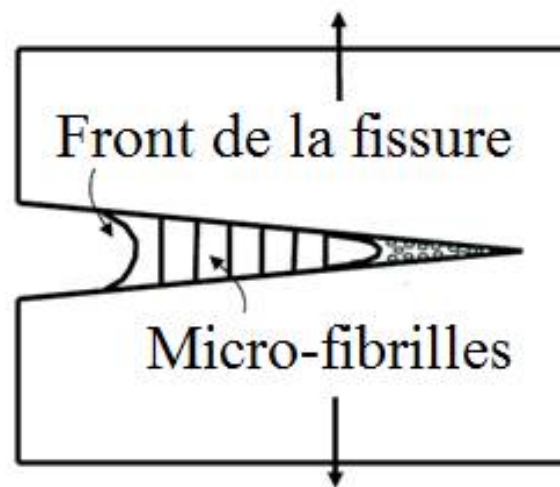


Figure 1-7. Craquelure en front de fissure [Zhang 2005].

Nie et al. trouvent que les différents taux de refroidissement à travers la paroi du pipe en PE génèrent un gradient de température, qui cause l'orientation des lamelles le long de la direction radiale du pipe, formant ainsi une faible densité de molécules de liaison en surface interne, par conséquent, la résistance de la couche intérieure au *SCG* diminue. De ce fait, la fissure dans les pipes en HDPE se propage généralement à travers la paroi depuis la couche interne dans une direction axiale [Nie 2014].

## 6. Facteur influençant l'*ESC*

L'*ESC* dépend fortement de la concentration de l'agent agressif, la température, le temps d'exposition, et le taux de contrainte interne/externe appliquée. Nous allons, dans ce qui suit, présenter deux facteurs très importants dans l'apparition du *ESC*, d'où il tient son nom ; le facteur des contraintes et le facteur des environnements agressifs.

## 6.1 Facteur de contrainte

Comme le nom le suggère, la fissuration sous contrainte nécessite l'exposition du polymère soit à une contrainte résiduelle intrinsèque et/ou une contrainte extérieurement appliquée. Si le plastique moulé est complètement exempt de toute contrainte, alors aucune fissuration ne se produira. Même si le polymère est exposé aux liquides ou aux vapeurs, qui ont un effet de gonflement ou de mouillage, il ne subira pas l'ESC à moins qu'il y ait une contrainte extérieurement appliquée.

La contrainte extérieure peut être le résultat d'assemblage, d'emballage, de stockage inexact ou d'utilisation incorrecte. Pour les pipes en HDPE, l'extrusion induit des contraintes internes à travers la paroi. Chaoui et al. ont étudié la répartition des contraintes résiduelles, dans l'épaisseur de la paroi de tube lisse, et il ont constaté que 24% de la paroi interne se composait de contraintes résiduelles de traction, tandis que l'épaisseur restante avait des contraintes résiduelles de compression [Chaoui 1987], Kaddeche et al. trouvent que les contraintes résiduelles de compression pour la couche externe sont plus importantes par rapport à celles de la couche interne [Kaddeche 2013].

## 6.2 Agents agressifs

Tous les liquides qui sont sensiblement absorbés par un polymère dans une période courte, dans des conditions simples d'immersion ont une probabilité élevée d'être des agents agressifs sévères, modérés ou moyens, pour ce polymère particulier. Telle paire de liquide/polymère peut être facilement évaluée par des tests de compatibilité chimiques simples. Ces paires devraient être évitées en service par un bon choix de conception et de polymère. La plupart des liquides avec une liaison hydrogène faible sont habituellement des agents agressifs sévères ou modérés. Ceux-ci incluent les liquides organiques en tant qu'hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures, éthers, cétones, aldéhydes, esters, les halogènes et les composés d'azote et du soufre. Les hydrocarbures et les liquides aliphatiques avec des liaisons hydrogène fortes, par exemple l'eau et alcools, sont des agents moins agressifs. Généralement les liquides sont plus agressifs aux températures près de leur point d'ébullition alors que les liquides avec un volume molaire élevé sont moins agressifs parce qu'ils ont une haute viscosité et des températures d'ébullition élevées [Wright 1996].

Les solvants typiques qui causent la fissuration des polymères amorphes enferment l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone, le toluène, l'acétone, l'éthanol et le

chloroforme. Les composants de dispositif médical en plastique souffrent souvent de l'ESC en raison de leur exposition à l'isopropanol et le lipide. En général, plus les capacités de l'environnement liquide à abaisser l'énergie de surface du polymère sont importantes, plus la limite élastique et le rétrécissement sont inférieurs et vice versa. Le potentiel de l'agent agressif à favoriser la fissuration du polymère est régi par la force de transmission, par laquelle le liquide agressif transporte la craquelure à travers la structure fibrillaire [Wright 1996].

Une fois que le liquide pénètre le bout de craquelure, il commence alors à plastifier le polymère et permet à la craquelure de se développer. Le degré d'absorption d'un solvant dans un polymère est fonction de ses paramètres de solubilité. Le paramètre de solubilité comme défini par Hansen comporte trois types de forces cohésives ; dispersif  $\delta_d$ , polaire  $\delta_p$  et liaison hydrogène  $\delta_h$ . Le volume molaire ( $V$ ) est fréquemment utilisé avec succès en tant que quatrième paramètre pour décrire les effets de la taille moléculaire [Hansen 2000, Hansen 2004]. Le Tableau 1-3 résume quelques valeurs de ces forces cohésives pour quelques liquides.

Le paramètre de solubilité est une mesure de toute l'attraction cohésive entre les molécules de liquides, si le paramètre de solubilité de polymère égale à celui du fluide, alors la diffusion de l'agent se produira et l'ESC devient possible. D'après le Tableau 1-3, la valeur  $\delta_d$  pour le HDPE est très proche de celui du chlorin et du toluène. Kambour et al. sont les premiers à présenter une contrainte critique pour la paire solvant - initiation de craquelure. Ils ont montré que l'ESC est lié au paramètre de solubilité du solvant [Kambour 1973].

**Tableau 1-3.** Exemple de dispersion, polarité et liaison d'hydrogène [Hansen 2000]

Solvant	$\delta_d$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_h$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$V$ (mL/mol)
OXYGENE (O)	14,7	0	0	22,41
EAU (H <sub>2</sub> O)	15,5	16,0	42,3	18,0
CHLORINE (C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> )	17,3	10,0	0,0	46,0
DIOXYDE DE SOUFRE (SO <sub>2</sub> )	15,8	8,4	10,0	44,0
TOLUENE (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	18,0	1,4	2,0	106,8
METHANOL (CH <sub>3</sub> OH)	15,1	12,3	22,3	40,7
DICHLOROMETHANE (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	8,9	3,1	3	64,1
PE	16,00	0,80	2,80	3,20
HDPE	18,0	0,0	2,0	2,0
PESULFIDE	17,80	3,80	2,20	4,10

Dans la partie qui suit, nous allons présenter le comportement de l'HDPE en présence de milieux agressifs ayant rapport avec le présent travail.

### 6.2.1 Cas des solvants organiques

Les solvants organiques sont des agents d'ESC sévères pour le polyéthylène. Leur sévérité peut être prédite par l'examen des paramètres de solubilité du polymère/solvant. Tonyali et al. montrent dans son travail sur l'effet ESC de divers liquides organiques sur LDPE, qu'il existe une corrélation entre la vitesse de fissuration et le paramètre de solubilité de l'environnement. Ils concluent que le mécanisme du ESC implique un phénomène de plastification contrôlée par la viscosité du polymère gonflé, par la constante de diffusion de l'environnement dans le polymère et par le taux de formation d'une interface structure fibrillaire/liquide [Tonyali 1987]. La sorption sélective de l'agent agressif dans la zone amorphe réduit localement la force de ramollissement du polymère par plastification et mène à une rupture ductile ou fragile, dépendant de la contrainte et le temps d'exposition [Wright 1996].

### 6.2.2 Cas de l'eau

Dans le cas de l'eau, qui est un environnement chimique puissant, la transmission à travers des parties du polyéthylène se produit par deux façons ; sorption et diffusion (Fig. 1-8). La sorption est l'entrée de molécules d'eau dans la résine, alors que la diffusion est la distribution par mouvement moléculaire aléatoire dans toutes les parties de la résine. Cette transmission cause le gonflement et la plastification [Richards 1980, Verdu 2000]

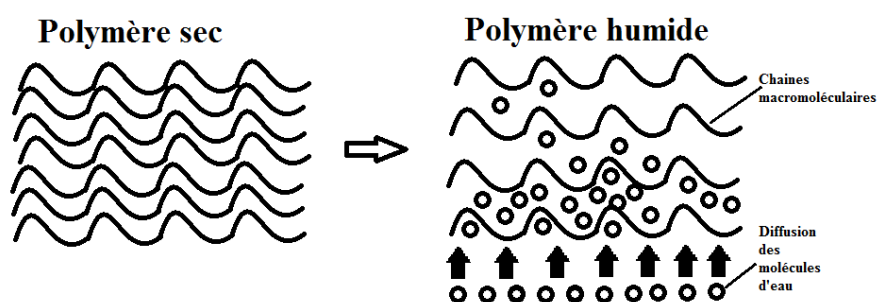


Figure 1-8. Diffusion d'eau dans un matériau polymère.

### 6.2.3 Cas de l'eau chlorée

La cinétique de transport de l'eau dans les polymères semi-cristallins a été l'objet d'une littérature détaillée, dans la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, en raison de son

intérêt technique dans des domaines tels que les emballages, revêtements ou composites pour des applications navales et aérospatiales [Gaudichet-Maurin 2005]. Le cas le plus étudié est l'eau chlorée transportée par les pipes en HDPE. Plus du transport et de la diffusion de l'eau dans la matrice polymérique, plusieurs considérations entrent en jeu. Selon le pH, plusieurs espèces existants dans l'eau chlorée, sont proposés comme agents agressifs, tels que le chlore ( $Cl_2$ ), le chlorure ( $Cl_2O$ ), l'hypochlorite ( $Cl_2O_2$ ), l'acide hypochloreux peroxide ( $ClO_2H$ ), l'acide hypochloreux ( $HOCl$ ), l'anion hypochlorite ( $ClO^-$ ), le radical hypochlorite ( $ClO^\bullet$ ), le radical hydroxyle ( $HO^\bullet$ ), le trioxygène ( $^3O_2$ ), et le mono oxygène ( $^1O_2$ ) [Mitroka 2013]. En ce qui concerne le mécanisme de dégradation, certains avancent que les oxydants responsables de la dégradation réagissent en surface et ne diffusent pas dans le polymère [Hassinen 2004, Montes 2012], d'autre argumente la dégradation par la diffusion des oxydants [Yu 2011].

Dans l'eau potable et à pH neutre, le  $HOCl$  est l'espèce qui domine, Gill et al. illustrent la formation de l'oxygène à partir de la décomposition de  $HOCl$  en  $HCl$  et  $O_2$  (Eq.1-15 et 1-16) qui va interagir avec le polymère pour le dégrader [Gill 1999].

Pour Whelton et al. [Whelton 2009], les radicaux  $HO^\bullet$  et  $ClO^\bullet$  et l'oxygène sont les initiateurs de la dégradation du PE, ils sont très réactifs et non sélectifs, pouvant extraire l'hydrogène du polymère et produisant un radical avec au centre, un carbone qui réagit avec le  $^3O_2$  pour former l'hydroperoxyde, ce dernier en se décomposant donne le carbonyle, initiant ainsi l'auto oxydation [Mitroka 2013, Devilliers 2011].



#### 6.2.4 Cas de l'acide sulfurique

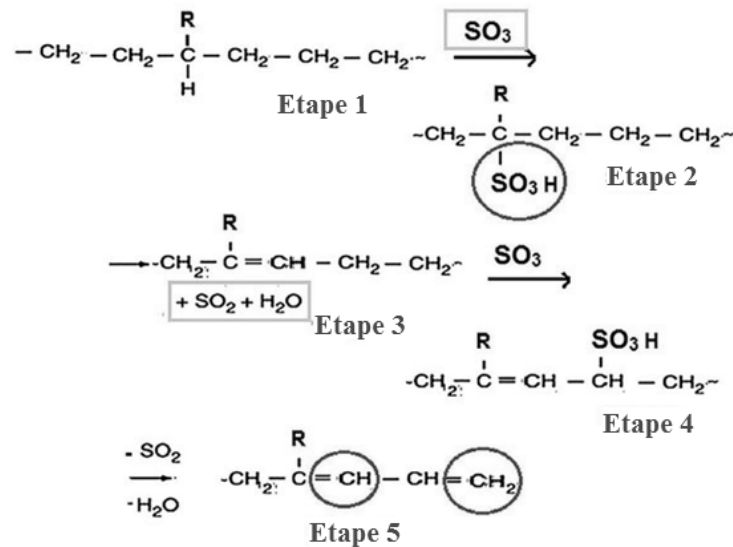
L'étude de l'interaction de l'acide sulfurique avec le HDPE faisait l'objet de plusieurs études, allant de la modification du polymère par sulfinisation pour l'amélioration de ces propriétés de surface comme l'hydrophobicité, l'adhésion, la biocompatibilité et la biodégradabilité, jusqu'à étudier sa résistance en service ou aussi étudier son effet comme résidu de polymérisation [Mouallif 2011, Morteza Nia 2012, Mouallif 2013, Lasfar 2014, Lasfar 2015]. La présence de l'acide sulfurique en contact avec le polyéthylène peut être de plusieurs origines, soit par contamination du sol et des eaux souterraines soit suite à une activité bactérienne, qui transforme le sulfure d'hydrogène

généralisé ( $H_2S$ ), dans certaines structures d'égout, en acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) [Lasfar 2015].

Dans l'eau, l'acide sulfurique libère les ions de Trioxyde de soufre ( $SO_3$ ) (Eq. 1-17), en contact avec le polyéthylène et ils forment des doubles liaisons, avec dégagement de dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) et de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), comme l'affirme Gordon et al. [Gordon 1985].



Kaneko et al. Suggèrent que le  $SO_3$  présent dans l'oléum, (acide sulfurique fumant,  $H_2SO_4 + SO_3$ ) réagit avec les doubles liaisons, ce qui entraîne la production de sultones (ester sulfonique,  $R-S(=O)_2-O-R'$ , cyclique), d'acide sulfonique ( $HSO_2OH$ ) et d'autres groupes sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) [Kaneko 2004]. Le schéma proposé est basé sur les résultats du FTIR et des analyses élémentaires des échantillons (Fig. 1-9). Le schéma réactionnel montre que  $SO_2-OH$  devient une partie de la chaîne latérale du polyéthylène après sa substitution électrophile à un atome de carbone.



**Figure 1-9.** Mécanisme réactionnel de l'acide sulfurique avec le polyéthylène, introduisant des groupes sulfoniques et des doubles liaisons  $C=C$  [Kazimi 2015].

Kazimi et al. trouvent que le traitement avec l'acide sulfurique réduit essentiellement  $\chi_c$ . Dans le cas du LDPE,  $\chi_c$  est réduite de 44 % initialement, à 35 %, 32 % 25 % et 27 % pour les concentrations molaires de  $H_2SO_4$ , 2,5 M, 5,0 M, 10,0 M et 15,0 M, respectivement [Kazimi 2015].

## 7. La résistance à la fissuration sous contrainte environnementale (ESCR)

Pour le développement et l'application d'un polymère dans un domaine quelconque, il est évident de vérifier sa résistance contre une éventuelle attaque d'un milieu corrosif. La méthode la plus fiable pour évaluer sa résistance consiste à examiner ses performances, dans les conditions d'utilisation finale. Ces expériences prennent beaucoup de temps, et sont parfois techniquement impossibles à réaliser. Alternativement, la résistance à la fissuration sous contrainte environnementale (ESCR) peut être déterminée par certains types de procédures et d'essais standards, dont les résultats peuvent être liés à la contrainte et à la déformation dans les conditions d'utilisation. Plusieurs essais sont réalisés à l'aide de boules ou de clavètes de surdimensionnement progressif. Ces essais reposent sur le calcul d'une limite à la rupture, qui est la plus petite contrainte provoquant la rupture pour une température et un temps donnés. Celle-ci peut être mesurée par la méthode de la boule (*Stress cracking - pin or ball method*), de la contrainte constante (*Stress cracking - constant tensile stress*), ou le téléphone de Bell (*Stress cracking - Bell telephone test*), Le [Tableau 1-4](#) énumère quelques-uns des nombreux tests développés pour évaluer l'ESCR [Kausch 2005, wright 1996, Hough 1996].

La norme ASTM D 1693 décrit l'essai ESCR pour les polyoléfines en présence d'agents mouillants, des huiles ou des détergents (Tab. 1-4). Des éprouvettes en forme de parallélépipèdes contenant un défaut contrôlé sous forme d'entaille, sont pliées et exposées à un agent tensioactif. Un suivi de l'ouverture de l'entaille et du nombre d'éprouvettes présentant une fissuration est enregistré [ASTM D 1693, Kausch 2005].

**Tableau 1-4.** Tests utilisés pour évaluer l'ESCR [ASTM D 1693, Kausch 2005]

ASTM D 1693	Méthodes
ISO 4600	ESC-BALL/PIN
ISO 6252	ESC-constant-tensile stress
ISO 4599	ESC-bent-strip

Tout repose sur l'apparition de la fissure et sa propagation lente SCG. Puisque le SCG est un processus trop lent, l'évaluation de tel propriété nécessite l'utilisation d'un liquide pour lubrifier les chaînes polymériques, dans la zone amorphe, et faciliter leur démêlement, aussi l'augmentation de la température pour faciliter la mobilité et le cisaillement des zones cristallines. C'est le principe de l'essai ESCR, décrit

antérieurement et qui consiste, en pratique, à mesurer la résistance à la fissuration sous contrainte environnementale d'éprouvettes entaillées soumises à une contrainte constante, immergées dans un bain à température réglable, contenant un agent non-ionique (généralement l'Igepal : nonylphényléther glycol,  $C_{19}H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_8-CH_2CH_2OH$ ) [ASTM D 1693]. Le délai entre le contact avec le liquide et l'application de la contrainte doit être minimal, pour éviter la plastification, qui augmente la valeur du couple contrainte/déformation pour laquelle la fissuration est initiée (l'exemple de l'éthanol en contact avec le polystyrène induit une fissuration à 3 % de déformation en temps minimale de 1 min. au lieu de 0,5 % si le temps est de 1 j.) [Wright 1996, Hough 1996].

L'*ESCR* est un bon indicateur de la performance du polyéthylène appliqué dans la tuyauterie. Le test décrit par la ASTM D 1693 consomme du temps et donne, selon certains auteurs des résultats peu précis à cause du nombre important des variables à contrôler [Kurelec 2005, Cheng 2013]. L'utilisation d'un liquide pour l'accélération du *SCG* facilite la croissance de microfissures, en plastifiant la phase amorphe, et en favorisant la rupture par interaction avec la région cristalline des fibrilles au bout de la fissure. Le liquide agit comme un lubrifiant pour le glissement des chaînes, de ce fait, la contrainte à la rupture est sous-estimée [Brown 1995, Cheng 2013]. Un autre paramètre utilisé pour l'accélération du *SCG* est la température élevée, ce qui améliore la mobilité des chaînes suivant un processus de relaxation type  $\alpha$  [Kramer 1983]. Si à la température choisie, le niveau de contrainte est trop proche de la limite d'élasticité du matériau, le comportement ductile prédomine et les résultats obtenus ne sont pas une mesure de rupture fragile. Ainsi, la rupture est atteinte en temps court pour une prévision à long terme [Fleissner 1992].

### 7.1 Corrélation de l'*ESCR*, du *NDR* et de $\langle G \rangle$

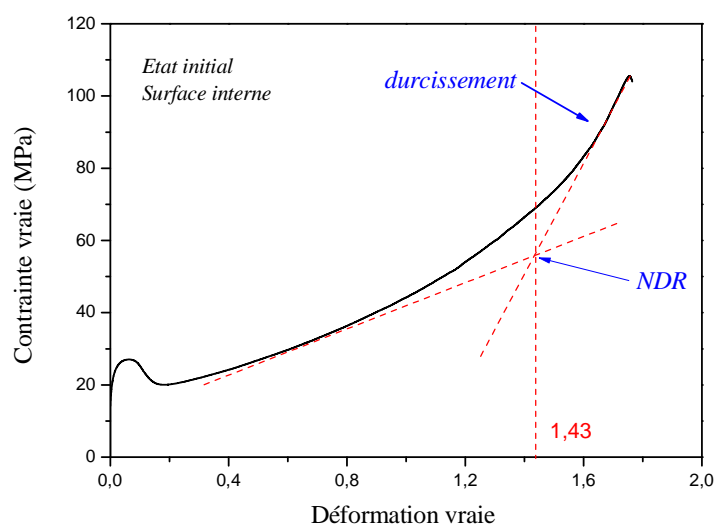
Une propriété mécanique intéressante du polyéthylène en traction uniaxiale est le taux de déformation naturelle *NDR* (*Natural Draw Ratio*). Lors d'un essai de traction, une fois la contrainte d'écoulement atteinte, une striction se forme et se propage, pendant cette phase, la localisation de l'écoulement plastique s'opère graduellement jusqu'à une déformation locale, qui est le *NDR* [Séguéla 2007]. Une fois que le taux de déformation naturel est atteint dans la région où la striction a été initiée, la déformation plastique est stoppée dans cette région, tandis que la striction se propage dans toute la longueur de l'éprouvette à contrainte constante. A la fin de ce processus, tout l'échantillon est

déformé plastiquement à un taux uniforme de déformation égale à  $NDR$ . Ce taux peut être déterminé directement sur la courbe contrainte vraie - déformation vraie par l'intersection des deux tangentes aux parties de la courbe mentionnées ci-dessus (Fig.1-10).

Lorsque la striction a fini de se propager, le matériau peut alors se durcir et la contrainte augmente fortement. Durant cette phase de durcissement, la contrainte vraie peut être exprimée avec la relation suivante [Haward 1993]:

$$\sigma_{vraie} = \sigma_y + G \left( NDR^2 - \frac{1}{NDR} \right) \quad (1-18)$$

avec :  $\left( NDR^2 - \frac{1}{NDR} \right)$  est un terme qui provient de la théorie de l'élasticité caoutchoutique,  $\sigma_y$  représente la contrainte d'écoulement,  $G$  est le module de durcissement du réseau moléculaire, il est corrélé à la densité de molécules liens et d'enchevêtrements.



**Figure 1-10.**  $\langle G \rangle$  et  $NDR$  pour la surface interne d'un HDPE pipe [Ghabeche 2019b].

Selon Kurelec et al. [Kurelec 2005], il est plus simple d'évaluer l' $ESCR$ , qui représente une performance à long terme, à partir de comportement réel en traction uniaxiale. Le paramètre qu'il avait corrélé avec l' $ESCR$  été la résistance à la traction dans le domaine du durcissement, qui est le module de durcissement  $\langle G \rangle$  tiré de la tangente de la partie du durcissement de la courbe de traction (Fig. 1-10). Ce test simple était reproduit par Cheng [Cheng 2008] et avait donné une bonne corrélation pour des résines ayant un domaine de durcissement, lors de l'essai de traction uniaxiale.

## 8. Conclusion

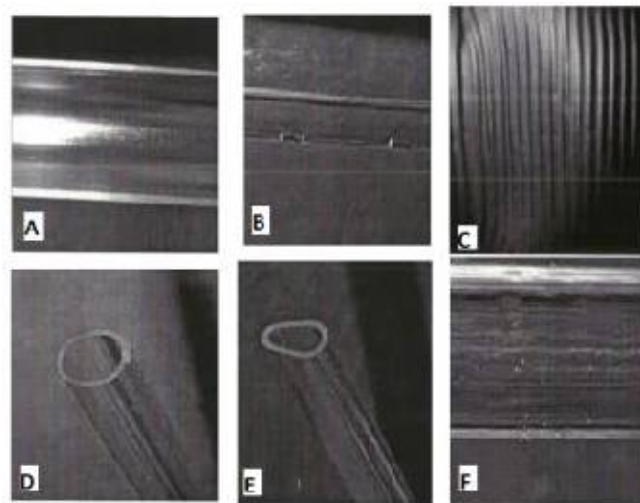
Nous avons présenté un aperçu sur les types de vieillissements rencontrés, en service, pour un tube en HDPE, et comment leur combinaison accélérerait sa dégradation. Ensuite nous avons présenté une des causes majeures dans la rupture des pipes ; l'*ESC*, son mécanisme et les paramètres influençant son apparition. Il est à noter, que la prédiction de l'*ESC* pour une paire polymère/liquide, nécessite le passage par des tests de compatibilité, et ceci pour un nombre assez important de liquides chimiques et de types de polymères existants. Généralement on peut dire que les polymères amorphes sont plus sensibles à l'*ESC* que les semicristallins ; l'existence de zones cristallines joue le rôle de barrières contre la pénétration des liquides et la propagation de fissures. Pour les liquides qui provoquent l'*ESC*, la liaison hydrogène distingue les liquides sévères des liquides modérés et moyennement agressifs, ainsi que la masse molaire et la viscosité du liquide qui augmente son agressivité, la température à laquelle il agit augmente son effet surtout si elle est proche de sa température d'ébullition ou proche de la transition vitreuse du polymère. L'*ESC*, peut être évalué par plusieurs tests développés à partir d'essais mécaniques fondamentaux comme la torsion (*single cantilever* et *three point bending* pour matériaux rigides, *Bell telephone test* pour matériaux ductiles), la traction (*tensile creep rupture*, *tensile creep* et *monotonic creep*), ou par des mesures de dureté. L'*ESCR* nous renseigne sur la performance du PE utilisé dans la tuyauterie. Néanmoins, c'est un test onéreux en temps et en préparation de spécimens de ce fait, il y'a eu une tendance récemment de corréler l'*ESCR* et d'autres propriétés mécaniques facilement déduites de courbes de traction uniaxiale, réalisée à température ambiante, comme le taux de déformation naturelle (*NDR*) et le module de durcissement ( $\langle G \rangle$ ).

# **Chapitre 2**

**Matériau & Méthodes Expérimentales**

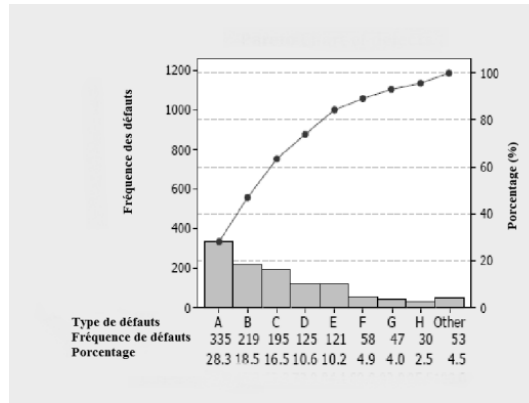
## 1. Introduction

Un défaut dans un produit est toute forme de déviation de ces caractéristiques par rapport à l'ensemble des spécifications d'un processus industriel. Il peut être causé par une seule source ou par l'accumulation de plusieurs facteurs, qui survient à n'importe quelle étape du procédé, de l'entreposage, l'installation ou en service. Les défauts qui surviennent le plus souvent, lors de l'extrusion sont dus à trois causes principales : la conception de moules, le choix des matériaux et le procédé. Dans de nombreux cas, les ruptures se produisent au cours du procédé provoquant quelques défauts observés dans les extrudats comme : gauchissement, marque de l'évier, contraintes résiduelles, poche d'air, ligne de soudure, retassures, faible brillance, brillance irrégulière de surface, surface marqué, surface rugueuse, extrudats flambés, variation d'épaisseur, épaisseur irrégulière de la paroi, variation de diamètre, problème de centrage, comme indiqué sur la [Figure 2-1](#). Dans les produits d'extrusion, les défauts dus au procédé sont causés par la mauvaise compréhension de la méthode de traitement, l'utilisation de machines inadéquates, manque de personnel qualifié, la panne de l'extrudeuse et des environnements de travail inappropriés [Narasimha 2013].



**Figure 2-1.** Défauts observés: A) Surface rugueuse, B) Marques, C) Gonflement, D) Variation Dimensionnelle, E) ovalisation, F) retassures [Narasimha, 2013].

Narasimha et al. ont analysé et enregistré tous types de défauts survenant lors de l'extrusion pendant six mois. L'analyse détaillée des défauts d'extrusion majeurs pour un produit spécifique est présentée sur la [Figure 2-2](#).



**Figure 2-2.** Diagramme de Pareto pour la répartition des défauts fréquemment produits lors de l'extrusion des pipes: A) Épaisseur irrégulière de la paroi, B) problème de centrage, C) variation de diamètre, D) marques de l'évier, E) Ratures, F) discontinuité, G) courbature et H) Mauvaise finition de surface.

Dans notre travail expérimental, le choix des spécimens en polyéthylène se fait sur des tronçons de pipes sans aucun défauts définis précédemment, pour éviter toute confusion entre effet des environnements agressifs sur la résine polyéthylène et combinaison avec des défauts de structure ou de surface.

## 2. Préparation des spécimens

Le polyéthylène utilisé dans cette étude est le HDPE 100 fabriqué et offert par Chiali sous forme de tubes pour transport d'eau potable. C'est le *Basell Hostalen CRP 100 black Polyethylene High Density*. Son rapport dimensionnel standardisé (SDR) et sa contrainte minimale requise (MRS) sont respectivement 113 mm et 11. Ces caractéristiques sont représentées sur le [Tableau 2-1](#).

### 2.1 Usinage des enveloppes

Pour préparer des éprouvettes depuis les deux premiers millimètres interne et externe de la paroi du pipe, nous avons eu recours à l'usinage. Le terme usinage est généralement utilisé pour décrire l'action de l'enlèvement d'une partie de matière d'une pièce quelconque, c'est un processus industriel très important qui peut être appliqué à des matériaux métalliques ou non métalliques type polymères, bois, céramiques, composites ou autres.

Des enveloppes sont obtenues depuis la surface externe et interne, d'épaisseur 2 à 4 mm, par usinage dans un tour *TOS Trencinla (Type SN 40)* du centre d'usinage de l'université 45 mai - Guelma, Algérie, en utilisant un mandrin en bois ajusté ([Fig. 2-3a](#)) et un boîtier métallique dans lequel le tuyau est soigneusement inséré pour obtenir la

coquille externe (Fig. 2-3b), basé sur une procédure développée dans une étude antérieure [Alimi 2012]. L'outil de chariotage est un couteau droit en carbure et l'outil de tronçonnage est un outil de gauge en carbure aussi. La vitesse de rotation est de 355 tr/min, l'avance est de 0,56 mm/tr et la profondeur est de 1 mm. Pour minimiser l'effort de coupe, la rugosité du coupeau et préserver la nature du matériau, ces paramètres ont été largement étudiés par Kaddeche et al. [Kaddeche 2012], Belhadi et al. [Belhadi 2016] et Hamlaoui et al. [Hamlaoui 2017].

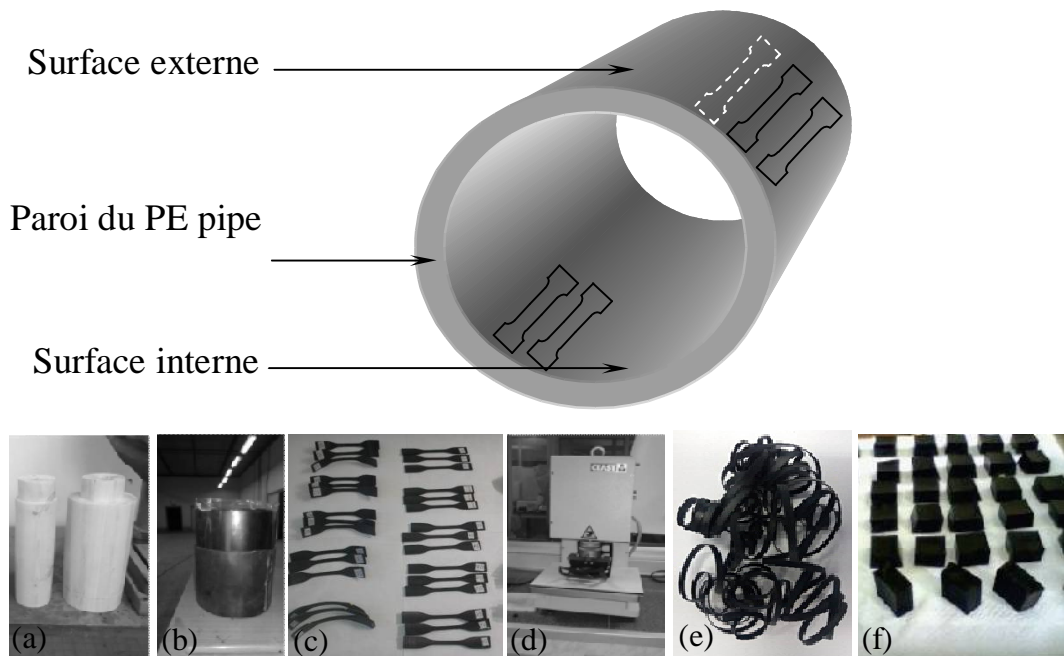
**Tableau 2-1.** Propriétés du matériau (selon le fabricant)

Propriété	Méthode	Valeur	Unité
<b>Physique</b>			
Densité	ISO 1183	0,959	g/cm <sup>3</sup>
Indice de fluidité ( <i>MFI</i> )	ISO 1133		
(190°C/21,6kg)		6,4	g/10 min
(190°C/5,0kg)		0,23	g/10 min
<b>Mécanique</b>			
Module d'élasticité ( <i>E</i> ) (23 °C, $v = 1$ mm/min, Sécante)	ISO 527-1, -2	900	MPa
Contrainte au seuil d'écoulement ( $\sigma_y$ ) (23 °C, $v = 50$ mm/min)	ISO 527-1, -2	23	MPa
Déformation au seuil d'écoulement ( $\varepsilon_y$ ) (23 °C, $v = 50$ mm/min)	ISO 527-1, -2	9	%
Module de fluage en traction 1h	ISO 899-1	850 [2,0]	MPa
Note : [Contrainte du test en MPa]			
Module de fluage en traction 1000h	ISO 899-1	360 [2,0]	MPa
Note : [Contrainte du test en MPa]			
Elongation maximale TD	EN 638		
		$\geq 350$	%
		$\geq 350$	%
Classification MRS	ISO/TR 9080	10	MPa
FNCT (4,0 MPa, 2% Arkopal N 100, 80°C)	ISO 16770	$\geq 1000$	h
Module de fluage en flexion	DIN 19537-2		
(Méthode 4, 1 min-valeur)		1100	MPa
(Méthode 4 point, 24 h-valeur)		560	MPa
(Méthode 4 point, 2000 h-valeur)		330	MPa
<b>Choc</b>			
Résistance au choc Charpy entaillé	ISO 179		
(23 °C)		26	kJ/m <sup>2</sup>
(-30 °C)		13	kJ/m <sup>2</sup>
<b>Dureté</b>			
Dureté Shore (Shore D (3 sec))	ISO 868	63	
<b>Propriétés Thermiques</b>			
Température de ramollissement Vicat (VST/B/50 K/h (50 N))	ISO 306	74	°C
Temps d'induction à l'oxydation thermique ( <i>OIT</i> ) (210°C)	EN 728	30	min
<b>Autres informations</b>			
Noir du carbone	ISO 6964	2,25	%
Seuil de l'odeur	EN 1622/EN 1240	< 2	

Même paramètres ont été utilisés pour l'usinage de filaments non standards, depuis toute la paroi du pipe, d'épaisseur  $a = (0,53 \pm 0,3)$  mm, et de largeur  $b = (3,24 \pm 0,02)$  mm.

## 2.2 Découpage des éprouvettes

Les éprouvettes de traction standards (Fig. 2-3c) sont découpées de chaque surface du pipe selon les recommandations des normes ISO 527 et ASTM D 638 avec une presse hydraulique (Fig. 2-3d) du laboratoire PEHD (Unité *Polymed*, Complexe *CP2K Sonatrach* – Skikda, Algérie). Chaque filament est découpé en éprouvettes de longueur  $L_0 = 115$  mm (Fig. 2-3e).

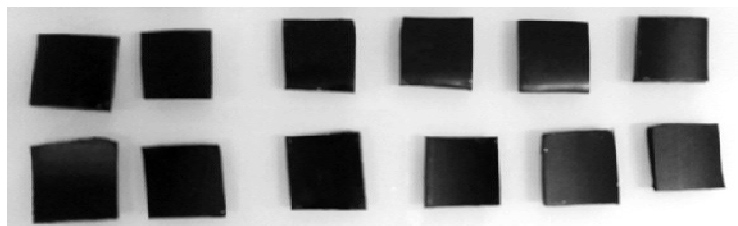


**Figure 2-3.** a) Mandrin en bois pour l'obtention de l'enveloppe interne du pipe, b) Tube en acier pour l'obtention de l'enveloppe externe, c) Eprouvettes pour essai de traction ASTM D 638 Type IV, d) Presse à couper pour empreinte altère, e) Filaments pour essai de traction, f) Eprouvettes pour mesures de rugosité et dureté.

Les éprouvettes pour le test *ESC* sont découpées depuis des anneaux usinés soigneusement dans un tour avec une vitesse lente, de chaque anneau nous obtenons 5 échantillons ; de 20 mm de hauteur et 20 mm de largeur (Fig. 2-3f), chaque condition d'essai doit contenir au moins 5 échantillons valides. Pendant les mesures, toute valeur déviante doit être répétée et peut être négligée en cas de défaut de surface détecté. Les échantillons utilisés comme référence (état initial) sont conservés dans des boîtes hermétiques en plastique.

### 2.3 Essais de sorption

Une campagne d'essais de sorption a été planifiée pour différentes périodes. Des échantillons, avec différentes dimensions (Tab. 2-3), sont pris des deux couches superficielles, externe et interne, du pipe en HDPE (Fig. 2-4), immergés dans les milieux cités antérieurement : *DW*, *HCl* (1%, 10% et 20%), *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* (1%, 10% et 20%), et *TM*, pesés à des intervalles de temps réguliers, selon une procédure citée dans plusieurs travaux [Ahart 2016, Aminabhavi 1999, Ghabeche 2019a, Voulzatis 2007], cette procédure est soigneusement planifiée afin de perturber le moins possible, le processus de sorption.



**Figure 2-4.** Specimens pour tests de sorption.

Cette procédure consiste à retirer l'échantillon de l'environnement testé en l'essuyant doucement avec une lingette en papier, de sorte que tout le liquide pénétrant est retiré de sa surface, la pesée des échantillons est effectuée à l'aide d'une balance électronique de type *ABS 220-4S de KERN & SOHN GmbH*, avec une limite de 220 g et une précision de 0,1 mg, de l'unité de recherche *URMA/CRTI – Annabe, Algérie*, ensuite le replonger dans le pénétrant à nouveau, en fermant le récipient d'immersion. Le temps nécessaire à l'ensemble de la procédure était compris entre 10 - 30 s. un tel interval de temps ne perturbe pas le processus de sorption. Deux échantillons de chaque couche sont testés.

## 3. Techniques de caractérisation

### 3.1 Traction uniaxiale

Les propriétés mécaniques dérivées d'un essai de traction peuvent nous renseigner sur les performances du matériau étudié. L'évolution du comportement mécanique pour les deux surfaces du HDPE pipe, en fonction des milieux d'immersion, est évaluée par un essai de traction uniaxiale qui consiste à placer une éprouvette du matériau à tester, entre deux mors de la machine de traction puis à appliquer une contrainte jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Cet essai permet de mesurer le degré de résistance à la rupture pour des éprouvettes immergées dans des liquides agressifs pendant 7 et 1290 jours.

**Tableau 2-3.** Dimensions et masses initiales des échantillons

Milieu	Interne	Externe
<b>DW</b>	I1: $(23,36 \times 23,19 \times 1,83) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,8600 \text{ g}$	E1: $(19,83 \times 20,02 \times 2,59) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,8160 \text{ g}$
	I2: $(21,09 \times 21,23 \times 1,8) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,6901 \text{ g}$	E2: $(20,84 \times 20,11 \times 3,05) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,9969 \text{ g}$
<b>HCl 1%</b>	I1: $(11,94 \times 11,84 \times 2,22) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,2386 \text{ g}$	E1: $(9,92 \times 12,88 \times 3,77) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,4366 \text{ g}$
	I2: $(10,65 \times 12,33 \times 2,20) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,2385 \text{ g}$	E2: $(12,72 \times 12,00 \times 3,88) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,5145 \text{ g}$
<b>HCl 10%</b>	I1: $(11,70 \times 9,98 \times 2,15) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,2264 \text{ g}$	E1: $(11,24 \times 11,92 \times 4,03) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,4743 \text{ g}$
	I2: $(10,32 \times 11,09 \times 2,12) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,2137 \text{ g}$	E2: $(11,51 \times 11,22 \times 2,93) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,3217 \text{ g}$
<b>HCl 20%</b>	I1: $(14,83 \times 10,94 \times 2,09) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,2824 \text{ g}$	E1: $(12,20 \times 12,63 \times 2,47) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,3207 \text{ g}$
	I2: $(11,83 \times 15,70 \times 2,06) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,3042 \text{ g}$	E2: $(11,45 \times 10,98 \times 2,59) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,2714 \text{ g}$
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%</b>	I1: $(16,94 \times 11,44 \times 1,84) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,2815 \text{ g}$	E1: $(8,75 \times 18,15 \times 2,43) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,2898 \text{ g}$
	I2: $(9,89 \times 16,28 \times 1,95) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,2575 \text{ g}$	E2: $(9,93 \times 18,24 \times 2,76) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,3882$
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%</b>	I1: $(11,53 \times 22,52 \times 1,99) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,4382 \text{ g}$	E1: $(23,04 \times 11,50 \times 2,13) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,4671 \text{ g}$
	I2: $(11,59 \times 21,07 \times 2,02) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,3929 \text{ g}$	E2: $(10,84 \times 23,11 \times 2,17) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,4632 \text{ g}$
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%</b>	I1: $(12,38 \times 22,88 \times 2,02) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,4817 \text{ g}$	E1: $(11,48 \times 22,58 \times 3,17) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,6646 \text{ g}$
	I2: $(10,01 \times 21,71 \times 2,02) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,3797 \text{ g}$	E2: $(11,33 \times 21,77 \times 3,18) \text{ mm}^3$ $m_0 = 0,6464 \text{ g}$
<b>TM</b>	I1: $(29,58 \times 26,11 \times 2,10) \text{ mm}^3$ $m_0 = 1,6869 \text{ g}$	E1: $(24,84 \times 28,32 \times 2,80) \text{ mm}^3$ $m_0 = 1,5581 \text{ g}$
	I2: $(30,25 \times 30,11 \times 2,30) \text{ mm}^3$ $m_0 = 2,0310 \text{ g}$	E2: $(25,55 \times 33,19 \times 1,85) \text{ mm}^3$ $m_0 = 1,8151 \text{ g}$
<b>DCM</b>	Indisponible	

Les essais ont été effectués sur deux machines de traction, avec et sans extensomètre. La première est de type *Zwicki 1120 (Ulm, Allemagne)* du *LR3MI*, conçue particulièrement pour la caractérisation des polymères, munie d'une cellule de charge de 5 kN. les données sont traitées en temps réel par le logiciel *test Xpert® (Technosid-Zwick, Annaba, Algérie)* par l'intermédiaire d'une interface *RS232*. La vitesse d'étirage est de 50 mm/min, selon les recommandations de la norme ASTM D 638 [Kias 2005,

Rehab 2009, Alimi 2012, Alimi 2013, Kaddeche 2014]. La deuxième machine de traction est de type *MTS model 43* de l'*URMA/CRTI*, munie d'une cellule de force de 5 kN qui convient aux plastiques, pilotée par *MTS TestSuite™ (TWS)*. Les essais sont effectués à température ambiante avec une vitesse de 50 mm/min (avec une précision sur la vitesse et sur la position  $\pm 0,5\%$ ).

Les valeurs de l'allongement vrai, données par le *test Xpert®*, sont calculées selon l'équation 2-1 :

$$\varepsilon_{vrai} = \ln [(\Delta L + L_0) / L_0] \quad (2-1)$$

La contrainte vraie est donnée par l'équation 2-2 :

$$\sigma_{vraie} = (F / A) \times [(\Delta L_{corr} + L_0) / L_0] \quad (2-2)$$

avec :  $\varepsilon_{vrai}$  : Allongement vrai ;  $\Delta L$ : Déformation de l'éprouvette en [mm] ;  $L_0$ : Longueur initiale en [mm] ;  $\sigma_{vraie}$ : Contrainte vraie ;  $A$ : Section éprouvette en [mm<sup>2</sup>] ;  $F$ : Force sur éprouvette en [N] ;  $\Delta L_{corr}$ : Déformation corrigée-x de l'éprouvette en [mm].

Lors de la correction de la déformation  $x$  ( $\Delta L_{corr}$ ), le point d'intersection de la droite du module de *Young* avec l'axe  $X$  est défini comme nouveau point zéro (Fig. 2-5).

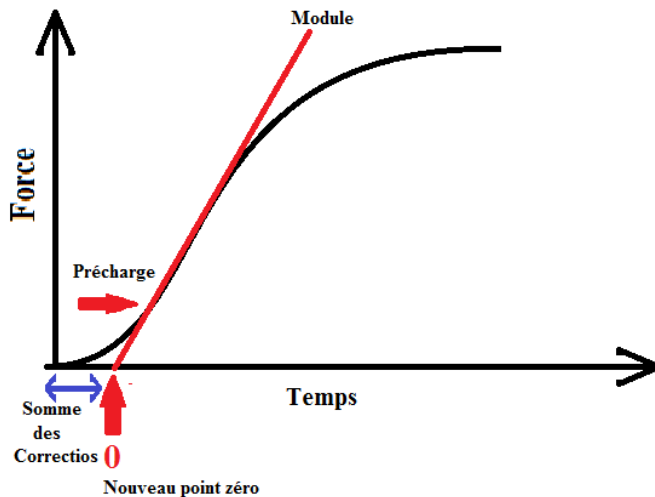
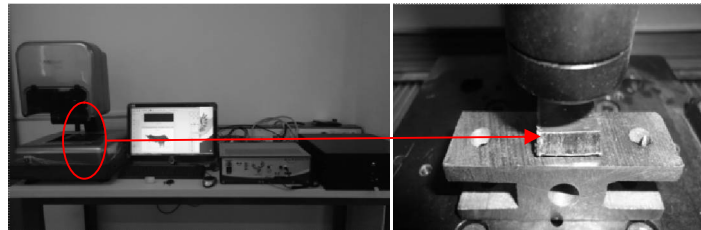


Figure 2-5. Schéma démonstratif de la correction.

### 3.2 Microtopographie des surfaces

Les essais de topographie ont été effectués au laboratoire de construction mécanique *LCM* du Département Génie mécanique de l'université 45 mai - Guelma, Algérie.

Pour affiner l'étude de la topographie des surfaces interne et externe du pipe, nous avons utilisé un profilomètre 3D *Altisurf 500* de *ALTIMET* (Fig. 2-6). L'acquisition des données et le calcul des paramètres standards de rugosité sont développés par le logiciel *Altimap*, selon les normes actuelles. La tête de mesure est une lumière blanche *Altiprobe* de haute résolution avec une plage de mesure de 0 à 350  $\mu\text{m}$ , une distance de travail de 12 mm et une résolution de 11 nm. La zone de mesure est un spot de lumière de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre à la surface de mesure. Le dispositif permet de balayer une surface de l'échantillon et extraire le profil de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , avec un *cutoff* de 0,8 mm.



**Figure 2-6.** Profilomètre 3D *Altisurf 500* d'*ALTIMET* à gauche, sonde optique à droite.

### 3.3 Mesure de la rugosité

Les mesures de rugosité sont effectuées pour évaluer l'effet de l'*ESC* sur la surface du pipe. Il y'a plus de 1000 paramètres différents pour la caractérisation d'une surface finie, mais seulement quelques-uns sont couramment rencontrés. Les paramètres les plus utilisés sont :

1. L'écart arithmétique moyen du profil,  $R_a$ , *AA* (*Arithmetic Average*) ou *CLA* (*Center Line Average*) : Moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts du profil par rapport à la ligne de référence arithmétique à l'intérieur de la longueur de base (Eq. 2-3a).
2. L'écart quadratique moyen du profil,  $R_q$  ou *RMS* (*Root Mean Square*) : Valeur moyenne quadratique des écarts du profil par rapport à la ligne de référence des moindres carrés à l'intérieur de la longueur de base (Eq. 2-3b).
3. Pour étudier les saillies et les creux présentant les valeurs maximales, le critère  $R_z$  a été choisi pour sa représentation des limites. La somme définit une hauteur de rugosité  $R_{zi}$  comme étant la somme de la plus grande hauteur et du plus profond des creux. Par conséquent, le critère de hauteur moyenne de profil  $R_z$  est défini par la norme DIN 4768, 1990 (Eq. 2-3c).

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y| dx \quad (a)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} y^2(x) dx} \quad (b) \quad (2-3)$$

$$R_z = \frac{1}{n} (R_{z1} + R_{z2} + \dots + R_{zn}) \quad (c)$$

avec :  $l_m$  la longueur de base,  $y$  l'écart par rapport à la référence,  $n$  le nombre de longueurs de base.

Ces valeurs sont automatiquement mesurées (Eq. 2-4) avec un rugosimètre *Surftest 201 Mitutoyo (SJ-201M)* muni d'un palpeur en diamant. Le diamètre de sa pointe est de  $5 \mu\text{m}$ , se déplace linéairement sur une longueur d'analyse de  $4 \text{ mm}$  avec une largeur de  $0,8 \text{ mm}$ . Il possède une plage de mesure maximale de  $350 \mu\text{m}$  ( $-200 \mu\text{m}$  à  $+150 \mu\text{m}$ ) et permet de présenter une texture de surface en utilisant différents paramètres de rugosité.

$$\begin{aligned} R_a &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Y_i| \\ R_q &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i^2} \\ R_z &= \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 Y_{pi} + \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 Y_{vi} \end{aligned} \quad (2-4)$$

avec :  $N$  est le nombre d'événements (saillies ou creux),  $Y_i$  est l'écart par rapport à une ligne moyenne,  $Y_{pi}$  est la hauteur de la saillie la plus haute,  $Y_{vi}$  est la profondeur du creux le plus bas.

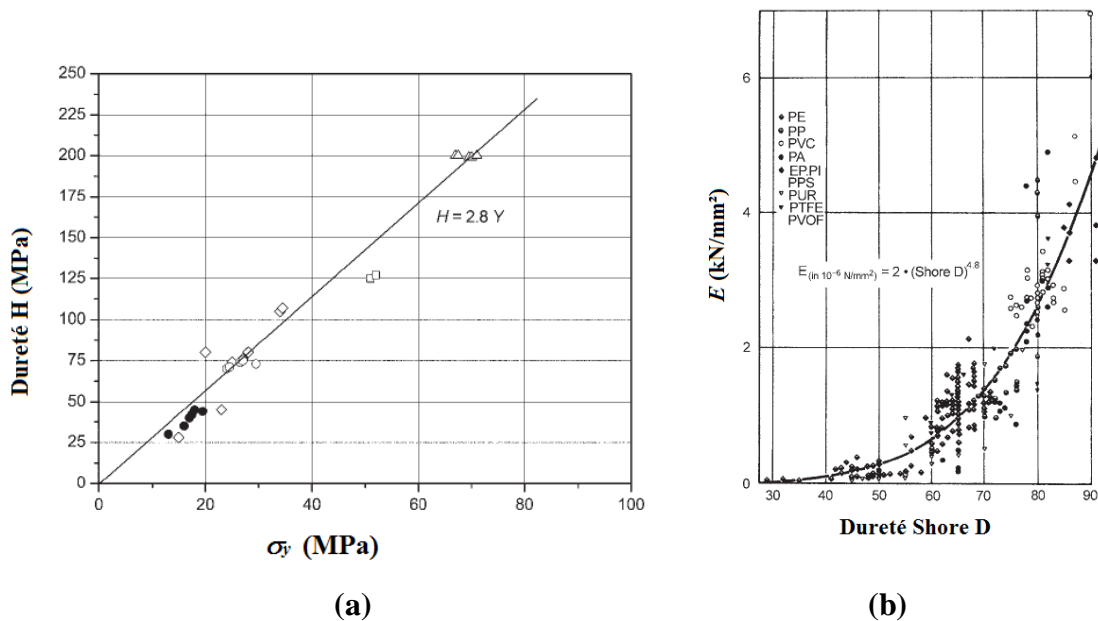
Les mesures de rugosité sont soigneusement prises des deux surfaces de chaque échantillon séché. Chaque valeur est la moyenne de 6 mesures faites en balayant la surface, l'incertitude estimée est approximativement  $0,01 \mu\text{m}$ .

### 3.4 Mesure de la dureté Shore D

La dureté est généralement utilisée pour mesurer un module dérivé de la résistance d'un matériau à une indentation [Baltá-Calleja 2000]. Le mode de la déformation sous un indenteur est un mélange de tension, cisaillement et une compression de ce fait la dureté

n'est pas une propriété fondamentale mais elle dépend de la géométrie de l'indenteur et du degré ainsi que du temps d'indentation. Cheng et al. ont trouvé que le rapport dureté/module d'élasticité est d'un intérêt important pour la tribologie et la mécanique de la rupture. Ce rapport multiplié par un facteur géométrique représente l'indice de plasticité qui décrit les propriétés de déformation d'une surface rugueuse en contact avec une surface lisse. Lorsque l'indice de plasticité est très inférieur à 1, la déformation des aspérités est entièrement élastique. Quand c'est supérieur à 1, la déformation est principalement plastique [Cheng 1998].

L'essai de dureté est attractif à cause de sa simplicité apparente et sa disponibilité en plusieurs méthodes conçues pour la plupart des matériaux. Bien qu'il soit utilisé dans la caractérisation des caoutchoucs et très couramment des métaux, il a été employé moins souvent pour les plastiques, probablement par crainte de ne pas avoir la même signification. Cependant, il a été vérifié qu'elle est en relation avec  $\sigma_y$  et  $E$  pour différents types de polymères (Fig. 2-7).

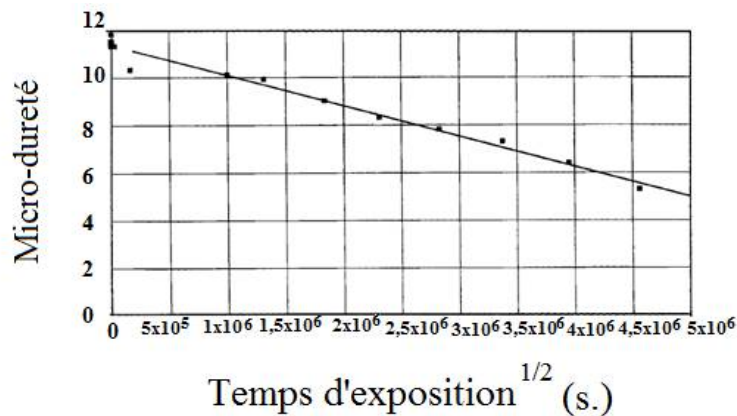


**Figure 2-7.** Relation entre la dureté Shore D et : (a)  $\sigma_y$  pour PE et PET ( $\circ$ ), PE refroidit lentement ( $\bullet$ ), PE trempé à  $-84^\circ\text{C}$  ( $\diamond$ ), PE trempé ( $\square$ ), PET transparent ( $\Delta$ ), PET cristallisé [Baltá-Calleja 2000, Weiler 1984, Studman 1977] (b) le module d'élasticité  $E$  [Herrmann 2011, Weiler 1984].

Des mesures de micro dureté ont été réalisées par Martinez-Salazar et al. [Martinez-Salazar 1985] afin de vérifier les changements dus aux influences environnementales en reliant la dureté à la structure et la morphologie du matériau (Fig. 2-8). Baltá-Calleja et

al. ont réussi à établir une relation entre la dureté et la cristallinité à partir de mesures de micro dureté [Baltá-Calleja 1981].

Les critères de dureté utilisés pour les polymères sont la dureté Shore A et D, facile à mesurer avec des stylets de petite taille, tenus dans la main, et des indenteurs avec une géométrie donnée. Serrés contre la surface du matériau à mesurer, la quantité de pénétration ou du rebond de l'indenteur en forme de bille en diamant naturel, est convertie directement en degrés de dureté, facile à lire sur un écran digital [BS EN ISO 868 1988, DIN 50156, Leeb 1978, Leeb 1986].



**Figure 2-8.** Réduction de la micro dureté de l'ABS avec le temps d'exposition à un environnement agressif [Wright 1996].

Pour les polymères doux, nous utilisons la Shore A (Fig. 2-8a), dans cette méthode l'indentaire consiste à un cône tronqué d'angle inclus de  $35^\circ$  et de diamètre au plat de 0,79 mm, qui opère sous l'action d'une force de ressort, donnée par l'Equation 2-5

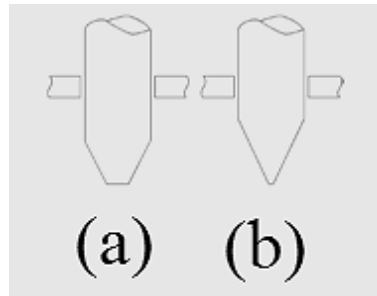
$$F = 550 + 75 H_a \quad (2-5)$$

avec:  $F$  est la force appliquée,  $H_a$  est la dureté en [mN].

La Shore D est très souhaitée pour les polymères durs, l'indenteur est plus pointu d'angle inclus  $30^\circ$ , légèrement arrondi de rayon 0,1 mm (Fig. 2-9b), la force de rebond est donnée par l'Equation 2-6

$$F = 445 H_d \quad (2-6)$$

Les spécimens doivent avoir une épaisseur de 6 mm et les mesures doivent être faites à 12 mm des bords.

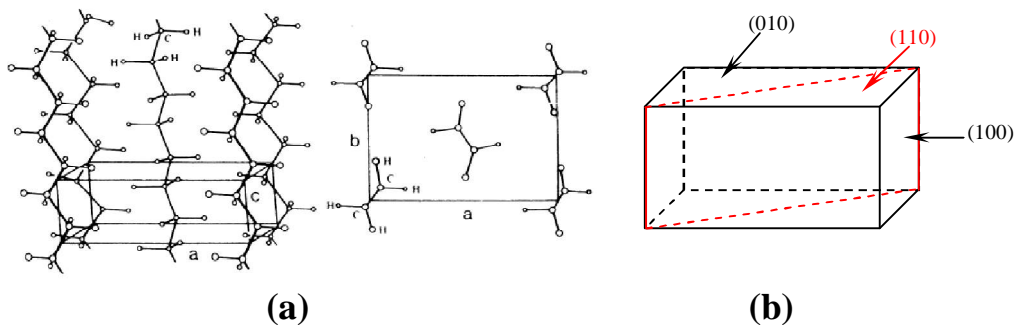


**Figure 2-9.** Indenteurs Shore [Brown 2002]

Les mesures de la dureté Shore D (noté  $HS$ ) ont été effectuées en utilisant un duromètre *Mitutoyo Hardmatic (HH-401)* pour les deux surfaces de chaque spécimen.

### 3.5 Diffraction des Rayon X

Les polymères semi-cristallins comme le polyéthylène peuvent être décrits comme une succession de plans cristallins et amorphes de densité différente. La structure cristalline du polyéthylène est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons faibles de *Van Der Waals*. A l'état non déformé, la phase cristalline du PE présente une maille orthorhombique (Fig. 2-10a), dont les paramètres déterminés par Bunn [Bunn 1939, Douminge 2010] sont :  $a = 0,740$  nm,  $b = 0,493$  nm et  $c = 0,253$  nm ; l'axe  $C$  correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires. Les plans qui diffractent dans la gamme  $2\theta$  de  $15^\circ$  à  $30^\circ$  sont : (110) à  $21,6^\circ$  et (200) à  $24^\circ$ . Leur position respective dans la maille est présentée sur la Figure 2-10b.



**Figure 2-9.** Maille cristalline du polyéthylène.

Sous sollicitation, le PE subit différents mécanismes de déformation que les diffractogrammes permettent d'étudier. Lors de la déformation viscoélastique, on a observé une orientation de la phase amorphe, une rotation de certaines lamelles qui tendent à orienter l'axe des chaînes dans la direction de la traction et la déformation de la

maille orthorhombique [Humbert 2009]. Les deux premières observations sont quantifiables en analysant l'intensité des pics cristallins et de la bosse amorphe, tandis que la troisième observation peut être étudiée en suivant la position des pics.

La technique de diffraction des rayons X permet non seulement de déterminer la maille cristalline mais également les distances interréticulaires des différents plans de diffraction qui sont obtenues à partir de la loi de Bragg [Tireau 2011, Douminge 2010, Sarathi 2004] :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2-7)$$

avec :  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallins en [nm],  $n$  est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction,  $\theta$  est la demi-angle de déviation en [°],  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident en [nm].

Cette technique permet aussi de caractériser une longueur caractéristique de répétition de la microstructure  $L_p$ , cette longueur est définie par la relation suivante :

$$L_p = l_c + l_a \quad (2-8)$$

avec :  $l_c$  l'épaisseur des lamelles cristallines en [nm],  $l_a$  l'espace interlamellaire en [nm].

$L_p$  est calculée par la relation de Scherrer [Le Clerc 2006]

$$\langle L_p \rangle = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-9)$$

avec :  $K$  est la constante de Scherrer = 0,9 ;  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic considéré (le plus intense dans notre cas) en [rad].

Les microdéformations résiduelles  $\langle \varepsilon \rangle$  sont données par la relation de Williamson-Hall (Eq. 2-10)

$$\langle \varepsilon \rangle = \beta / 4 \tan \theta \quad (2-10)$$

L'évolution des structures cristallines des échantillons est suivie en utilisant un diffractomètre *X'pert Pro PANalytical* du département de physique de l'université Mohamed Boudiaf -M'sila, Algérie, fonctionnant à 40 keV et 30 mA avec la radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 0,154056$  nm), de  $2\theta$  dans une plage de 5° à 60°, un pas de 0,02° et un intervalle de temps de 2s. Le traitement des diffractogrammes a été réalisé à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (la fiche  $\beta$   $C_2H_4$ , 11-834 ASTM), faisant

correspondre les distances interréticulaires «  $d$  », aux angles  $2\theta$  enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes dans le matériau, Le taux de cristallinité ( $X_c$ ) est déterminé par l'application de l'Equation 2-11:

$$X_c = \frac{\int_0^{\infty} I_{cr}}{\int_0^{\infty} I_{am} + \int_0^{\infty} I_{cr}} \quad (2-11)$$

avec :  $I_{cr}$  est la surface du pic cristallin,  $I_{am}$  est la surface de la bosse amorphe, Ces surfaces sont déterminées à partir de la délimitation de la phase amorphe et de la phase cristalline (Fig. 2-11).

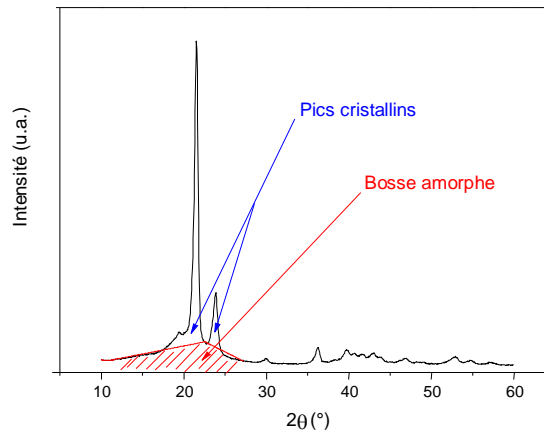


Figure 2-11. Déconvolution du diffractogramme de PE orthorhombique.

### 3.6 Mesure densimétriques

Nous avons utilisé un appareil de mesure de densité *SARTORIUS* du laboratoire d'assurance qualité du *SARL PLASTI - ANABIB* - Annaba, Algérie, selon la norme *EN 1183*, à température  $15,5^{\circ}\text{C}$ , le liquide utilisé est l'eau distillée. Les mesures de densité nous permettent de calculer la cristallinité de toute la paroi et non de chaque surface, selon l'Equation 2-12:

$$X_c = \frac{1/D + 1/D_{am}}{1/D_{cr} + 1/D_{am}} \quad (2-12)$$

avec:  $D_{am}$ ,  $D_{cr}$  sont les densités des structures amorphe et cristalline respectivement,  $1/D_{am}= 1,17233294$ ,  $1/D_{cr}= 0,99601594$  pour le polyéthylène [Kong 2002].

### 3.7 Calorimétrie différentielle à balayage (*Differential scanning calorimetry : DSC*)

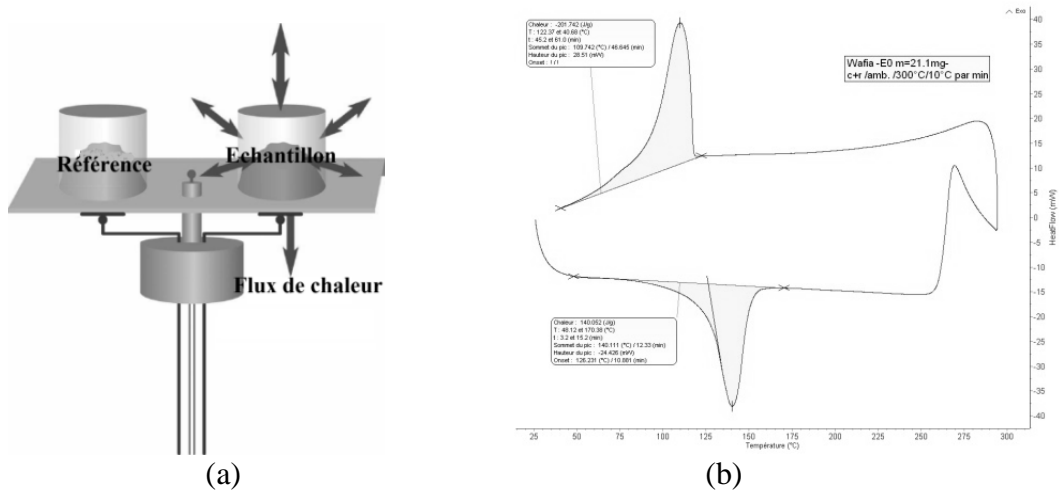
La dégradation des polymères se traduit par des modifications de l'organisation structurale des chaînes macromoléculaires, qui peut être amorphe ou cristalline. La *DSC* est une technique qui permet de déterminer les proportions de phases cristallines et amorphes contenues dans un échantillon. Le flux thermique (puissance thermique) est mesuré en fonction du temps ou de la température, pendant le chauffage ou le refroidissement de l'échantillon, sous atmosphère contrôlée. En pratique, on mesure la différence de flux thermique entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence, vide ou non (Fig. 2-12) [Tireau 2011, Pons 2012]. Le flux thermique entre le bloc thermostatique (four) et chaque creuset est équivalent pour la référence à :

$$(dq / dt)_r = C_r dT / dt \quad (2-13)$$

Et pour l'échantillon à :

$$(dq / dt)_s = C_s dT / dt + (dh / dt) \quad (2-14)$$

avec:  $C_r$ ,  $C_s$  sont la capacité calorifique de la référence et de l'échantillon (avec le creuset),  $dh/dt$  est la puissance thermique absorbée ou relâchée par l'échantillon pendant la réaction ( $dh/dt > 0$  endothermique et  $dh/dt < 0$  exothermique).



**Figure 2-12.** Technique DSC : (a) Schéma d'un plateau *DSC* [Le Parlouër 2012], (b) thermogramme typique du HDPE.

L'endothermique représente généralement la fusion, la dénaturation, la gélatinisation, la déshydratation, la transition vitreuse ou la pyrolyse, l'exothermique représente la cristallisation, la gélification, l'oxydation, la polymérisation, la fermentation ou la

décomposition. La [Figure 2-12b](#) représente un thermo gramme typique du polyéthylène de haute densité, nous pouvons remarquer la réversibilité de la transformation qui est caractérisée par une température de fusion  $T_{f_{onset}}$  et une température de cristallisation  $T_{c_{onset}}$ .

Pour notre étude, les mesures, pour les essais de 1290 jours d'immersion, ont été effectuées sur un calorimètre de type *A 200 PC/E NETZSCH* du laboratoire de contrôle-qualité *ALPHA PIPE d'ARCELOR MITTAL STEEL* –Annaba, Algérie, préalablement étalonné à l'indium. Les enthalpies ont été déterminées à l'aide du logiciel *NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis* ([Fig. 2-12b](#)). Pour les essais de la durée d'immersion 7 jours, nous avons utilisé *Mettler TA 3000* du laboratoire d'élaboration et analyse des matériaux *LEAM* du département de physique de l'université d'Annaba, Algérie.

Des masses de 7 - 12 g de polyéthylène prises des deux surfaces du pipe ont été encapsulées dans des creusets en aluminium avant d'être chauffées de 20°C à 400°C avec une vitesse de montée de 10°C/min. Le taux de cristallinité pour les surfaces, interne et externe, a été calculé de la manière suivante [[Kong 2002](#)]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_0}} 100 \quad (2-15)$$

avec:  $\chi_c$  est le taux de cristallinité (%),  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion du polyéthylène en [J/g],  $\Delta H_{f_0}$  est l'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100% cristallin d'après la littérature sa valeur est de 293 J/g [[Kong 2003](#)].

La mesure de l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) a été prise entre deux températures:  $T_{f_{onset}}$  et  $T_{f_{offset}}$ , ces bornes n'étant pas toujours facile à identifier, nous avons utilisé la ligne de base après fusion pour définir le pic de fusion.

La taille des cristallites  $L_c$  est donnée par l'[Equation 2-16](#), tirée de l'expression de *Gibs-Thomson* [[Hubert 2012](#)].

$$L_c = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_{f_0}(T_m^0 - T_m)} \quad (2-16)$$

avec:  $\sigma_e$  est l'énergie libre de surface des lamelles cristallins égale à  $9 \cdot 10^{-6}$  J/cm<sup>3</sup>,  $T_m^0$  est la température de fusion d'un polyéthylène parfaitement cristallin égale à 144,85 °C [[Nie 2014](#)].

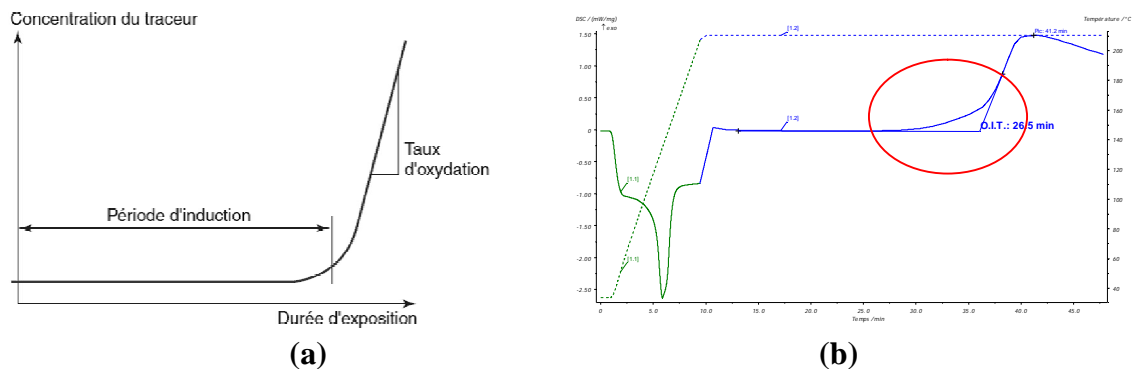
### 3.7.1 Temps d'induction à l'oxydation (OIT)

La durabilité des pipes dans le sol peut être gouverné par des phénomènes d'ESC, les dégradations peuvent aussi être le résultat de l'oxydation superficielle, dans ce cas, le retrait de la couche oxydée génère un gradient de contraintes de traction et pourrait engendrer une fissuration spontanée [Choi 2005]. La réaction d'oxydation suit généralement un mode d'évolution en deux étapes, schématisée sur la Figure 2-13a:

- Une première phase dite «période d'induction», où les propriétés du polymère évoluent peu, cette évolution est inférieure au seuil de détection des appareils de mesure;
- Une seconde phase de début d'oxydation, caractérisée par un «taux d'oxydation en régime permanent».

Le temps d'oxydation thermique (*Oxidation Induction Time* : *OIT*) correspond alors au temps nécessaire à la disparition de l'ensemble des fonctions stabilisantes (antioxydants : *AO*).

Dans notre travail, des échantillons de  $(15 \pm 2)$  mg, sont prises des deux surface du pipe, interne et externe ont été analysés en traçant une tangente à la partie raide de l'exotherme (Fig. 2-13b) en utilisant *200 PC NETZSCH differential scanning calorimeter (DSC)*, du laboratoire de contrôle/qualité du TUBOGAZ – Annaba, Algérie, pour déterminer l'*OIT* selon la norme EN 728 AFNOR, à une température  $200^{\circ}\text{C}$  avec un flux d'oxygène de  $50 \text{ mL min}^{-1} \pm 10\%$ .



**Figure 2-13.** Détermination de l'*OIT* : (a) Réaction d'oxydation : processus en deux étapes [Bartolomeo 2003] et (b) Approche expérimentale.

## 4. Conclusion

La performance d'un tube en HDPE est très lié à certaines propriétés macro et microscopiques. Il est important de connaître l'état de surface, qui est la première en

contact avec l'environnement, en termes de rugosité, de dureté, de propriétés mécaniques et structurales.

Nous avons présenté dans ce chapitre, le protocole de nos essais *ESC* ainsi les techniques utilisés pour la caractérisation structurale et mécanique de nos échantillons. Aussi nous avons donné un bref aperçu sur les propriétés physicochimiques et mécaniques, mesurées ou calculées qui nous permettront d'atteindre notre objectif.

La semi-cristallinité est importante pour le polyéthylène, parce qu'elle lui confère rigidité et résilience, l'arrangement de la zone cristalline, la zone inter-cristalline et la zone amorphe, leurs proportions et le degré de leurs connectivités sont déterminants pour les propriétés du PE. Pour mieux étudier le polyéthylène, il est important de savoir les proportions relatives des phases. En pratique la cristallinité  $\chi_c$  est fréquemment utilisé pour caractériser la semi-cristallinité. La quantification des phases peut être réalisée par mesure de densité, *DRX* ou encore par *DSC*, cette dernière présente un inconvénient à cause de l'élargissement de la base de l'endotherme qui sur-estime les mesures de  $\chi_c$ .

# **Chapitre 3**

**Hétérogénéités A Travers La Paroi D'un Tube En HDPE 100**

## 1. Introduction

Les pipes en HDPE sont préparées par extrusion, ce qui induit d'importantes variations dans la structure moléculaire et la morphologie du produit final [Guo 2010, Ghabeche 2015, Ghabeche 2019a, Trifonova 1997, Terselius 1997, Nie 2014]. La contrainte circonférentielle exercée par le mandrin, ou la filière d'extrusion peut modifier la cristallisation, ainsi que l'orientation des macromolécules, ce qui entraîne la formation d'une structure trans-cristalline, par le contact matière-filière, avec des cristallites de grande taille, obligeant les chaînes macromoléculaires à s'orienter dans le sens circonférentiel. Guo et al. trouvent que cette particularité du procédé d'extrusion augmente la résistance aux forces de traction circonférentielles exercé sur la paroi du tube, ce qui fait de l'extrusion une méthode efficace et économique [Guo 2010]. Néanmoins, lors de l'analyse du pipe en HDPE, par microscopie à force atomique, Trifonova et al. concluent que le refroidissement par contact direct, avec des bains d'eau froide entraîne des changements graduels de la structure des sphérolites, à travers la paroi, accompagnés d'une petite orientation des chaînes polymériques [Trifonova 1997]. Lors de l'étude des différents taux de refroidissement des pipes, les gradients thermiques font croître les sphérolites de l'extérieur vers l'intérieur, créant une orientation à travers la paroi, et réduisant ainsi la résistance au SCG [Terselius 1997, Nie 2014]. La partie importante des contraintes résiduelles se situe dans la direction circonférentielle car elle est en relation directe avec le SCG. Les distributions mesurées expérimentalement ont généralement une forme exponentielle avec la contrainte de compression présente en surface externe [Chaoui 1987, Poduska 2014, Poduska 2016]. Ces contraintes sont à considérer dans la prédiction de la durée de vie du tube [Nie 2014, Poduska 2016, Long 1998].

Dans ce chapitre, nous allons examiner ces hétérogénéités des propriétés mécaniques, morphologiques et structurales, existantes entre les deux couches superficielles, de la paroi d'un tube en HDPE 100 fabriqué par Chiali.

## 2. Propriétés mécaniques

L'essai de traction uniaxiale nous permet de déterminer de nombreuses grandeurs mécaniques normalisées, comme  $\sigma_y$ ,  $\sigma_f$ ,  $\varepsilon_f$  et  $E$  qui représentent des caractéristiques très importantes lors de l'homologation d'un produit industriel, et qui sont toutes nécessaires dans les calculs de structure. Pour minimiser l'effet de la striction lors de l'étirage en

traction uniaxiale, et par la suite prendre en compte l'effet de la triaxialité de la force appliquée, nous avons eu recours au suivi de la section en temps réel par le biais d'un extensomètre sensoriel.

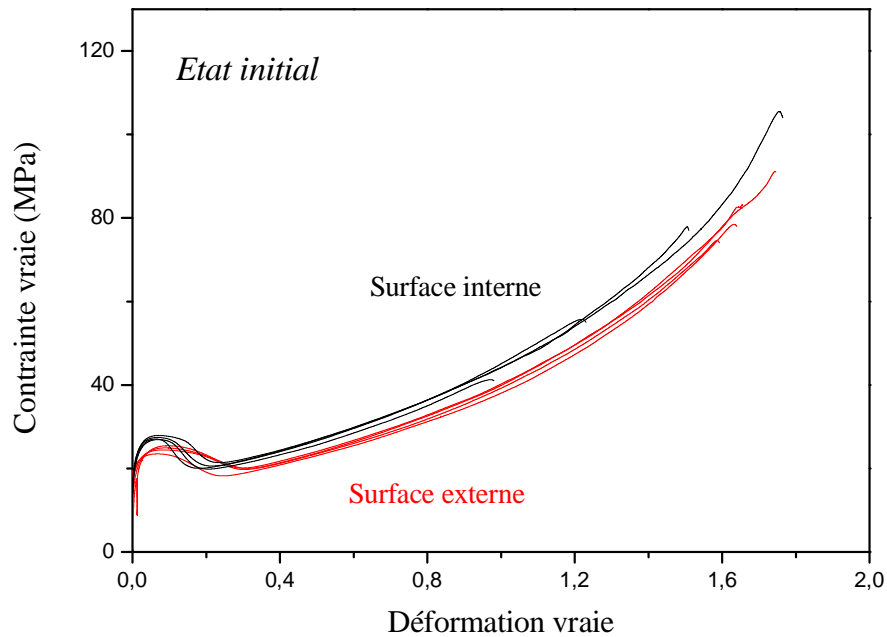
Le comportement mécanique réel contrainte vraie - déformation vraie pour les deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE est présenté sur la [Figure 3-2](#). La forme globale des courbes est typique d'un polymère semi-cristallin ; elles commencent par un domaine élastique régis par la loi de *Hook*, suivi par un crochet de traction caractérisé par une contrainte maximale à l'écoulement plastique ou le *yielding*  $\sigma_y$ , ensuite un domaine plastique qui finit par un durcissement structural.

Pour la surface interne, dans un domaine de déformations prises entre 0 - 0,006 ; nous observons la présence d'un domaine élastique étroit suivit par un domaine anélastique jusqu'à 0,05 de déformation. C'est le domaine de la déformation homogène avant le crochet de traction, qui est associé au seuil d'écoulement plastique et à l'apparition de la striction. Pour les déformations entre 0,05 - 1,48, nous observons un plateau d'écoulement où la striction se propage le long de l'éprouvette en transportant le *NDR*. De 1,48 à 1,75 ; c'est le durcissement qui apparaît lorsque la striction s'est propagée le long de l'éprouvette, la déformation redevient homogène et la morphologie devient fibrillaire. La rupture se produit aux alentours de 1,75. Il faut noter que pour la déformation à la rupture de la surface interne, les courbes sont dispersées. Ceci peut être attribué au procédé d'usinage, ou bien à une cristallisation hétérogène des sphérolites, ou encore à la rugosité de la surface, qui atteint dans certaines zones, une valeur dépassant les 5  $\mu\text{m}$  ([Annexe 1](#)).

Pour la surface externe, un léger décalage des déformations : domaine élastique de 0 - 0,01, début d'écoulement à 0,07, le plateau d'écoulement de 0,07 - 1,5 et enfin une rupture à 1,74. Nous remarquons une légère différence dans le crochet de traction qui est plus étalé en surface externe, ça traduit sa nature amorphe représentant moins de résistance en traction, comparée avec la surface interne.

La surface interne présente les meilleures propriétés mécaniques ([Tab. 3-1](#)), ces résultats sont confirmés dans d'autres études [[Schouwenaars 2007](#), [Rehab 2009](#), [Alimi 2012](#), [Ghabeche 2015](#), [Ghabeche 2019a](#)].

L'écart dans la morphologie du HDPE entre les deux couches superficielles, interne et externe, entraîne une différence dans le comportement mécanique, ce qui est représenté dans le [Tableau 3-1](#). Les données réelles de cette étude, ont été converties en valeurs nominales, pour pouvoir les comparées avec les précédentes études.



**Figure 3-1.** Comportement mécanique réel en traction uniaxiale pour des éprouvettes standards ASTM D 638 Type IV, prises des deux couches interne et externe, d'un tube en HDPE 100 [Ghabeche 2019a].

Dans l'étude de Shouwenaars et al. les valeurs de  $\sigma_y$  et  $E$  de la couche interne dépassent celles de la couche externe de 12,6 % et 18,7 % respectivement, [Schouwenaars 2007]. Cependant, pour notre cas, cet écart est de 10,4 % pour  $\sigma_y$ , et atteint 49,5 % pour  $E$ , cette observation a été faite par Alimi et al. qui trouve que l'écart était de 21 % pour  $\sigma_y$  et de 41 % pour  $E$  [Alimi 2012]. Dans une autre étude, exploitant des filaments usinés à partir de tubes en PEHD, il a été démontré qu'il existe une évolution des propriétés mécaniques à travers la paroi [Rehab 2009], et l'écart entre les deux couches interne et externe, pour ces deux propriétés mécaniques est de 4 %. Cette variation dans l'écart est due aux plusieurs facteurs, comme la méthode de préparation des spécimens, le déroulement de l'essai ou encore la composition du PE 100 utilisé, qui reste propre à l'entreprise commercialisant les tubes.

### 3. Propriétés Morphologiques

Les observations par microscopie électronique à balayage des deux surfaces, internes et externes, du pipe en HDPE montrent qu'elles n'ont pas la même morphologie (Fig. 3-2). Trifonova et al. trouvent que la morphologie dominante, lors du refroidissement est

les sphérolites. Elles sont petites et asymétriques, devenant progressivement rondes à nucléation aléatoire, en allant de la surface interne vers la surface externe de la paroi [Trifonova 1997]. Terselius et al. montrent que la peau de la paroi d'un tube en HDPE est divisée en 3 parties : (i) une structure non sphérolitique de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur observée pour la surface externe ; (ii) suivie d'une structure sphérolitique imparfaite d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et enfin (iii) la configuration sphérolitique normale du matériau en cœur de la paroi, au-delà de 130  $\mu\text{m}$ . Cette dernière structure est essentiellement observée dans la couche interne, car elle est lentement refroidie pendant l'extrusion [Terselius 1997]. Un grossissement plus élevé a permis d'identifier des éléments structuraux à petite échelle de l'ordre de  $\sim 2 \mu\text{m}$  en surface interne (Fig. 3-3), qui sont éventuellement liés à la structure sphérolitique du matériau. Nous remarquons que la surface interne est moins rugueuse que la surface externe. Ceci est dû au contact du tube avec la filière d'extrusion, et au refroidissement rapide obtenu par des douches d'eau intensives, qui causent des ondulations et des irrégularités (Fig. 3-3a).

**Tableau 3-1.** Variations des propriétés mécaniques nominales, à travers la paroi du tube en HDPE

	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$\epsilon_f$ (%)	$E$ (MPa)
<b>Couche interne</b>	23,13 *	29,85*	506,04*	723,20 *
	25,28 $\pm$ 0,26 **	17,15 $\pm$ 0,38**	441,16 $\pm$ 59,87**	1725,72 $\pm$ 93,25**
	24,1***	/	/	455***
	14,3 ****	18,298****	679,34****	633,12 ****
<b>Couche externe</b>	18,24 *	25,92*	425,30*	423,46 *
	22,53 $\pm$ 0,21**	15,55 $\pm$ 0,38**	413,83 $\pm$ 13,26**	871,30 $\pm$ 43,40 **
	21,6***	/	/	370***
	14,8 ****	17,29****	789,95****	610,46 ****

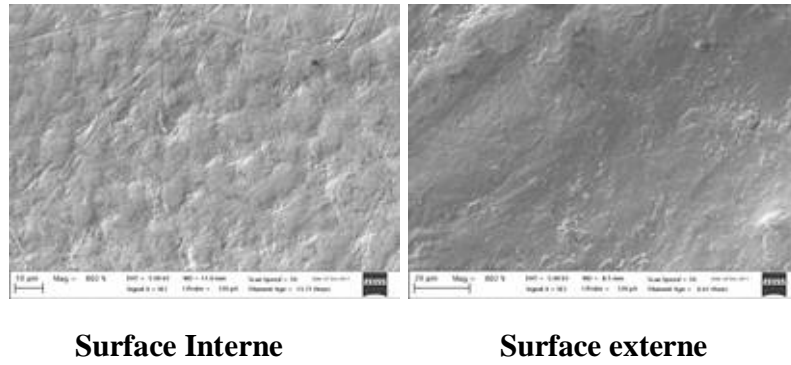
\*ASTM, Type IV [Alimi 2012].

\*\*11 mm, ASTM, Type IV [Ghabeche 2019a]

\*\*\*18 mm, CTS (Constant Tensile Stress) [Schouwenaars 2007].

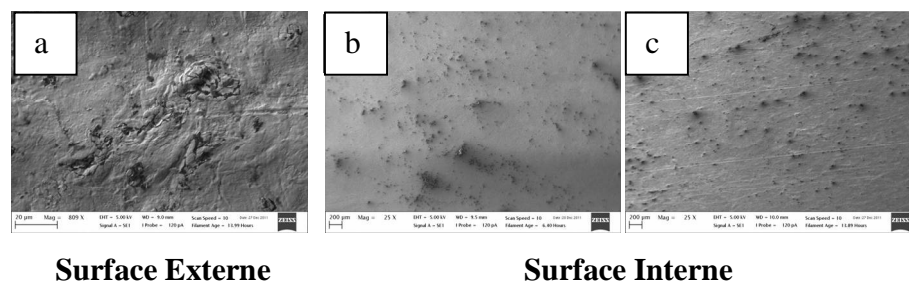
\*\*\*\*11 mm, filament [Rehab 2009].

Nous observons la présence d'entités agglomérées, en surface interne et externe (Fig. 3-3), qui peuvent être des agrégats du noir de carbone (CB), similaire à ceux observés dans d'autres travaux, qui avaient confirmé que l'agrégat, qui représente l'unité élémentaire du CB, se présente sous forme d'une structure paracrystalline, en conformation d'agglomérats [Albers 2015, Ahmed 2019].



**Figure 3-2.** Observations *MEB* pour les deux surfaces, interne et externe, pour un agrandissement 800X.

Deveci et al. observent une importante hétérogénéité, dans la distribution du *CB*, en surface près de la zone fracturée. Cette zone présente une discontinuité dans les propriétés physiques de la matrice, à cause d’une mauvaise liaison à l’interface polyéthylène – *CB*. Ce qui engendre des points de concentration de contraintes internes et de microfissures, conduisant à une rupture prématurée lors de la coalescence de ces microfissures. La distribution du *CB* dans la matrice, influe sur le comportement mécanique post-élastique (*post-yield*) du polyéthylène extrudé. Une mauvaise distribution diminue l’allongement lors de la traction, jusqu’à 80 %. Pour le même taux de *CB*, il est possible d’avoir différents comportements en traction à cause d’une distribution hétérogène [Deveci 2018].



**Figure 3-3.** Observations *MEB* pour les deux surfaces, (a et b) interne et (c) externe, en d’autres emplacements.

Dans l’étude de Nie et al. il est indiqué que les vitesses de refroidissement dissemblables à travers les surfaces des parois des tubes génèrent un gradient de température et provoquent une orientation lamellaire dans le sens radial. Il est également conclu que de telles conditions conduisent au développement de la plus faible densité de molécules de liaison en couche interne. Par conséquent, la résistance de la couche

interne au SCG devient faible. De plus, des fissures peuvent s'accroître depuis la couche interne du pipe puis se propager le long de la direction longitudinale [Nie 2014].

La topographie des deux surfaces peut expliquer les différences entre leurs rugosités. La Figure 3-4 illustre les profils de topographie et de rugosité dans les directions longitudinale  $X$  ; suivant le sens d'extrusion, et transversale  $Y$  ; perpendiculaire au sens d'extrusion, à 2 positions du tube. On observe que la surface interne renferme plus de creux (Fig. 3-4a) tandis que des vagues de refroidissement (*cooling waves*) sont observées en surface externe (Fig. 3-4b). Dans toutes les directions, la topographie de surface présente des pics de profil plus élevés, et des saillies plus profondes pour chaque longueur de rugosité évaluée.

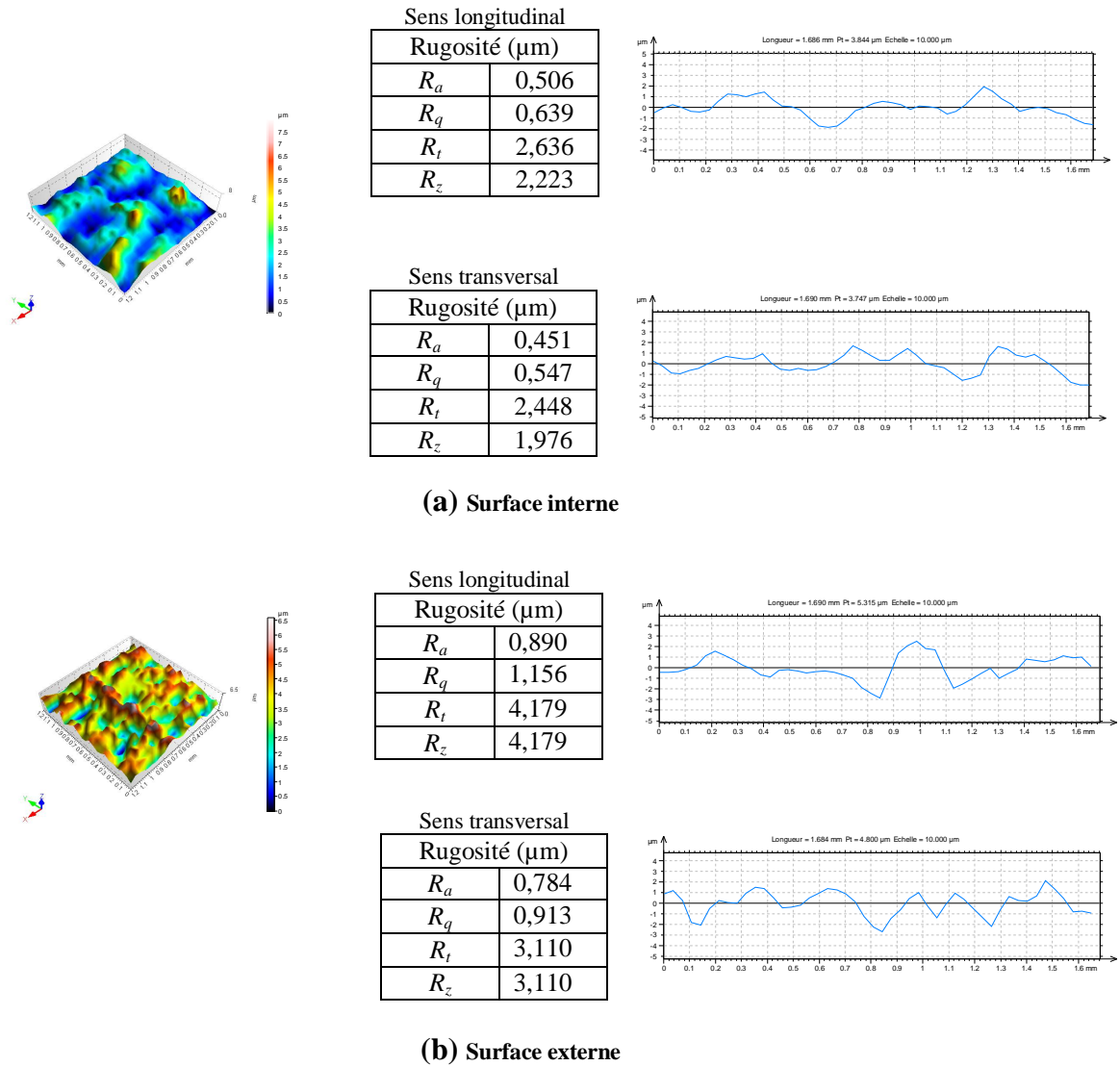
La rugosité et la dureté sont plus élevés en surface externe (Tab. 3-2). En effet, quand le tube formé quitte le processus d'extrusion, la masse fondue est solidifiée à une température relativement élevée. Le contact avec la face intérieure de la matrice influence l'état de la qualité de surface obtenue juste avant le refroidissement. Des mesures expérimentales indiquent que la surface trempée développe une rugosité supérieure à celle refroidie par convection libre (surface interne). Les différences positives entre les deux surfaces en termes de  $R_a$ ,  $R_q$  et  $R_z$  sont respectivement de 31 %, 32 % et 41 %.

Dans la même tendance, la dureté de la couche externe est beaucoup plus élevée que celle de la couche interne, puisque la différence atteint 19,3 %. Pour les données de rugosité absolue et de dureté Shore, il devient intéressant de noter que :

$$R_a^{surface\ interne} < R_a^{surface\ externe} \quad et \quad HS^{surface\ interne} < HS^{surface\ externe}$$

**Tableau 3-2.** Evolution des mesures de rugosité et de dureté des surfaces, interne et externe du pipe en HDPE

		Surface interne	Surface externe
Rugosité (µm)	$R_a$	0,95 ± 0,07	1,05 ± 0,04
	$R_q$	5,37 ± 0,23	1,28 ± 0,04
	$R_z$	5,37 ± 0,23	5,75 ± 0,10
Dureté (HS)		48,9 ± 0,6	60,6 ± 2,13



**Figure 3-4.** Microtopographies des deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE.

Il est clair que les conditions d'extrusion, et en particulier l'écoulement lamellaire de la surface externe sont responsables de ces divergences de  $HS$ . Il est à noter que plus la rugosité de la surface interne est faible, plus c'est bénéfique pour réduire la perte de charge en service.

#### 4. Propriétés structurales

La structure est évaluée en utilisant les deux propriétés représentées par la cristallinité  $\chi_c$  et la tenue à l'oxydation thermique  $OIT$ , pour définir les différences de résistance à la dégradation thermique dans la paroi du tube. Les [Tableaux 3-4 et 3-5](#) récapitulent les

résultats mesurés et calculés concernant ces deux paramètres, et certaines propriétés morphologiques, liées aux polymères semi-cristallins. Les valeurs  $\chi_c$  mesurées sont indiquées dans le [Tableau 3-4](#) pour les deux cas. Le changement atteint 25,6 % selon la méthode *DSC*, largement utilisée dans l'industrie. Les valeurs de cristallinité les plus basses et les plus élevées ont été données par les méthodes *XRD* et *DSC*.

**Tableau 3-3.**  $\chi_c$  en surface interne et externe, mesurée par plusieurs méthodes

	Méthode	Couche interne	Couche externe
$\chi_c$ (%)	<i>XRD</i>	61,31	51,55
	<i>DSC</i>	64,26	47,79
	<i>Densité</i>	61,54	48,42

En termes de cristallinité, nous constatons que la surface interne présente des valeurs constamment plus élevées quelle que soit la méthode de mesure. Un tel résultat peut être utilisé comme une explication valable et plausible des meilleures propriétés mécaniques de la couche interne. Cependant, une telle rationalisation n'est pas appropriée pour le taux de libération d'énergie critique ( $J_{IC}$ ), mesuré dans le travail de Hamlaoui et al. ( $J_{IC\ interne} = 43,90$  et  $J_{IC\ externe} = 58,25$ ), qui est très probablement influencé par l'état de stress résiduel [[Hamlaoui 2015](#)]. Un  $J_{IC}$  plus élevé au niveau de la couche externe est bénéfique pour le tube, car il indiquerait que les contraintes et les défauts de surface sont peu susceptibles de déclencher ou d'améliorer des conditions catastrophiques de propagation de fissures.

La taille  $L_c$  est très proche pour les deux surfaces, tandis que  $L_p$  est plus importante en surface externe, traduisant son état plus amorphe que la surface interne. Les valeurs déduites des mesures *DSC* sont proches de celle donnés dans le travail de Nie et al. [[Nie 2014](#)].

**Tableau 3-4.** *OIT* et quelques paramètres structuraux des deux surfaces interne et externe

	Méthode	Couche interne	Couche externe	Réf.
<i>OIT</i> (min.)	<i>DSC</i>	22,7	26,5	[ <a href="#">Ghabeche 2015</a> ]
$L_p$ (nm)	<i>XRD</i>	14,4	15,6	*
$L_c$ (nm)	<i>DSC</i>	13,3	13,6	*
	<i>XRD</i>	17,1	13,8	[ <a href="#">Nie 2014</a> ]
	<i>DSC</i>	14,8	13,8	
	<i>DSC</i>	22,3	18,3	[ <a href="#">Le Clerc 2006</a> ]
$L_a$ (nm)	Déduite	1,1	2,0	*

\* Présent travail

## 5. Conclusion

L'étude des propriétés de surface, externe et interne, des pipes en HDPE présente une importance majeure pour les interactions fluides-réseaux de transport en plastique.

La méthode expérimentale adoptée, impliquant l'usinage vers l'extérieur ou vers l'intérieur, a permis d'accéder aux propriétés mécaniques et morphologiques des couches superficielles interne et externe d'un HDPE 100 extrudé. On a constaté que les courbes contrainte - déformation sont similaires pour les deux couches. Toutefois, la couche interne présente les meilleures propriétés mécaniques, en raison du processus de fabrication qui engendre des contraintes résiduelles en compression. Une évaluation de la qualité de la surface indique que la surface du tube présente une rugosité  $R_z$ , en surface externe, supérieure de 41 % à celle de la surface interne. La dureté Shore suit la même tendance, avec une augmentation de 19,3 % en faveur de la surface externe.

Les méthodes utilisées pour évaluer  $\chi_c$  fournissent des mesures acceptables (différences < 8 %). Cette propriété s'avère être en faveur de la surface interne au même titre que les propriétés mécaniques. Cela est justifié par le refroidissement lent par convection de la face interne du pipe. Les résultats *OIT* observés pour la surface externe sont supérieurs de 14 % à ceux de la surface interne.

# **Chapitre 4**

**Effet Des Acides Sur Le HDPE 100**

## 1. Introduction

Le mécanisme de l'*ESC* comprend plusieurs étapes, commençant par l'absorption des liquides agressifs donnant lieu à une plastification, ensuite l'initiation des craquelures et leur coalescence, l'apparition de la fissure et sa propagation à travers la paroi causant l'ultime rupture du pipe en HDPE. La vitesse du processus dépend, en grande partie, du facteur de diffusion du liquide agressif dans le polymère, puisque différentes combinaisons liquide-polymère produisent différentes réponses. Le taux d'absorption, la formation de la craquelure et sa propagation sont influencés par plusieurs facteurs, à savoir la nature chimique du liquide et sa concentration, l'intensité de la contrainte, la température, le temps d'exposition et les irrégularités de la surface [Jansen 2006].

Les irrégularités et les défauts à la surface sont des points de concentration de contraintes, que l'*ESC* aide à intensifier et faciliter la localisation des fissures [Kramer 1983, Humbert 2009].

Premièrement, nous présentons le gain en masse des deux surfaces, interne et externe, pour les 3 milieux considérés, pour les 7 cas considérés; *DW* et les trois concentrations du *HCl* et du *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Ensuite nous allons étudier l'effet *ESC* sur les propriétés mécaniques et morphologiques ;  $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\sigma_f$ ,  $\varepsilon_f$ , *NDR*,  $\langle G \rangle$ ,  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$  et *HS*, et les discuter à la lumière des résultats obtenus pour les propriétés structurales ;  $\chi_c$ ,  $\langle L_p \rangle$ ,  $\langle \varepsilon \rangle$ ,  $d$ ,  $T_f$ ,  $T_c$ ,  $L_c$ ,  $\rho$  et *MFR*.

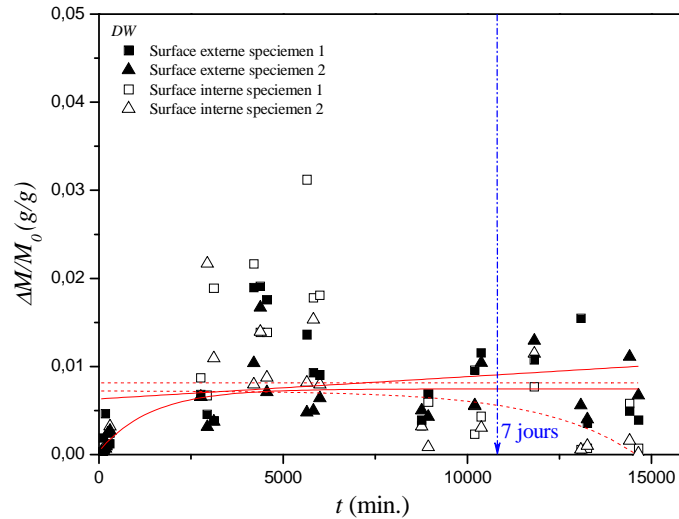
## 2. Gain en masse

Les courbes  $\Delta M/M_0 = f(t)$  pour les deux cas *DW* et *HCl* ne présentent pas un comportement Fikien, elles sont de type D (Chap. 1, § 4).

Pour le cas *DW* (Fig. 4-1), les courbes présentent un maximum de sorption, précédé par une raide augmentation avant  $10^3$  min. Pour la *SI*, le maximum enregistré aux alentours de 3 % pour un temps de  $5 \times 10^3$  min. suivi par une diminution. Ce résultat est similaire au travail de Kriston et al. [Kriston 2008] qui trouvent qu'au début de l'immersion dans l'eau distillée, le poids des spécimens augmente de 0,5 % en 5 mois ( $216 \times 10^3$  min.) mais diminue progressivement jusqu'à une stabilisation autour de 0,19 % en 12 mois ( $518 \times 10^3$  min.).

La loi de Fick ne décrit pas le comportement du HDPE envers l'eau à cause de cette baisse de poids, qui peut être liée à la migration des antioxydants, comme expliqué par Hoàng et al. [Hoàng 2008] qui concluent que le taux des antioxydant consommés lors de

l'immersion dans l'eau, depuis la surface interne, est d'autant plus grand que celui de la surface externe, et la perte des antioxydants rend la surface interne susceptible à la dégradation. Cette perte est suggérée dans d'autres études comme un indicateur fiable pour la mesure de la dégradation du polymère [Choi 2009, Ghabeche 2015].



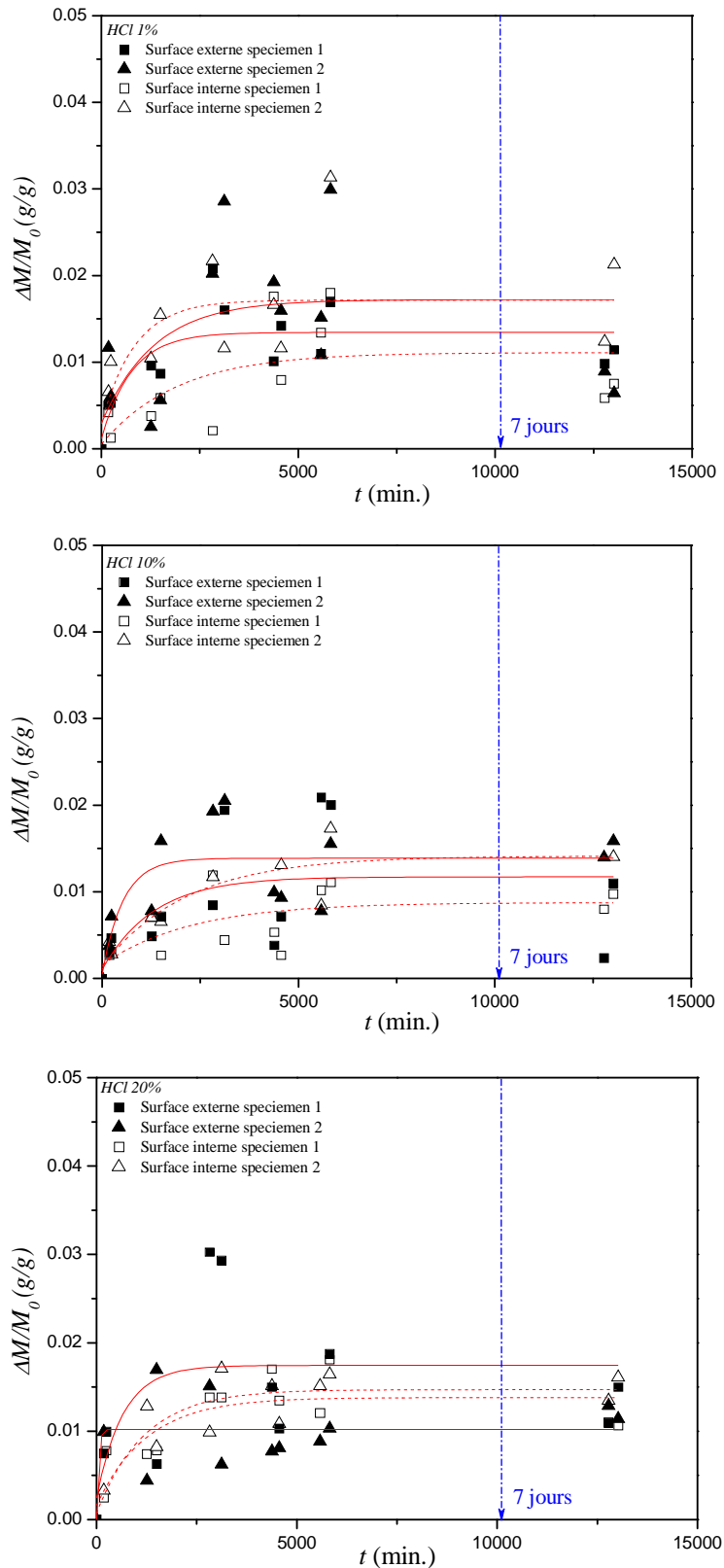
**Figure 4-1.** Gain en masse en fonction du temps d'immersion pour le DW (ligne continue : modèle exponentiel pour la surface externe, ligne en pointillés : modèle exponentiel pour la surface interne).

Même constatations pour le cas  $HCl$  (Fig. 4-2), une augmentation du gain en masse après un certain temps, qui est variable d'une concentration à l'autre. Il dépasse les 5000 min. pour la concentration 1%, et 2500 min. pour les deux concentrations 10% et 20%. Le maximum absorbé est de 3% en masse.

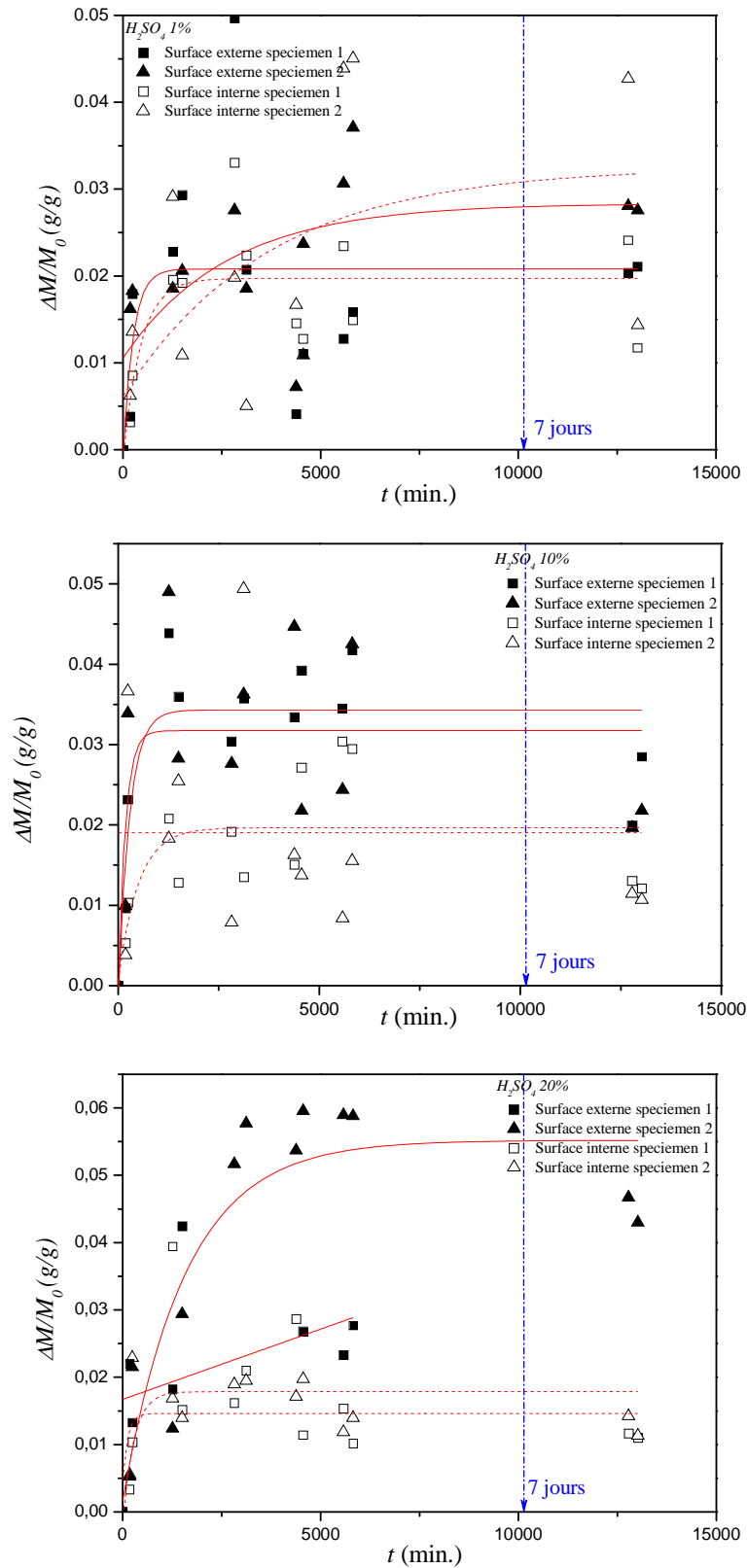
Dans le cas du  $H_2SO_4$ , la quantité absorbée dépasse 5% en masse, surtout pour les deux concentrations 10% et 20%. Quand l'acide est dilué, c'est la surface interne qui absorbe plus que la surface externe (Fig. 4-3 cas  $H_2SO_4$  1%).

Plus l'acide est dilué ; cas 1%, plus le temps nécessaire pour arriver au maximum de sorption est proche de  $5 \times 10^3$  min. La perte en masse observée peut être attribuée à une réaction chimique avec les AO extraits du polymère.

Nous avons remarqué aussi, un changement de couleur du liquide d'immersion, au jaune, au bout de deux jours d'immersion dans le cas du  $H_2SO_4$ , ce changement est attribué, dans le travail de Habib et al. à la formation des polyènes (Chap. 1, § 1) [Habib 2013], ce qui est raisonnable comme explication, puisque le mécanisme réactionnel de l'acide sulfurique avec le polyéthylène selon Kazimi et al. [Kazimi 2015], introduit des groupes sulfoniques et des doubles liaisons  $C=C$  (Chap. 1, § 6.2.4).



**Figure 4-2.** Gain en masse en fonction du temps d’immersion pour les 3 concentrations du HCl (ligne continue : modèle exponentiel pour la surface externe, ligne en pointillés : modèle exponentiel pour la surface interne).



**Figure 4-3.** Gain en masse en fonction du temps d’immersion pour les 3 concentrations du  $H_2SO_4$  (ligne continue : modèle exponentiel pour la surface externe, ligne en pointillés : modèle exponentiel pour la surface interne).

Sur le [Tableau 4-1](#) sont récapitulés les paramètres de corrélation du modèle exponentiel de la sorption. Il est clair que ce modèle n'est pas adapté pour ces milieux, ce qui est traduit par des facteurs de corrélation  $R^2$  négatifs indiquant une perte en masse avec le temps.

**Tableau 4-1.** Paramètres de corrélation pour le modèle exponentiel choisi

Milieu		$\frac{\Delta M}{M_0} = ae^{\frac{-t}{b}} + c$							
		Surface interne				Surface externe			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$R^2$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$R^2$
<i>DW</i>	<i>Echantillon 1</i>	459 10 <sup>-5</sup>	-3,16 10 <sup>93</sup>	0,00356	-0,10	-3667,5700	1,45 10 <sup>10</sup>	3667,57000	-0,04
	<i>Echantillon 2</i>	-2,29 10 <sup>-5</sup>	-2534,52	0,00724	0,05	-7,07 10 <sup>-3</sup>	1419,28	0,00745	0,32
<i>HCl</i> <i>1%</i>	<i>Echantillon 1</i>	-1059 10 <sup>-5</sup>	1929,53	0,01110	0,33	-0,01228	766,18	0,01344	0,57
	<i>Echantillon 2</i>	-14280 10 <sup>-5</sup>	846,99	0,01717	0,33	-0,0143	1341,03	0,01722	0,18
<i>HCl</i> <i>10%</i>	<i>Echantillon 1</i>	-0,00718	2271,59	0,00876	0,35	-0,0107	1319,44	0,01172	0,17
	<i>Echantillon 2</i>	-0,01276	2144,40	0,01413	0,77	-0,0134	530,38	0,01387	0,49
<i>HCl</i> <i>20%</i>	<i>Echantillon 1</i>	-0,01218	1253,74	0,01380	0,69	-0,0149	661,18	0,01744	0,22
	<i>Echantillon 2</i>	-0,01399	1188,22	0,01470	0,77	-0,0102	48,93	0,01021	0,27
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> <i>1%</i>	<i>Echantillon 1</i>	-0,02078	450,81	0,01973	0,52	-0,0217	251,24	0,0208	0,12
	<i>Echantillon 2</i>	-0,02636	3687,72	0,03253	0,20	-0,0177	2648,68	0,02834	0,30
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> <i>10%</i>	<i>Echantillon 1</i>	-0,01906	497,70	0,01965	0,42	-0,0356	281,03	0,03431	0,69
	<i>Echantillon 2</i>	0,43388	-5,45 10 <sup>55</sup>	-0,41484	-0,23	-0,0326	174,93	0,03174	0,35
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> <i>20%</i>	<i>Echantillon 1</i>	-0,01946	284,86	0,01786	0,21	-3705,9900	1,77 10 <sup>9</sup>	3706,01000	-0,14
	<i>Echantillon 2</i>	-0,00976	125,21	0,01461	0,31	-0,0535	1595,91	0,05519	0,79

### 3. Effet sur les propriétés mécaniques

Le comportement mécanique  $\sigma_{vraie} - \varepsilon_{vrai}$  pour les deux surfaces, interne et externe en contact avec le *DW* est présenté sur la [Figure 4-4](#). La forme globale des courbes est typique aux semicristallins ([Chap 3, § 2](#)). Pour les deux surfaces, nous remarquons que (1) le domaine élastique est compris entre 0 - 0,19 de déformation, (2) le seuil d'écoulement plastique aux alentours de 0,2 de déformation. (3) Le plateau d'écoulement s'étale sur l'intervalle 0,2 - 1,5 et (4) le durcissement de 1,5 - 3 de déformation, où se produit la rupture. Même constatation pour le cas de l'acide chlorhydrique ([Fig. 4-5](#)). Nous remarquons un domaine élastique très étroit. L'écart entre les courbes des deux couches, interne et externe, du pipe devient décelable surtout en zone d'étirage à froid.

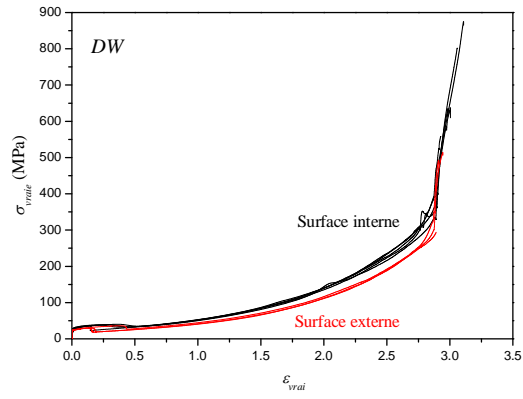


Figure 4-4. Effet ESC sur le comportement mécanique dans le DW.

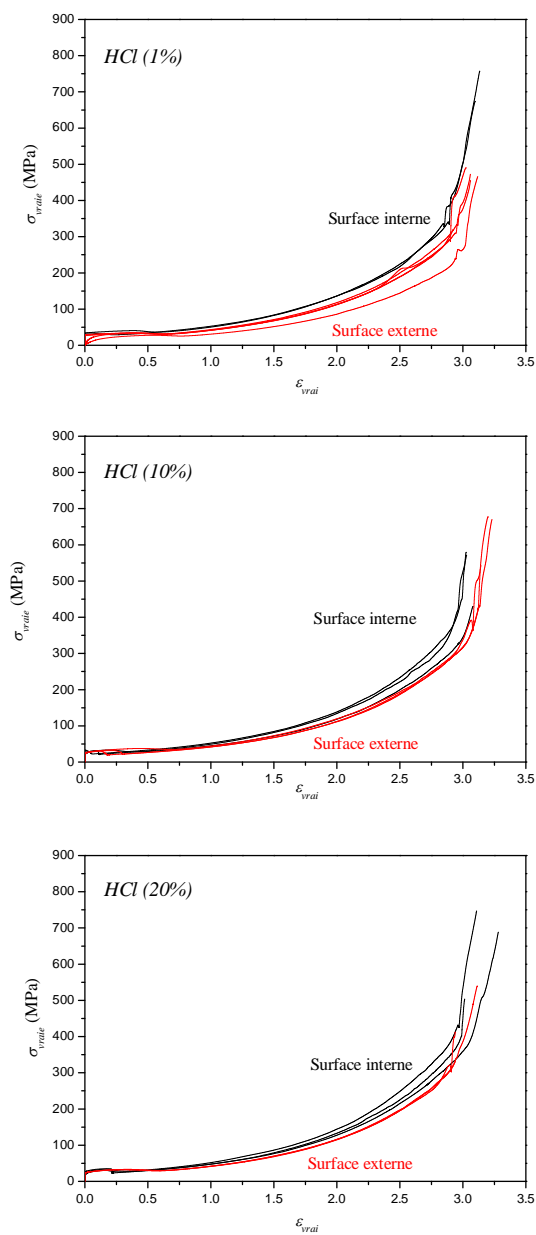
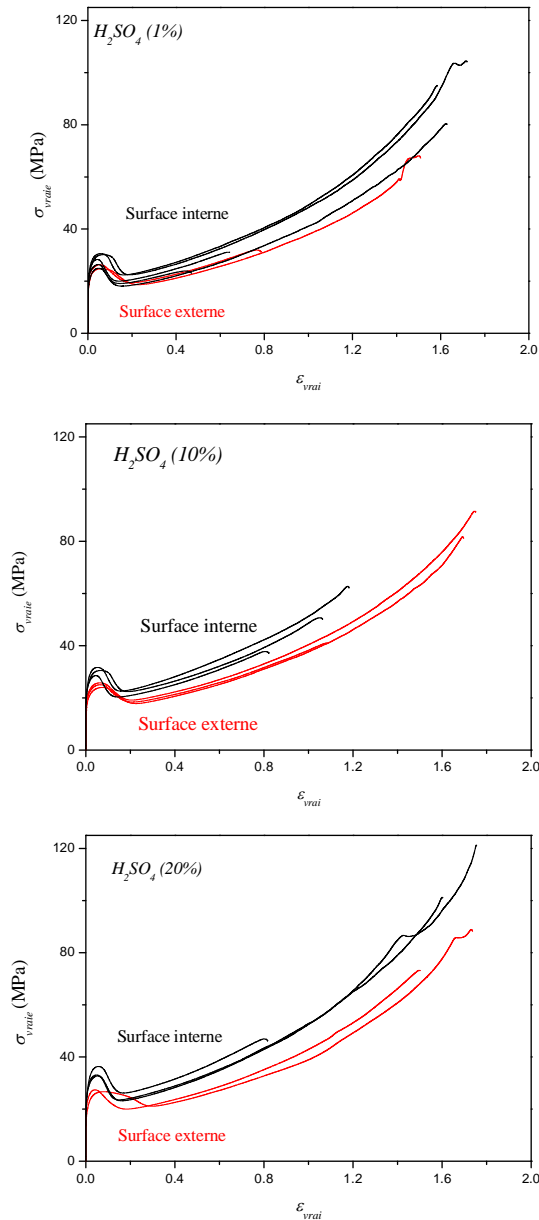


Figure 4-5. Effet ESC sur le comportement mécanique dans le HCl 1 %, 10 % et 20 %.

Les courbes de traction, sous l'effet de différentes concentrations de  $H_2SO_4$ , ont toujours la même allure ; un domaine élastique suivi par un domaine plastique et terminer par un durcissement moins important que celui observé dans les deux cas du  $DW$  et les trois concentrations du  $HCl$  (Fig. 4-6).



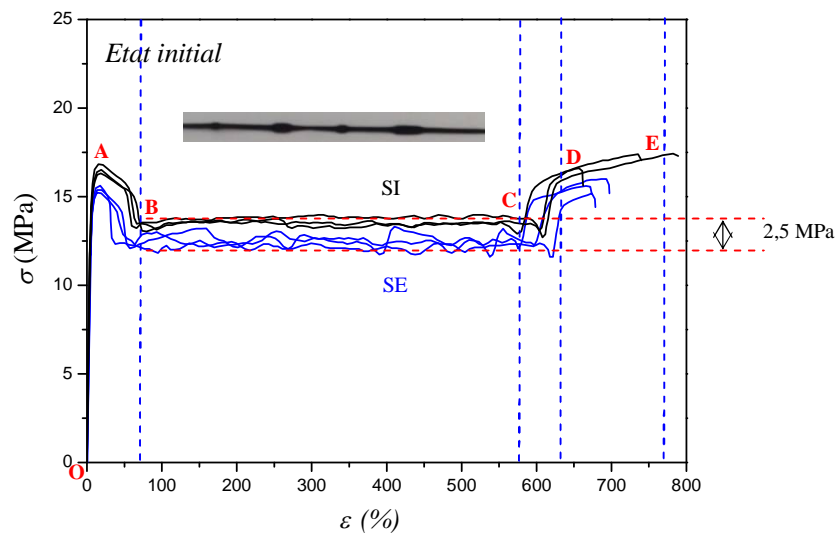
**Figure 4-6.** Effet *ESC* sur le comportement mécanique dans différentes concentrations du  $H_2SO_4$ .

Le [Tableau 4-2](#) résume les propriétés mécaniques, déterminées depuis les courbes de traction uniaxiale, pour les milieux considérés, et pour une durée 7 j. Nous remarquons que le module, dans le cas du  $HCl$ , décroît à des valeurs proches de 200 MPa, ça reflète la dégradation de la résistance du HDPE 100, confirmé par l'augmentation du *NDR* et de

$\langle G \rangle$ . Néanmoins, une importante erreur est enregistrée pour ce dernier paramètre (Tab. 4-2, cas *HCl 10%* et *HCl 20%*) indiquant une dispersion des valeurs mesurées, dûe aux effets de l'usinage et/ou les dimensions des éprouvettes.

Montes et al. trouvent qu'au-delà d'une concentration égale à 25 ppm de  $Cl_2$ , l'effet de la concentration du chlore sur les propriétés du HDPE est négligeable [Montes 2012]. Mitroka et al. en étudiant 50 vs 500 ppm de  $Cl_2$  libre, concluent qu'au-delà de certaines concentrations de chlore, la teneur en chlore libre n'est pas le seul facteur contrôlant la dégradation des conduites, l'auto-oxydation initié par ce contact joue un rôle important [Mitroka 2013].

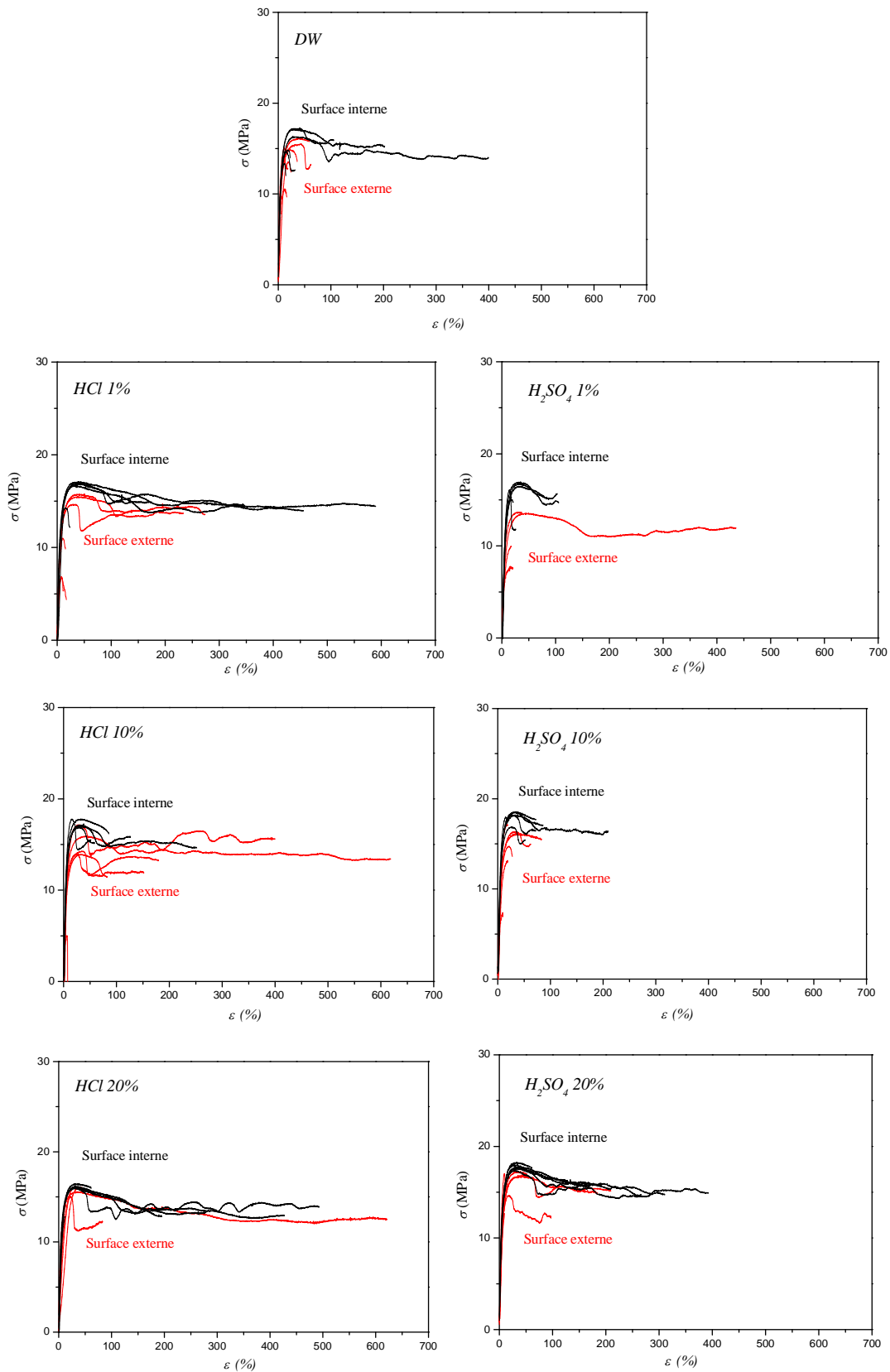
Les courbes de traction dans le cas des filaments (Fig. 4-7), peuvent être divisées en 4 domaines ; (1) le domaine du comportement élastique OA, (2) l'écoulement plastique en A caractérisé par une première striction AB, (3) l'étirage à froid BC qui contient des sauts de contrainte dû à l'appariation simultanée de plusieurs strictions, (4) un premier palier de durcissement CD, (5) un autre palier DE moins tangent et une rupture en E. Un écart de 2,5 MPa est très décelable entre les courbes des deux couches interne et externe du tube selon Rehab et al. [Rehab 2009].



**Figure 4-7.** Courbes nominales  $\sigma$ - $\epsilon$  pour un filament à l'état initial [Rehab 2009].

Au bout de 1290 j. (Annexe 3), les valeurs du  $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\sigma_f$  et  $\epsilon_f$ , déterminées à partir des courbes nominales de la traction uniaxiale des filaments (Fig. 4-8 : Cas du DW), présentées dans le Tableau 4-3 connaissent une diminution très importante par rapport à l'état initial. Le HDPE 100 présente un comportement plus ductile dans l'acides chlorhydrique mais des performances moindres, avec une diminution de  $\sigma_y$  et du  $E$  (Tab. 4-3). Dans les 7 cas (Fig. 4-8) nous remarquons la disparition du durcissement CD et DE.

Dans le cas de DW, et le  $H_2SO_4$  10% il y a eu une dégradation totale de la surface externe et la disparition du palier d'étirage à froid et la rupture devient fragile.



**Figure 4-8.** Effet ESC sur le comportement mécanique, pour la période 1290 j. : dans le DW et les deux acides avec les trois concentrations (1 %, 10 % et 20 %).

**Tableau 4-2.** Effet du *DW* et des deux acides sur les propriétés mécaniques vraies, des deux surfaces, interne et externe, en traction uniaxiale, pour un temps d'immersion de 7 j.

Milieux	<i>Etat initial</i>		<i>DW</i>		<i>HCl 1%</i>		<i>HCl 10%</i>		<i>HCl 20%</i>		<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%</i>		<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%</i>		<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%</i>	
Surface	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe
<b><i>E</i></b> <b>(MPa)</b>	1725,72 ± 93,25	871,30 ± 43,40	385,80 ±0,08	247,66 ±0,02	222,50 ±0,12	85,26 ±0,01	263,50 ±0,01	128,50 ±0,01	237,50 ±0,01	125,00 ±0,01	1212,42 ±0,10	855,54 ±0,07	1224,04 ±0,13	821,92 ±0,01	1469,18 ±0,17	1036,35 ±0,04
<b><math>\sigma_y</math></b> <b>(MPa)</b>	25,28 ± 0,26	22,53 ± 0,21	39,01 ±0,44	29,31 ±0,234	37,08 ±3,13	32,49 ±1,99	32,56 ±0,65	31,11 ±0,72	34,49 ±0,03	32,14 ±0,02	28,07 ±1,93	25,50 ±0,77	28,78 ±2,30	24,92 ±0,62	31,60 ±2,89	27,00 ±0,36
<b><math>\epsilon_y</math></b>	0,06 ±0,01	0,08 ±0,01	0,24 ±0,06	0,13 ±0,01	0,24 ±0,20	0,36 ±0,05	0,13 ±0,03	0,15 ±0,04	0,15 ±0,01	0,32 ±0,01	0,05 ±0,01	0,05 ±0,01	0,06 ±0,01	0,06 ±0,01	0,05 ±0,01	0,06 ±0,02
<b><math>\sigma_f</math></b> <b>(MPa)</b>	17,15 ±0,38	15,55 ±0,38	606,71 ±35,30	502,08 ±11,13	714,74 ±41,75	474,52 ±9,20	573,94 ±4,99	672,23 ±3,45	595,18 ±92,83	372,24 ±37,55	93,27 ±8,59	49,84 ±18,09	60,39 ±6,498	86,57 ±4,95	96,98 ±18,78	81,02 ±7,87
<b><math>\epsilon_f</math></b>	441,16 ±59,87	413,83 ± 13,26	3,01 ±0,05	2,91 ±0,01	3,11 ±0,02	3,06 ±0,02	3,04 ±0,02	3,19 ±0,03	3,1367 ±0,09	2,99 ±0,07	1,64 ±0,05	1,14 ±0,36	1,21 ±0,128	1,72 ±0,02	1,51 ±0,16	1,62 ±0,12
<b><i>NDR</i></b>	1,39 ±0,05	1,14±0, 02	2,88 ±0,01	2,84 ±0,02	2,86 ±0,02	2,92 ±0,04	2,97 ±0,01	3,11 ±0,02	3,039 ±0,08	2,92 ±0,02	1,36 ±0,07	1,39 ±0,01	0,81 ±0,14	1,47 ±0,01	1,31 ±0,17	1,11 ±0,02
<b><math>\langle G \rangle</math></b> <b>(MPa)</b>	80,59 ±30,32	104,12± 17,15	4400,21 ±362,64	7248,08 ±731,93	3262,80 ±314,30	2642,13 ±568,47	4658,38 ±2453,5	4738,65 ±1129,1	5719,58 ±2740,4	3416,10 ±1941,8	94,89 ±19,87	177,39 ±0,01	47,55 ±9,27	86,25 ±33,00	110,85 ±48,09	86,31 ±17,31

**Tableau 4-3.** Effet du *DW* et des deux acides sur les propriétés mécaniques nominales, des deux surfaces, interne et externe, en traction uniaxiale, pour un temps d'immersion de 1290 jours

Milieux	Etat initial <sup>(1)</sup>		DW		HCl 1%		HCl 10%		HCl 20%		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%	
	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe
<b><i>E</i></b> <b>(MPa)</b>	633,12	610,46	290,23 ±52,19	185,68±5 0,35	125,07 ±59,45	150,64 ±53,09	252,61 ±15,96	273,45 ±19,28	181,61 ±70,06	173,49 ±91,10	121,74 ±5,63	190,35 ±43,22	186,33 ±48,08	108,34 ±14,64	253,34±2 4,07	203,67±1 1,51
<b><i>σ<sub>y</sub></i></b> <b>(MPa)</b>	17,54	16,90	13,96 ±1,32	13,33 ±2,38	12,48 ±3,55	11,65 ±4,56	15,87 ±0,70	14,06 ±1,11	15,08 ±0,23	13,86 ±1,45	15,23 ±0,81	13,70 ±1,00	16,50 ±0,88	14,10 ±1,32	16,20 ±0,60	16,23±0, 04
<b><i>ε<sub>f</sub></i></b>	679,34	789,95	252,32 ±146,96	64,76±24 ,40	229,87 ±190,26	151,54 ±99,69	259,23 ±93,50	296,15 ±161,12	400,11 ±79,90	61,29 ±19,24	104,38 ±1,37	278,35 ±156,88	70,47 ±9,18	70,59 ±8,22	273,34 ±79,49	163,68 ±44,44

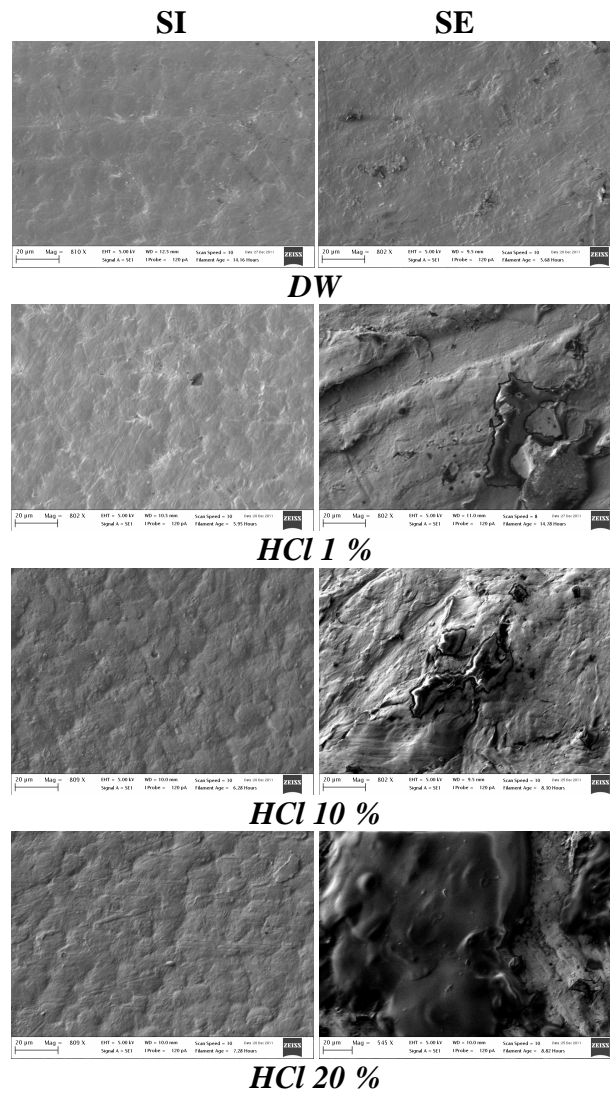
<sup>(1)</sup> [Rehab 2009]

## 4. Effet sur les propriétés de la surface

### 4.1 Effet sur la morphologie

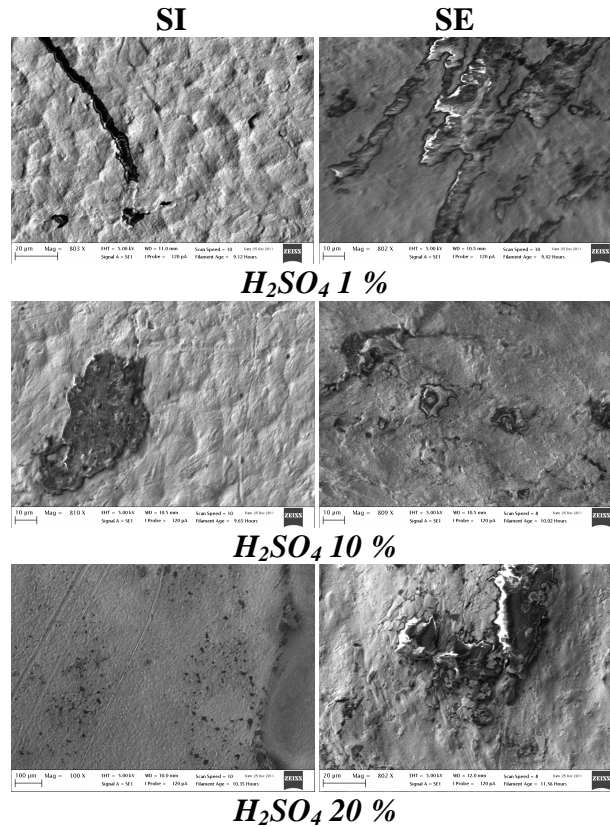
Les observations *MEB* présentées sur la [Figure 4-9](#) montrent la différence entre la texture des deux surfaces de la paroi du pipe en HDPE ([Chap. 3, § 3 : Etat initial](#)).

Après 1290 j. d'exposition aux milieux considérés, la texture sphérolitique de la surface interne devient moins observable, à cause du gonflement de la résine [[Verdu 2000](#)]. L'effet des liquides agressifs est plus signalé en surface externe, notamment pour le *HCl* 20 % où nous observons l'apparition de zones ayant la forme de boursouffures causées par le gonflement dû à la sorption des liquides ([Annexe 2](#)). Le périmètre des sphérolites devient de plus en plus décelable en surface interne après contact avec le *HCl*.



**Figure 4-9.** Effet *ESC* dans *DW* et *HCl* à différentes concentrations, sur la morphologie des deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE, après 1290 j.

L'effet de l'acide sulfurique est plus aigu sur les deux surfaces, interne et externe, son agressivité croît avec sa concentration (Fig. 4-10). Les agglomérats des additifs minéraux, comme le *CB*, migrants en surfaces sont plus observables en surface externe.

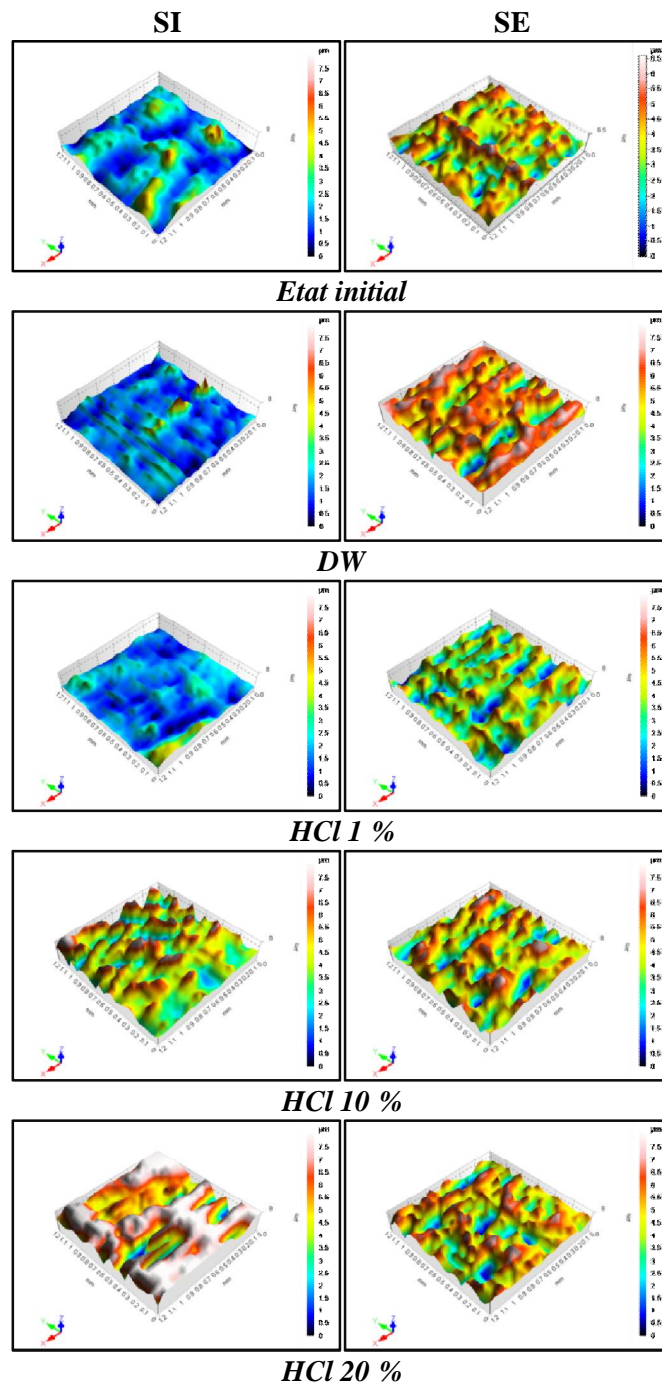


**Figure 4-10.** Effet *ESC* dans  $H_2SO_4$  à différentes concentrations, sur la morphologie des deux surfaces, interne et externe du pipe en HDPE.

#### 4.2 Effet sur la microtopographie

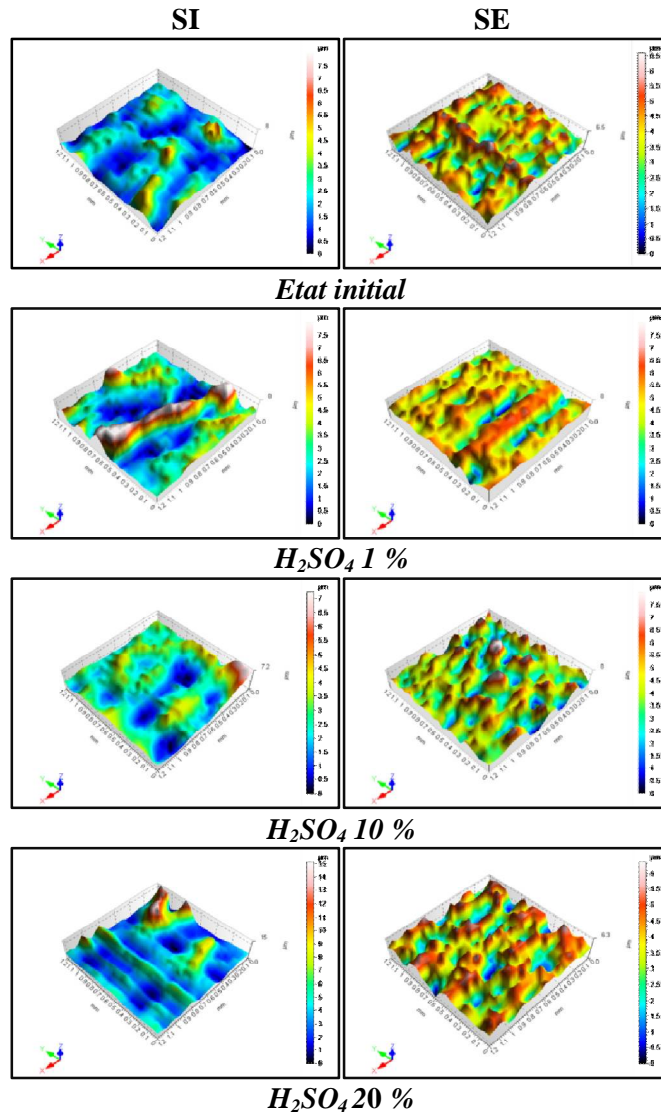
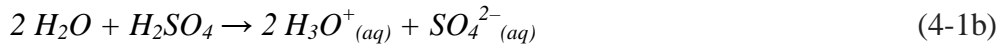
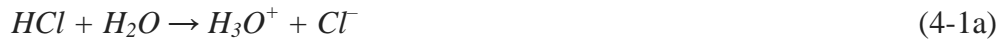
Sur les Figures 4-11 et 4-12, nous présentons les microtopographies des deux surfaces après l'immersion dans les liquides agressifs pour 1290 j. (Fig. 4-11 et 4-12). Pour le *HCl*, à partir de la concentration 10 %, (Fig. 4-11, cas *HCl* 10%) la topographie des deux surfaces pour un même échantillon devient semblable. En effet, nous remarquons que pour le *HCl*, l'effet de la concentration est plus remarquable en surface interne, ce qui rend compte sur le rapprochement des topographies en surface externe, l'arrachement de la matière en surface, peut être à l'origine de cette observation. Dans le cas du  $H_2SO_4$ , nous remarquons qu'il y a un accroissement des creux en surface interne, qui est initialement ondulée (Chap. 3, § 3). Rowe et al. [Rowe 2002] trouvent que les craquelures sont initiées au niveau des zones de défaut ; rayures de surface, stries ou autre, par l'absorption de liquides ou vapeurs polaires ; comme *DW* (Eq. 4-1a), *HCl* (Eq. 4-1b) et  $H_2SO_4$  (Eq. 4-1c) dans notre étude ; induisant des contraintes internes au niveau

des molécules liens. La présence de tensioactif augmente ce phénomène en participant au développement de forces de tension superficielle à l'interface polymère-liquide.



**Figure 4-11.** Effet *ESC* dans le *DW* et le *HCl* à différentes concentrations sur la microtopographie des deux surfaces, interne et externe du pipe en HDPE.

Le liquide est absorbé dans les vides des sphérolites générant une contrainte interne sur les molécules liens, les réarrangements moléculaires en résultant produisent des changements dans les deux phases amorphe et cristalline du polymère [Frayer 1977, Pons 2012].



**Figure 4-12.** Effet ESC dans le  $H_2SO_4$  à différentes concentrations sur la microtopographie des deux surfaces, interne et externe du pipe en HDPE.

### 4.3 Effet sur la rugosité

Le contact avec le DW et les deux acides, augmente la rugosité de la surface interne pour des temps d'immersion, ne dépassants pas 30 j., tandis qu'au bout de 1290 j., les rugosités diminues (Tab. 4-4), qui confirme l'effet du gonflement discuté dans plusieurs travaux précédents [Verdu 2000, Kriston 2008]. Pour facilité la lecture du Tableau 4-4, nous avons tracé le critère de rugosité  $R_z$  en fonction du temps d'immersion pour les

milieux considérés (Fig. 4-13). Pour la surface externe, nous observons une augmentation de la rugosité quelque soit le temps d'immersion.

**Tableau 4-4.** Effet des acides sur les rugosités des deux surfaces du HDPE 100

Temps (jours)	Surface interne			Surface externe		
	$R_a$	$R_q$	$R_z$	$R_a$	$R_q$	$R_z$
<b>0</b>	0,95±0,07	1,16±0,08	5,37±0,23	1,05±0,04	1,28±0,04	5,75±0,10
<b>DW</b>						
<b>7</b>	2,34±0,58	2,93±0,70	12,41±2,70	1,08±0,29	1,35±0,36	5,98±1,76
<b>21</b>	2,10±0,46	2,51±0,52	10,17±1,95	1,52±0,36	1,86±0,45	7,52±1,77
<b>28</b>	1,88±0,79	2,11±0,78	9,46±3,62	1,38±0,37	1,65±0,43	7,02±1,52
<b>1290</b>	0,53±0,05	0,64±0,08	2,5±0,33	0,94±0,30	1,16±0,37	4,95±1,50
<b>HCl 1 %</b>						
<b>7</b>	1,84±0,32	2,19±0,36	8,91±1,45	1,33±0,26	1,66±0,25	7,21±0,99
<b>21</b>	1,34±0,10	1,64±0,10	6,79±0,13	1,18±0,04	1,44±0,07	6,74±0,36
<b>28</b>	1,16±0,26	1,45±0,29	6,39±1,06	1,02±0,15	1,26±0,19	5,56±0,87
<b>1290</b>	0,77±0,07	0,91±0,07	3,66±0,23	1,25±0,29	1,48±0,32	6,97±1,13
<b>HCl 10 %</b>						
<b>7</b>	1,78±0,49	2,19±0,54	9,20±2,29	1,08±0,19	1,37±0,24	6,94±1,30
<b>21</b>	2,30±0,33	2,78±0,41	10,94±1,40	1,08±0,18	1,33±0,18	6,45±0,43
<b>28</b>	2,00±0,43	2,40±0,49	10,02±1,88	1,04±0,12	1,31±0,14	6,09±0,84
<b>1290</b>	0,52±0,15	0,66±0,21	2,71±0,71	1,29±0,09	1,59±0,07	7,06±0,49
<b>HCl 20 %</b>						
<b>7</b>	1,98±0,34	2,48±0,51	10,13±2,57	1,00±0,23	1,26±0,29	6,26±0,94
<b>21</b>	1,62±0,12	1,93±0,15	7,99±0,98	1,34±0,27	1,74±0,33	9,34±1,55
<b>28</b>	1,58±0,38	2,02±0,46	8,58±1,64	1,13±0,15	1,41±0,19	6,58±1,10
<b>1290</b>	0,83±0,08	1,04±0,14	4,47±0,79	0,90±0,10	0,95±0,23	4,52±0,48
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 %</b>						
<b>7</b>	1,82±0,39	2,19±0,47	8,95±1,22	0,95±0,02	1,13±0,13	5,81±0,72
<b>21</b>	1,83±0,43	2,22±0,52	9,58±2,03	1,19±0,28	1,44±0,33	6,68±2,16
<b>28</b>	1,86±0,35	2,27±0,47	8,89±2,10	1,26±0,13	1,54±0,13	6,82±0,83
<b>1290</b>	0,60±0,14	0,74±0,14	3,44±0,43	0,78±0,05	0,98±0,11	4,90±1,16
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 %</b>						
<b>7</b>	1,90±0,35	2,30±0,32	9,23±1,00	1,25±0,21	1,50±0,26	6,19±0,81
<b>21</b>	2,40±0,51	2,85±0,61	11,56±2,60	1,33±0,36	1,58±0,41	6,84±1,49
<b>28</b>	1,88±0,67	2,31±0,80	9,56±3,01	1,24±0,35	1,46±0,37	6,12±1,32
<b>1290</b>	0,57±0,14	0,64±0,19	3,13±0,76	1,39±0,29	1,72±0,32	7,37±1,21
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 %</b>						
<b>7</b>	2,05±0,35	2,62±0,47	11,80±1,99	1,46±0,19	1,84±0,21	8,56±0,91
<b>21</b>	2,21±0,36	2,72±0,33	11,17±0,68	1,41±0,28	1,78±0,32	7,81±1,24
<b>28</b>	2,38±0,21	2,87±0,17	11,65±0,93	1,70±0,73	2,08±0,88	9,48±3,49
<b>1290</b>	0,48±0,05	0,59±0,04	2,87±0,13	1,42±0,32	1,75±0,37	8,50±1,42

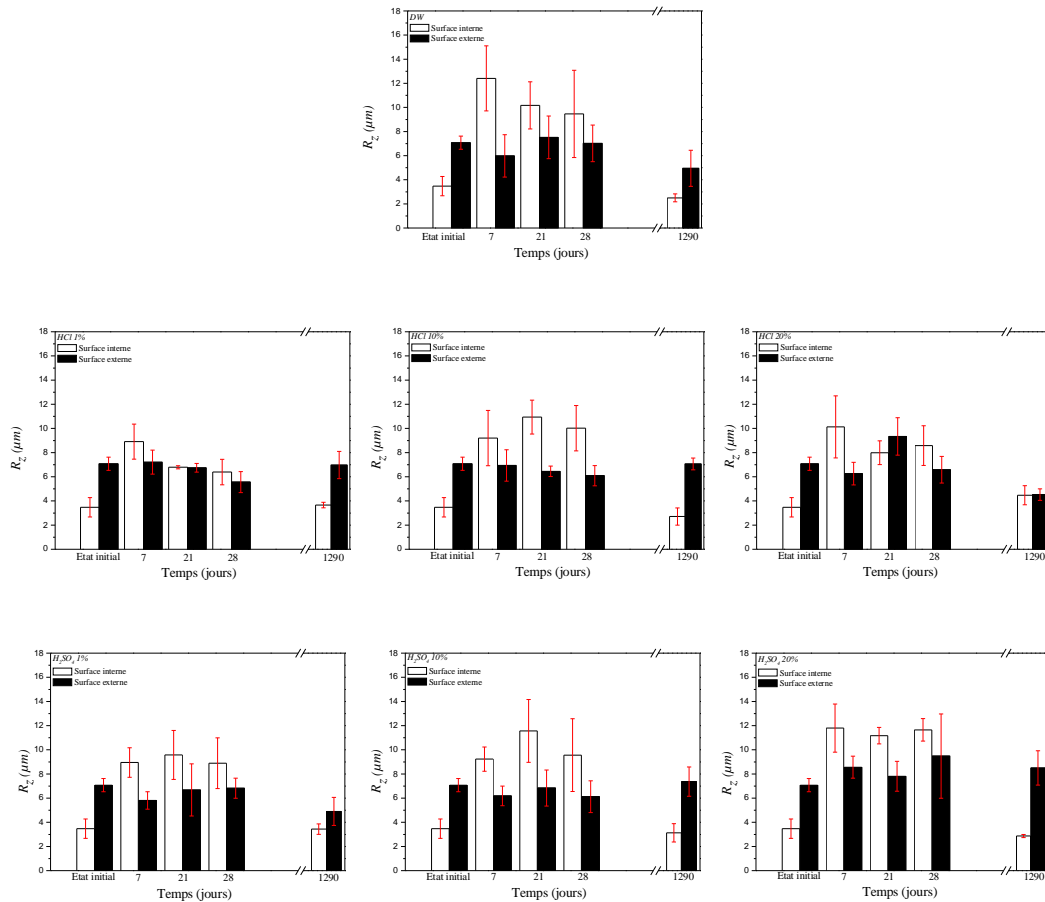
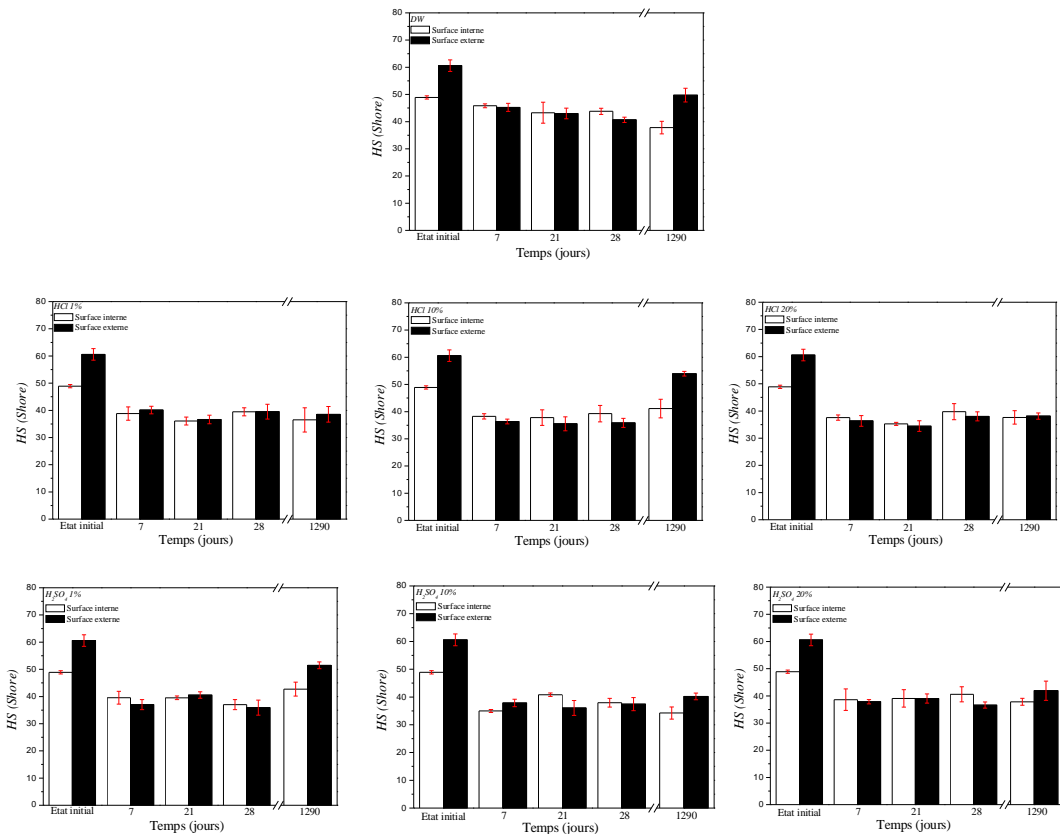


Figure 4-13. Effet de *DW* et des deux acides sur  $R_z$ .

#### 4.4 Effet sur la Dureté

Initialement la surface externe est plus dure que la surface interne (Fig. 4-14), cette dureté apparente est due au refroidissement par bains d'eau du pipe en HDPE. Cette trempe induit un durcissement structural. Après immersion dans les liquides agressifs, la dureté en surface diminue dans tous les milieux.

L'écart initial entre la dureté des deux surfaces, interne et externe, est 19,3 %. Cet écart augmente, après 1290 j. à 22 % dans *DW* mais diminue dans les concentrations de *HCl* 1 %, 10 % et 20 % à 8 %, 2 % et 5 % respectivement en gardant toujours la faveur pour la surface externe. Même constatation dans le cas de l'acide sulfurique, où cette écart est de 16,9 %, 14,8 % et 9,7 % pour les concentrations 1 %, 10 % et 20 % respectivement.



**Figure 4-14.** Effet *ESC* sur la dureté en surface du pipe en HDPE, dans le *DW* et les deux acides.

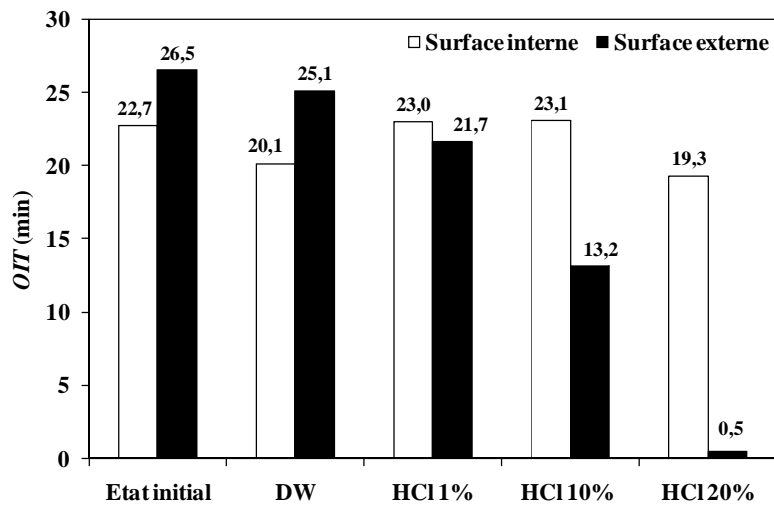
## 5. Discussion

L'*OIT* est très liée à la quantité des *AO* contenue dans le polymère comme il a été détaillé précédemment (Chap. 2, § 3.7.1). Initialement la surface externe contient plus d'*AO* que celle interne, ceci est le résultat du refroidissement : avec les trempes d'eau en surface externe, les *AO* restent figés dans la structure, le refroidissement lent de la surface interne fait qu'une quantité d'*AO* est consommé par interaction avec l'air ou par évaporation [Tireau 2011].

Les valeurs de l'*OIT*, au bout de 1290 j., restent dans la norme de l'utilisation du pipe en HDPE (> 20min) dans le cas du *DW* et *HCl* 1 %. Dans le cas des deux concentrations 20 % et 10 % du *HCl*, la résistance à l'oxydation de la surface externe chute de façon remarquable (Fig. 4-15). [Ghabeche 2015].

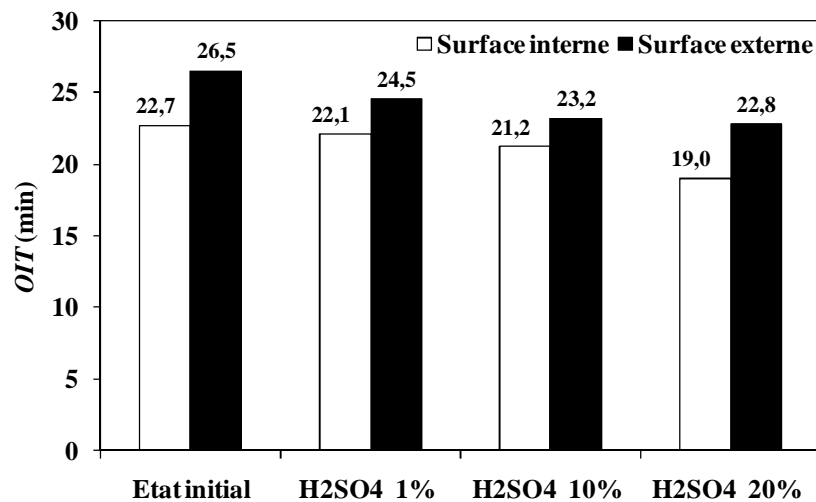
Sur la Figure 4-16, nous présentons la variation de l'*OIT* en fonction du temps, pour le cas  $H_2SO_4$ . Il est clair que le *HCl* est plus agressif envers le tube en HDPE que le  $H_2SO_4$ .

La diminution de l'*OIT* dans  $H_2SO_4$  est moins rapide que dans *HCl*, ce qui est dû à la consommation chimique des *AO*, type phénoliques, par les ions du chlore,



**Figure 4-15.** Effet *ESC* sur l'*OIT* dans différentes concentrations de l'acide *HCl*, après 1290 j. d'immersion.

comme confirmé dans les études de Montes et al. et Mitroka et al. [Montes 2012, Mitroka 2013]. Tandis que le  $H_2SO_4$  engendre la réticulation du polyéthylène, par l'introduction de groupes sulfuriques ( $SO_3$ ) et des doubles liaisons  $C=C$  sur la chaîne polymérique selon Kim et al. [Kim 2015], ce qui affecte moins les AO.



**Figure 4-16.** Effet *ESC* sur l'*OIT* dans différentes concentrations de l'acide  $H_2SO_4$ , après 1290 j.

Dans le [Tableau 4-5](#) sont présentées les propriétés structurales déterminées à partir des spectres *DRX* pour les deux temps d'exposition 7 et 1290 j.

Après 7j. d'exposition, nous remarquons une augmentation de la cristallinité dans les 7 milieux et pour les deux surfaces du pipe en HDPE. Que ce soit au cours du vieillissement naturel ou bien accéléré thermiquement ou photo-chimiquement, de nombreux auteurs ont observé une augmentation du  $\chi_c$  en conséquence de coupures de chaînes dans la phase amorphe. Hoekstra et al. [Hoekstra 1995] ont mesuré par *DSC* une augmentation du  $\chi_c$  de 63 % à 74 % après 30 jours d'exposition en enceinte *UV*. De même, dans le cas de vieillissement naturel, Jabarin et al. [Jabarin 2003] observent par *DSC* une augmentation du  $\chi_c$  de 69 % à 87 % après 6 mois d'exposition en Arizona. Gedde et Ifwarson [Gedde 1990] se sont, quant à eux, intéressés à l'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines ( $L_c$ ) aux cours de la thermo-oxydation du PE réticulé. Pour cela, ils se sont basés sur des mesures de la température de fusion ( $T_f$ ) obtenue par *DSC* et sur la relation de *Gibbs-Thomson* (Eq. 2-16). Ils ont ainsi mis en évidence une augmentation de  $T_f$  qu'ils ont attribué à un épaississement des lamelles cristallines au cours de la thermo-oxydation.

Afin d'expliquer cette épaississement de lamelles, ces auteurs suggèrent que les coupures de chaînes, se produisant essentiellement au sein de la phase amorphe, favoriseraient la libération de courts segments de chaînes. Ces segments, possédant une plus grande mobilité que les macromolécules initiales, auraient la capacité de migrer vers la surface de la phase cristalline et de participer à une cristallisation secondaire appelée également «chimicristallisation» [Mendes 2003, Valadez-Gonzalez 2004, Humbert 2009, Tireau 2011, Devilier 2011]. Cette chimicristallisation peut expliquer l'augmentation de la dureté ainsi le durcissement observé lors des essais de traction. Après 1290 j.,  $\chi_c$  diminue dans tous les milieux ce qui explique la détérioration des propriétés mécaniques ainsi que la dureté à long terme d'exposition.

Les valeurs de la distances inter-réticulaires  $d$ , qui représente généralement une distance moyenne entre deux plans cristallins, ne changent pas pour les deux temps d'exposition (Tab. 4-5), elles sont très proches pour les deux surfaces. L'existence de lamelles secondaires, résultantes de la chimicristallisation, complique considérablement le calcul de  $L_p$ , qui reste une mesure globale et rend sa discussion difficile [Tireau 2011].  $\langle \varepsilon \rangle$  connaît une diminution pour le temps 7 j., mais augmente pour le temps 1290 j. et ceci pour les deux surfaces, interne et externe.

**Tableau 4-5.** Effet ESC sur  $\chi_c$ ,  $\langle L_p \rangle$ ,  $\langle \varepsilon \rangle$ ,  $d$ , d'après les mesures DRX, dans le DW et les deux acides, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, après 7 et 1290 j.

Surface	$\chi_c(\%) [DRX]$		$\langle \varepsilon \rangle (\%)$		$\langle L_p \rangle (nm)$		$d (nm)$	
	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe
<b>7 j.</b>								
Etat initial	61,31	51,55	1,22	1,16	14,45	15,61	0,408	0,415
DW	82,74	40,90	0,41	0,42	26,09	11,23	0,410	0,410
HCl 1%	68,36	65,06	0,42	0,42	22,47	16,85	0,410	0,409
HCl 10%	79,18	68,75	0,42	0,42	28,89	20,22	0,410	0,410
HCl 20%	62,97	67,65	0,42	0,42	25,28	25,26	0,408	0,415
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%	80,61	65,21	0,42	0,42	22,47	18,38	0,409	0,409
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	70,07	71,70	0,42	0,42	18,38	16,85	0,414	0,411
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%	81,57	71,77	0,42	0,42	22,46	18,38	0,412	0,411
<b>1290 j.</b>								
Surface	$\chi_c(\%) [DRX]$		$\langle \varepsilon \rangle (\%)$		$\langle L_p \rangle (nm)$		$d (nm)$	
	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe
DW	44,71	42,24	0,98	1,10	18,59	16,26	0,417	0,413
HCl 1%	45,64	44,65	0,92	1,16	19,51	15,61	0,415	0,415
HCl 10%	44,99	39,86	0,98	1,59	18,59	11,15	0,418	0,409
HCl 20%	43,28	39,22	0,93	0,97	19,52	18,59	0,416	0,416
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%	57,40	54,24	1,07	1,11	16,98	16,26	0,419	0,416
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	56,08	53,42	1,02	1,16	17,75	15,61	0,418	0,415
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%	57,23	48,71	1,07	1,06	16,97	16,97	0,417	0,415

Nous avons calculé les valeurs de  $\chi_c$  et de la taille de lamelles  $L_c$  depuis les courbes DSC, le [Tableau 4-6](#) regroupe les résultats pour tous les milieux. La différence entre les valeurs calculées par DRX, et celles obtenues par DSC, vient du fait qu'au cours de la montée en température du dispositif d'analyse calorimétrique, un phénomène de réorganisation du matériau par recuit peut avoir lieu. Ainsi,  $\Delta H_f$  et par conséquent  $\chi_c$  peuvent être surestimés, tandis que  $L_c$  est largement sous-estimée du fait de la prise en compte de la phase amorphe intersphérolitique dans la mesure de la cristallinité en DSC [Addiego 2006, Humbert 2009].

L'augmentation du MFR traduit la dégradation du HDPE, notamment pour le cas du DW et le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 % (Tab. 4-7).

**Tableau 4-6.** Effet ESC sur  $\chi_c$ ,  $T_f$ ,  $T_c$ ,  $L_c$  d'après les mesures DSC, dans le DW et les deux acides, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, pour la durée de 1290 j.

Milieu	$\chi_c$ (%) [DSC]		$T_f$ (°C)		$T_c$ (°C)		$L_c$ (nm)	
	SI	SE	SI	SE	SI	SE	SI	SE
Etat initiale	64,2	62,4	140,5	137,6	260,4	260	13,30	13,69
DW	68,7	26,4	139,3	137,7	255,6	259,1	16,03	12,45
HCl 1 %	/							
HCl 10 %	/	72,6	/	136,8	/	252,8	/	11,05
HCl 20 %	/							
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 %	66	/	137	135,5	259	265,2	11,34	9,52
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 %	63	87	136,5	135,5	258,8	245,8	10,66	9,52
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 %	40,2	/	137,5	135,5	258,5	265,9	12,11	9,52

**Tableau 4-7.** Effet ESC sur  $\chi_c$ , MFR,  $\rho$ , d'après les mesures densimétriques, dans le DW et les deux acides, pour toute la paroi du pipe en HDPE, après 1290 j.

	$\chi_c$ (%)	MFR (g/min)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
Etat initial	55%	0,567	0,93
DW	62%	0,818	0,94
HCl 1 %	62%	0,691	0,94
HCl 10 %	62%	0,715	0,94
HCl 20 %	68%	0,552	0,95
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 %	68%	0,757	0,95
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 %	62%	0,679	0,94
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 %	55%	0,818	0,93

## 6. Conclusion

La surface externe du tube est plus rugueuse, plus dure et moins cristalline que la surface interne. Cet état confère au tube une résistance mécanique plus importante à la surface interne, comme confirmé par le comportement mécanique  $\sigma_{vraie} - \epsilon_{vrai}$ .

D'une manière générale, après le contact avec les milieux considérés, et pour les deux surfaces,  $R_z$  a augmenté indiquant la dégradation de la topographie de la surface dûe aux effets de gonflement causée par la sorption des liquides.

HS augmente dans tous les cas considérés après 7j. d'immersion, mais au bout de 1290 j., elle diminue conjointement avec une évolution similaire des valeurs de  $\chi_c$ .

L'écart initial entre la dureté des deux surfaces, interne et externe, est 19,3 %. Après 1290 j. l'écart augmente à 22 % dans *DW* mais diminue dans les concentrations du *HCl* 1 %, 10 % et 20 % à 8 %, 2 % et 5 % respectivement en faveur de la surface externe. Dans le cas du *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, l'écart devient 16,9 %, 14,8 % et 9,7 % pour les trois concentrations 1 %, 10 % et 20 % respectivement.

# **Chapitre 5**

**Effet Des Solvants Sur Le HDPE 100**

## 1. Introduction

Les résines HDPE sont souvent choisies pour fabriquer des structures et des produits à usage technique tels que des films, des tuyaux, des géomembranes, des pièces moulées et des équipements domestiques. Ils rompent sous faibles contraintes en présence d'environnements agressifs comme les alcools, les détergents ou les huiles [Howards 1959, Isaksen 1963, Tonyali 1997]. Étant donné qu'elles sont utilisées régulièrement dans des environnements défavorables, il est nécessaire d'évaluer les conséquences d'un tel contact (sorption, diffusion, perméabilité ou solubilité) et d'évaluer la résistance à la fissuration sous contrainte environnementale (*ESCR*) en cas de dégradation ou vieillissement.

Le [Tableau 5-1](#) résume la résistance chimique des trois résines les plus utilisées dans la fabrication des pipes polymériques: (i) le PVC, (ii) le HDPE et (iii) le PP, Les données illustrent un classement en trois classes de résistance : 1- élevée, 2- limitée et 3- pas de résistance, dans divers environnements chimiques pour deux température 25°C et 60°C [Chemical Resistance Guide 2001, Technical Manual 2013, Wright 2006].

En contact avec l'eau de mer ou le gaz naturel, les trois matériaux présentent une très grande résistance, qui permet leur application dans la distribution de l'eau potable et du gaz. Selon la plupart des tableaux de résistance chimique, l'*ESCR* des plastiques est particulièrement faible dans les solvants, alors que le HDPE à température ambiante reste plus ou moins une bonne option pour de nombreuses applications risquées. En outre, il a été observé que le méthanol avait des effets sur le HDPE moins agressifs que le chloroforme et le toluène, ce dernier est associé à un comportement très oxydant, similaire à celui du benzène et du phénol. Un tel classement est simplement suggestif car il manque de précision et nécessite des méthodes de tests supplémentaires et des données expérimentales, ainsi des explications sur la résistance qualitative envers les différents milieux chimiques [Chaoui 1987, Haager 2006, Ghabeche 2019b].

Lorsqu'une plaque moulée par compression en HDPE est déformée en fluage de 14 MPa à l'air libre et dans le méthanol,  $\sigma_f$  est considérablement réduite de 34 % (à l'air libre) à 8,5 % (dans le méthanol). En outre,  $t_f$  augmente de 7,63 heures (dans l'air libre) à 30,55 heures (dans le méthanol). La rupture dans ces conditions consiste en un étranglement dans l'air et une fracture à faible ductilité dans le méthanol. L'agent *ESC* tel que le méthanol réduit l'énergie de surface, par conséquence, la contrainte critique

nécessaire à l'ouverture de la fissure dans la région interlamellaire [Shinozaki 1986, Ghabeche 2019b].

**Tableau 5-1. Résistance aux produits chimiques [Ghabeche 2019b]**

Environnement	uPVC		HDPE		PP	
	25°C	≥60°C	25°C	≥ 60°C	25°C	≥ 60°C
Eau (Potable ou de mer)	1 (28; +0,2%) **	1	1	1 (90; +0,016%)	1	1 (30; +0,2%)
Gaz naturel	1	-	1	1*	1	-
<b>Méthanol</b>	1		1		2	
Huile de silicone	1	3	1	2	1	1
Acétone	3 (<1; Dissolved)	3	1	3*	1	2-3 (28; +2,9%)
<b>Chloroforme</b>	3	-	2	3*	2	-
<b>Toluène</b>	2-3 (28; +56%)	3	2	3 (90; +5,6%)	2	3
Benzène	3 (30; +41%)	3	3	3 (28; Dissout)	3	3 (28; +24,4%)
Phénol	2 (28; +0,6%)	2	3	3 (90; 0,54%)	3	3 (28; 1,8%)
Huilelubrifiante	1	-	3		1*	1

Classes: 1= Résistant; 2= résistance limitée; 3= non résistant;

\* estimé par les auteurs ;

\*\* (jours d'exposition ; % gain en masse après exposition aux environnements chimiques) [Chemical Resistance Guide 2013]

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet *ESC*, dans deux solvants *TM* et *DCM*, sur les propriétés mécaniques et topographiques, par des tests de sorption et des essais mécaniques. Les résultats obtenus sont discutés en se basant sur l'évolution de la microstructure, analysée par *DRX*, *DSC* et densimétrie.

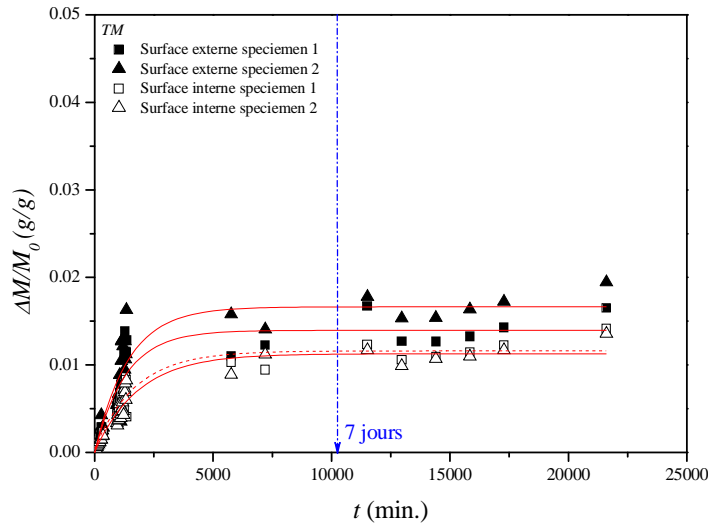
## 2. Gain en masse

En raison des difficultés rencontrées lors de la manipulation du *DCM*, particulièrement sa grande volatilité, les données de sorption sont indisponibles. Cependant, le gain en masse après 7 j. d'exposition est présenté dans le [Tableau 5-2](#). Il est très proche pour les deux surfaces interne et externe, dans les deux milieux, mais 5 fois supérieur que le *TM*.

**Tableau 5-2.** Gain en masse pour les deux surfaces interne et externe après 7 j. d’immersion dans les deux solvants

$(\Delta M/M_0)*100$		
Milieux	SI	SE
<i>DCM</i>	0,0530 ± 0,0012	0,0577 ± 0,0088
<i>TM</i>	0,0178 ± 0,0026	0,0192 ± 0,0001

La Figure 5-1 présente les données expérimentales de la sorption des surfaces interne et externe dans le mélange *TM*. On observe que l’absorption du *TM* commence à se stabiliser après 4 j. d’immersion.



**Figure 5-1.** Gain en masse en fonction du temps d’immersion pour le *TM*, (ligne continue : modèle exponentiel pour la surface externe, ligne en pointillés : modèle exponentiel pour la surface interne).

Le modèle Fickien est très approprié pour la description de la sorption des solvants par le HDPE, avec des coefficients de corrélation  $R^2$  très satisfaisants. Le pourcentage de masse absorbé par la surface externe est supérieur à celui de la surface interne (Tab. 5-3).

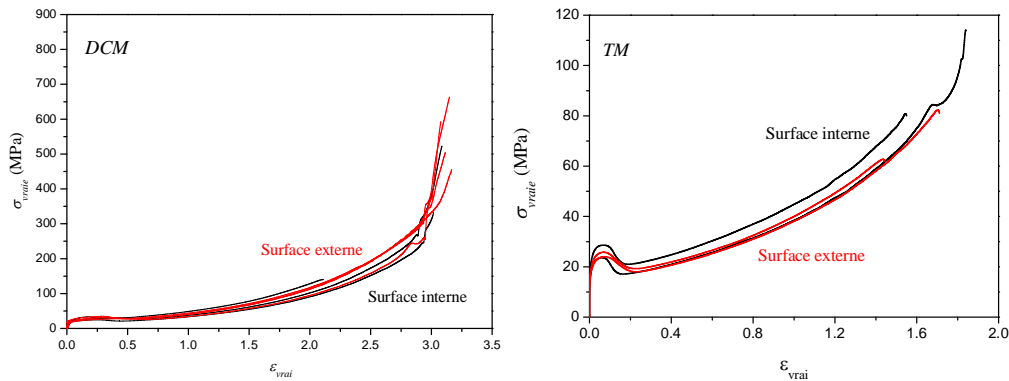
**Tableau 5-3.** Paramètres de corrélation du modèle exponentiel choisi

Milieux		$\frac{\Delta M}{M_0} = ae^{-\frac{t}{b}} + c$							
		SI				SE			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$R^2$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$R^2$
<i>TM</i>	<i>Echantillon 1</i>	-0,01121	1710,57962	0,01160	0,91	-0,01399	1293,49249	0,01395	0,87
	<i>Echantillon 2</i>	-0,01120	1856,17424	0,01127	0,93	-0,01666	1399,57374	0,01664	0,86
<i>DCM</i>		<b>Indisponible</b>							

### 3. Effet sur les propriétés mécaniques

La [Figure 5-2](#) présente le comportement mécanique vrai ( $\sigma$ - $\epsilon$ ), après immersion dans le mélange *TM* et le *DCM* pendant 7 j. Les courbes sont similaires et l'écart devient diffus pour les deux surfaces SI et SE. Dans la littérature, [Alimi et al. \[Alimi 2013\]](#) étudie différentes positions à travers la surface d'un tube en PEHD 80 et montre des tendances similaires pour les deux surfaces SE et SI exposés au *TM* pendant 7 jours.

Le comportement mécanique dans le *DCM* est marqué par un durcissement très important, ayant un module  $\langle G \rangle$  dépassant les 3 GPa. Tandis que ce module est de quelque dizaine de MPa pour le cas du *TM*. Ça traduit l'agressivité du *DCM* envers le HDPE ([Fig. 5-2, cas DCM](#)). L'augmentation du *NDR* est un bon indicateur de la dégradation du HDPE [[Tarin 1979](#), [Séguéla 2007](#), [Humbert 2009](#)].



**Figure 5-2.** Effet *ESC* sur le comportement mécanique, en 7 j., des deux couches interne et externe dans les deux solvants.

Les propriétés mécaniques sont résumées dans le [Tableau 5-4](#). Nous constatons l'augmentation des composantes de contraintes après 7 j. dans les deux solvants.

Afin d'apprécier l'effet des solvants à long terme d'exposition, des filaments vieillis pendant 1290 j. ont été testés. La [Figure 5-3](#) présente les courbes de traction nominale ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) des surfaces SI et SE. Nous remarquons que les filaments ont perdu toutes leurs particularités initiale, et que les écarts entre les deux surfaces sont minimisés. La zone 3 commençant à environ 550 % de déformation ([Chap. 4, § 3](#)), représentant le durcissement plastique du matériau, est considérablement déformée dans le *TM* et presque inexistante dans le *DCM*. Cela signifie que la fin de l'étirage plastique et le début du durcissement pour les deux surfaces n'est plus identifiable. Le [Tableau 5-5](#) compare  $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_f$  et  $\epsilon_f$  déduites des courbes nominales de traction. Les propriétés de SI

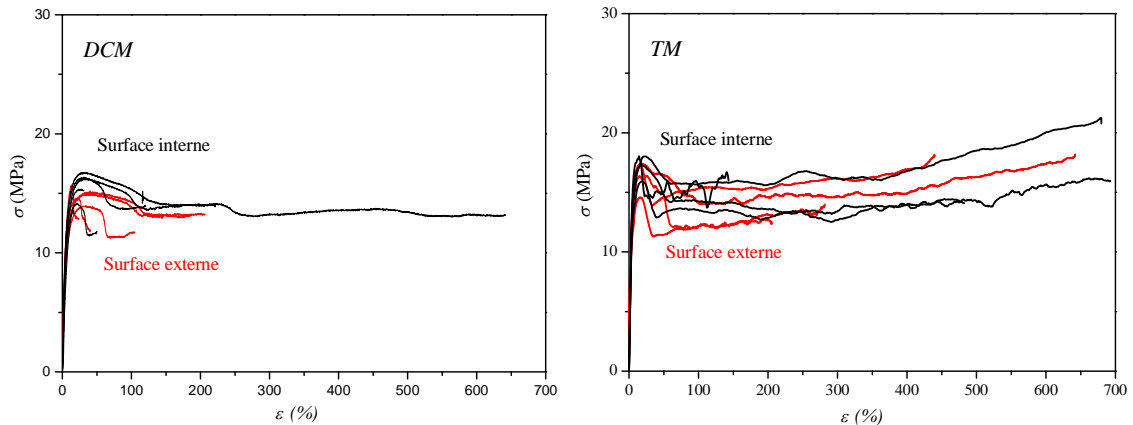
dépassent celles de SE de 50 %, 11 %, 9 % et 6 %, respectivement dans le cas du *TM*, même tendance observée dans le cas du *DCM*.

$$(E, \sigma_y, \sigma_f \text{ et } \varepsilon_f)_{SI} > (E, \sigma_y, \sigma_f \text{ et } \varepsilon_f)_{SE}$$

**Tableau 5-4.** Effet des deux solvants sur les propriétés mécaniques vraies, des deux surfaces, interne et externe, en traction uniaxiale, pour un temps d’immersion de 7 j.

Milieux	<i>Etat initial</i>		<i>DCM</i>		<i>TM</i>	
Surface	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe
<i>E</i> (MPa)	1725,7 ± 93,2	871,3 ± 43,4	1024,5 ± 0,1	202,0 ± 0,1	1056,76 ± 74,27	767,15 ± 76,75
$\sigma_y$ (MPa)	25,28 ± 0,26	22,53 ± 0,21	25,62 ± 0,47	30,09 ± 1,52	25,26 ± 1,35	24,87 ± 0,89
$\varepsilon_y$	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,00
$\sigma_f$ (MPa)	17,15 ± 0,38	15,55 ± 0,38	190,18 ± 3,47	538,94 ± 82,10	62,30 ± 28,02	72,46 ± 9,85
$\varepsilon_f$	1,67 ± 0,11	1,65 ± 0,04	3,91 ± 0,019	3,56 ± 0,01	1,26 ± 0,34	1,57 ± 0,13
<i>NDR</i>	1,39 ± 0,05	1,14 ± 0,02	1,74 ± 0,00	1,48 ± 0,08	1,59± 0,19	1,27 ± 0,11
<i>&lt;G&gt;</i> (MPa)	80,59 ± 30,32	104,12 ± 17,15	1686,42 ± 967,11	3706,06 ± 754,39	51,29 ± 13,87	73,06 ± 14,04

L’immersion dans les solvants réduit les propriétés mécaniques, en conservant l’écart entre les deux surfaces en faveur pour la surface interne.



**Figure 5-3.** Effet *ESC* sur le comportement mécanique, en 1290 j., des deux couches interne et externe dans les deux solvants.

**Tableau 5-5.** Effet des deux solvants sur les propriétés mécaniques nominales, des deux surfaces, interne et externe, en traction uniaxiale, pour un temps d’immersion de 1290 j.

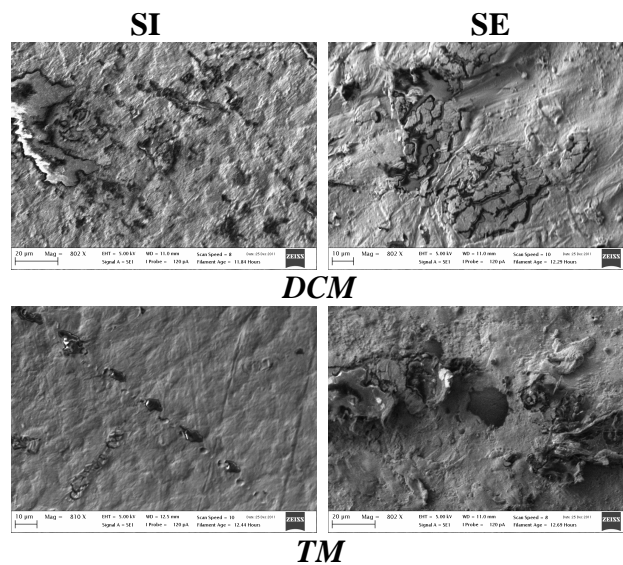
Milieux	Etat initial <sup>(1)</sup>		DCM		TM <sup>(2)</sup>	
	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe
$E$ (MPa)	633,12	610,46	210,10 ± 70,55	180,82 ± 61,83	358,11 ± 16,21	396,65 ± 31,51
$\sigma_y$ (MPa)	17,54	16,90	15,15 ± 0,45	14,12 ± 0,62	16,15 ± 0,65	15,22 ± 1,36
$\varepsilon_f$ (%)	679,34	789,95	328,03 ± 209,18	165,38 ± 40,39	616,53 ± 89,86	311,17 ± 86,25

<sup>(1)</sup> [Rehab 2009], <sup>(2)</sup> [Ghabeche 2019b]

## 4. Effet sur les propriétés de la surface

### 4.1 Effet sur la morphologie

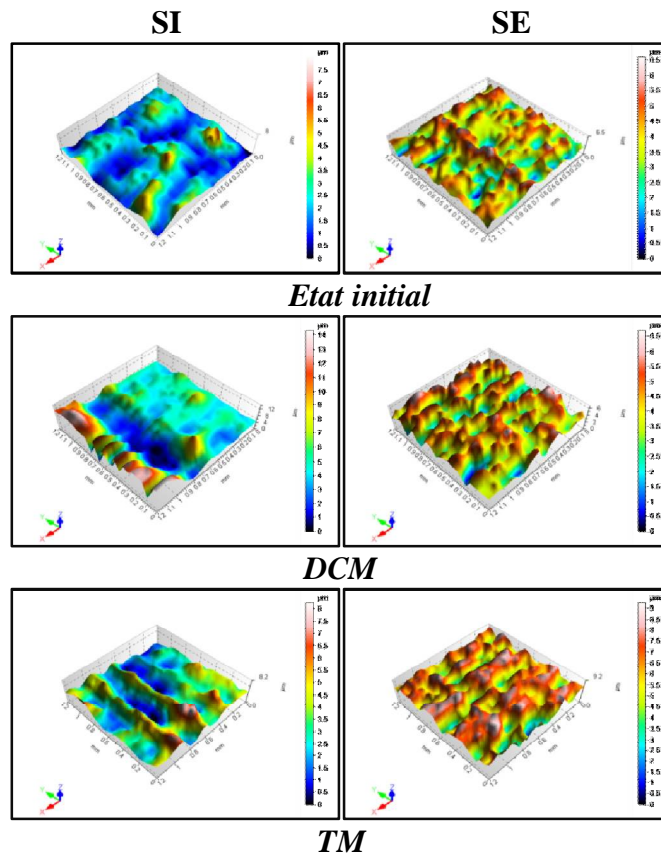
Les observations *MEB* des deux surfaces SI et SE, après 1290 j. dans les deux solvants sont présentées sur la [Figure 5-4](#). Dans le cas du *DCM* ([Fig. 5-4, cas DCM](#)), nous observons une décoloration et l’apparition de fissures en surface externe. Ces effets peuvent être attribués à son pouvoir extractif des *AO* [Mitroka 2013]. En contact avec le *TM*, les observations *MEB* montrent l’arrachement de la matière en SE, tandis que la SI présente une meilleure résistance ([Fig. 5-4, cas TM](#)).



**Figure 5-4.** Effet *ESC* dans les deux solvants, sur la morphologie des deux surfaces, interne et externe du pipe en HDPE.

#### 4.2 Effet sur la microtopographie

La Figure 5-5 présente les microtopographies des deux surfaces SI et SE dans le *TM* et le *DCM*. Les observations montrent l'apparition des creux en SI dépassant les 8  $\mu\text{m}$  dans le *TM* et les 14  $\mu\text{m}$  dans le cas du *DCM*. En surface externe, les piques ne dépassant pas les 9  $\mu\text{m}$  dans le cas du *TM* et 6  $\mu\text{m}$  pour le *DCM* connu par son pouvoir rasant des aspérités. Ces mesures étant très localisées, elles sont à considérer avec réserve, car elles peuvent être très dépendantes de la position de mesure. Toutefois, elles donnent une idée sur la topographie en surfaces.



**Figure 5-5.** Effet *ESC* dans les deux solvants, sur la microtopographie des deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE.

#### 4.3 Effet sur la rugosité

Les résultats des mesures de rugosité pour 7, 21, 28 et 1290 j. sont présentés dans le Tableau 5-6. Initialement la rugosité de SE est deux fois plus importante que celle de SI, ce qui est concevable compte tenu des faits discutés précédemment liés à l'extrusion. Cette tendance est préservée après exposition au *TM* et *DCM*, avec le phénomène de sorption, qui peut jouer un rôle important dans les valeurs enregistrées surtout pour le *DCM*.

Sur la [Figure 5-6](#) nous avons tracé la variation de  $R_z$  en fonction du temps d'immersion pour les deux surfaces et dans les deux solvants. Pour SI, en 7 j.,  $R_z$  augmente de 66 % et 74 % pour le *TM* et le *DCM* respectivement, par rapport à l'état initiale. Alors qu'elle diminue après 1290 j. de 64 % et 25%. Dans le cas de SE, l'augmentation de  $R_z$  est seulement de 17 % et 22 % après 7j. et de 9 % et 43 % après 1290 j. pour le *TM* et le *DCM* respectivement.

La surface du polymère évolue vers un aspect fragile, en raison de la consommation des antioxydants et des réactions d'oxydation avec le solvant [[Fotopoulou 2015](#)]. Il est connu que la fragilisation d'une couche de matériau relativement mince à la surface peut entraîner une micro-fissuration et par la suite une propagation de fissure et le phénomène *SCG* [[Chudnovsky 2012](#), [Chaoui 1987b](#), [Shinozaki 1986](#), [Choi 2005](#)].

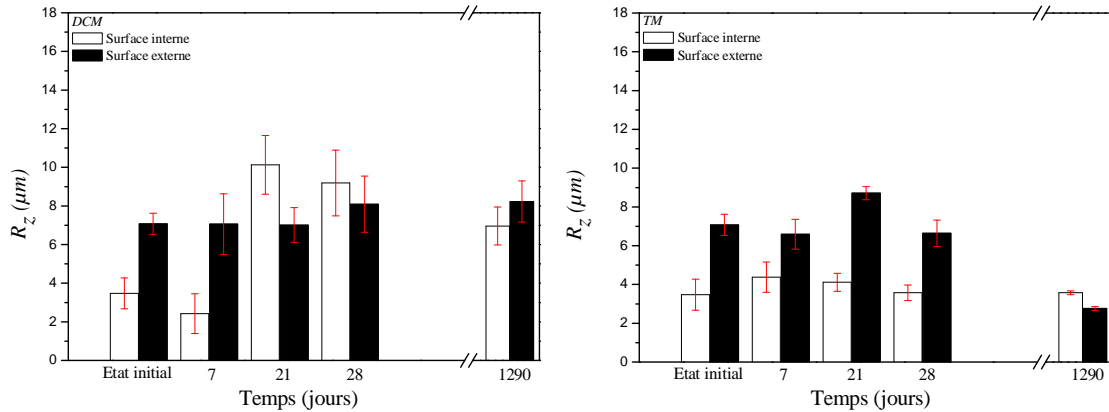
Il est clair que la rugosité initiale influe énormément sur la résistance de la surface aux solvants. Les creux causés par la convection de la chaleur en refroidissement lent en SI, et/ou les traces de la filière lors de l'extrusion et les trempes par eau froide, en SE, représentent des zones vulnérables, prédisposées à piéger les solvants et par la suite à la nucléation du *ESC*.

**Tableau 5-6.** Effet des solvants sur les rugosités des deux surfaces, interne et externe, du pipe en HDPE 100

Temps (j.)	SI			SE		
	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_q$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_q$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>0</b>	0,95±0,07	1,16±0,08	5,37±0,23	1,05±0,04	1,28±0,04	5,75±0,10
<b>DCM</b>						
<b>7</b>	2,00±0,89	2,42±1,03	9,39±3,72	1,20±0,22	1,50±0,31	7,06±1,57
<b>21</b>	2,09±0,36	2,54±0,40	10,13±1,52	1,46±0,18	1,75±0,23	7,01±0,90
<b>28</b>	1,87±0,55	2,28±0,61	9,19±1,70	1,54±0,23	1,86±0,30	8,09±1,46
<b>1290</b>	1,10±0,23	1,44±0,28	6,96±0,98	1,26±0,10	1,57±0,15	8,23±1,07
<b>TM</b>						
<b>7</b>	1,82±0,46	2,24±0,57	8,96±2,24	1,33±0,40	1,62±0,46	6,75±1,68
<b>21</b>	1,75±0,48	2,15±0,56	8,96±2,12	1,05±0,18	1,33±0,21	6,26±0,97
<b>28</b>	1,82±0,31	2,27±0,39	9,75±1,52	1,02±0,30	1,30±0,38	6,21±1,61
<b>1290</b>	0,56±0,05	0,70±0,08	3,19±0,37	0,88±0,05	1,10±0,08	5,20±1,22

Plusieurs travaux de recherche portent sur le contrôle de la rugosité des pipes par la minimisation de la rugosité de la surface de la filière, expérimentalement ça aide à réduire les effets de la peau de requin (*shark-skin*) en permettant un glissement partiel de la masse fondue le long de la paroi de la filière, et en réduisant ainsi l'amplitude de la

concentration de contraintes à la sortie de la filière. Ou par l'injection de FPA, un additif fluoropolymères, sous forme de poudre de cire ou de pastilles, ce qui réduit à la fois le frottement du fondu / paroi et la chute de pression d'écoulement. La complexité du problème impose de prendre en compte d'autres paramètres tels que la résistance à la fusion et le point de séparation fondu / paroi [Arda 2005].

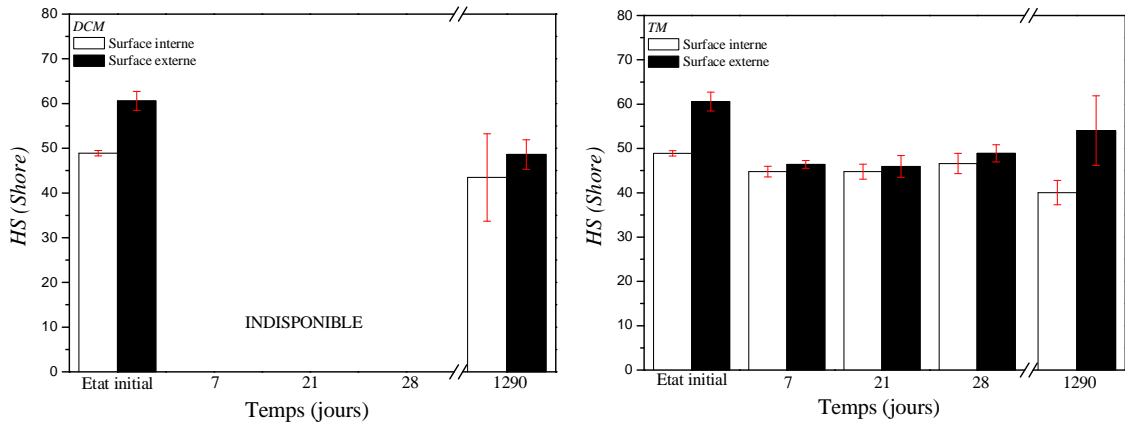


**Figure 5-6.** Effet ESC sur  $R_z$  en surfaces, interne et externe du pipe en HDPE dans les deux solvants.

#### 4.4 Effet sur la dureté

La Figure 5-7 présente l'évolution de la dureté avec le temps d'exposition. La dureté déminue pour les deux milieux, cette diminution est de l'ordre de 5,93 % et 18,2 % en SI, et de 19,3 % et 10,89 % en SE pour le DCM et le TM respectivement.

La dureté est un paramètre lié à la morphologie du PE [Pethrick 2014], quelle que soit la texture du polymère donnée, la dureté est une propriété directement liée à l'épaisseur des lamelles. Des cristallites laminaires plus épaisses avec des énergies de cohésion à l'équilibre plus élevées de SE s'opposent avec une meilleure résistance à la compression plastique sous le pénétrateur que les cristallites plus fines de SI, ce qui est le cas pour les surfaces de tubes extrudés [Rueda 1985]. Dans la littérature, le xylène à 40 °C et 200 bars, entraîne une baisse de la dureté Shore D du PE de 5 % au cours des 2 premières semaines, et s'y stabilise au cours des 300 j. suivants. Encore une fois, le xylène fonctionne comme un agent plastifiant pour la phase amorphe PE [Pethrick 2014].

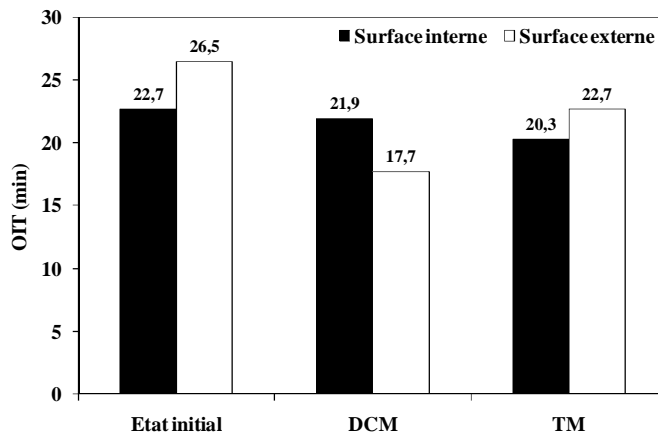


**Figure 5-7.** Effet ESC sur HS en surface du pipe en HDPE en présence du DCM et TM.

### 5. Discussions

Nous avons observé que la dégradation de la rugosité est généralement accompagnée par un arrachement de la matière en surface et une diminution des températures de fusion (Tab. 5-7), il y a aussi la migration des antioxydants qui cause l'oxydation des surfaces, surtout pour SE [Yu 2013].

Le DCM affecte la rugosité de la surface externe plus que la surface interne, il est connu pour son pouvoir arracheur d'AO, il est clair que plus le matériau est amorphe, plus sa perte en AO est importante (Fig. 5-8).



**Figure 5-8.** Effet ESC sur l'OIT dans les deux solvants après 1290 j.

En ce qui concerne la diminution des valeurs de la dureté, dans les deux milieux après 1290 j., la dégradation de  $\chi_c$  peut être une des causes (Tab. 5-6), entre autre la réticulation de la surface, qui est initialement cratère, empêche la chimicrisatallisation responsable de l'augmentation du  $\chi_c$ , comme il a été observé dans le travail de Tresilius

et al. [Tresilius 1982]. La diminution de  $L_c$  affirme les observations de Rueda et al. sur la relation entre  $HS$  et  $L_c$  [Rueda 1985].

**Tableau 5-7.** Effet  $ESC$  sur  $\chi_c$ ,  $T_f$ ,  $L_c$  d'après les mesures  $DSC$ , dans les deux solvants, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, pour la durée 1290 j.

<i>Milieu</i>	$\chi_c$ (%) [ $DSC$ ]		$T_f$ ( $^{\circ}C$ )		$L_c$ (nm)	
	Interne	Externe	Interne	Externe	Interne	Externe
<i>Etat initial</i>	64,2	62,4	140,5	137,6	13,3	13,69
<i>DCM</i>	/	30,6	137,9	136,2	12,80	10,29
<i>TM</i>	42,1	45,8	136,65	136,6	7,86	7,75

Nous avons remarqué que les valeurs des  $\langle \varepsilon \rangle$  diminuent pour le *DCM* mais pas autant pour le *TM*, pour les deux surfaces (Tab. 5-8), après 1290 j. d'exposition. Nous remarquons, quant à  $L_p$  (Tab. 5-8), qu'elles augmentent pour les deux milieux et pour les deux surfaces. Les valeurs des  $d$  ne changent pas pour autant, elles sont très proches pour les deux surfaces dans les deux solvants (Tab. 5-8).

**Tableau 5-8.** Effet  $ESC$  sur  $\chi_c$ ,  $\langle L_p \rangle$ ,  $\langle \varepsilon \rangle$ ,  $d$ , d'après les mesures  $DRX$ , dans les deux solvants, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, pour la durée 1290 j.

<i>Milieux</i>	$\chi_c$ (%) [ $DRX$ ]		$\langle \varepsilon \rangle$ (%)		$\langle L_p \rangle$ (nm)		$d$ (nm)	
	SI	SE	SI	SE	SI	SE	SI	SE
<i>Etat initial</i>	61,3	51,5	1,22	1,16	14,45	15,61	0,408	0,415
<i>DCM</i>	46,6	38,8	1,07	1,02	16,97	17,74	0,417	0,415
<i>TM</i>	44,4	39,9	1,67	1,11	10,84	16,26	0,417	0,414

L'augmentation du  $MFR$  de 37 % et 57 % pour le *DCM* et le *TM* respectivement, renseigne sur l'agressivité de ces deux solvants et la dégradation du Mw (Tab. 5-9).

**Tableau 5-9.** Effet  $ESC$  sur  $\chi_c$ ,  $MFR$  et  $\rho$  d'après les mesures densimétriques dans les deux solvants, pour la surface interne et externe du pipe en HDPE, pour 1290 j.

	$\chi_c$ (%)	$MFR$ (g/min)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<i>Etat initial</i>	55%	0,567	0,93
<i>DCM</i>	55%	0,781	0,93
<i>TM</i>	68%	0,894	0,95

## 6. Conclusion

Les expériences de sorption montrent que l'absorption des deux solvants par la couche externe est supérieure à celle de la couche interne. Ceci est dû aux différences de morphologies attribuées à l'extrusion et au fluide qui agit comme un solvant plastifiant pour la phase amorphe.

L'analyse des comportements  $\sigma$ - $\varepsilon$  indique que le comportement mécanique de SI est bien meilleur que celui de SE. Après 7 j. d'exposition l'effet du *DCM* sur le HDPE se traduit par un important durcissement surtout en surface externe. Pour 1290 j. d'exposition, dans le *DCM*, nous avons observé l'absence du domaine d'étirage plastique, ceci traduit la fragilisation du HDPE 100. Pour le *TM*, l'*ESC* a considérablement minimisé les différences de propriétés entre les deux surfaces, interne et externe. La zone conventionnelle 3 commençant à  $\sim 550\%$  de déformation, qui est liée au durcissement plastique du matériau est fortement déformée par rapport à celle de l'état initial. Pour le temps 7j.  $E$  est réduit de 38 % pour SI alors que pour SE la baisse n'est que de 12 % dans le cas du *TM* et de 40 % pour SI et de 76 % pour SE dans le cas du *DCM*.

La plupart des propriétés obtenues à partir des filaments sont également en faveur pour SI. Lorsque l'on compare SI et SE dans le *TM*, les changements des propriétés restent relativement faibles, à l'exception de  $\sigma_f$  et  $\varepsilon_f$ , car ils ont présenté des augmentations de 20 % et 50 % en faveur pour SI. Après 1290 j. d'exposition,  $E$  a chuté de manière significative par rapport au matériau d'origine à la fois pour SE (35 %) et pour SI (43 %), tandis que  $\varepsilon_f$  pour SE est réduit de 67 %. Dans le *DCM*, l'effet à 1290 j. est très important avec la réduction de  $E$  de 70 % et  $\sigma_y$  de 11 % et  $\varepsilon_f$  de plus de 75 % pour SI et SE. À ce stade, les tuyaux thermoplastiques présentent une transition typique entre rupture ductile et rupture fragile.

SE est plus rugueuse que SI en raison du frottement avec la filière d'extrusion, ce qui entraîne un aspect de peau de requin et des stries linéaires. De plus, les deux surfaces sont mouchetées de petits points noirs qui font probablement référence à un pigment *CB* et à des particules anti-oxydantes ayant migré vers le bord de la surface. La surface interne présente l'aspect distinctif d'un polymère semi-cristallin ayant subi un refroidissement et une cristallisation uniforme, elle est lisse, avec une fine texture sphérolitique asymétrique. Le vieillissement dans les solvants a provoqué l'apparition en surface des agglomérats, sans forme particulière. Sur la surface interne, le phénomène de

rasage a balayé les caractéristiques de la surface d'origine, ceci est confirmé par les mesures de rugosité sur SE qui ont diminué de manière significative.

Initialement, la cristallinité de SI est supérieure à celle de SE. Un effet agressif à court terme peut provoquer une augmentation temporaire de la cristallinité, reflétant la migration des chaînes polymériques courtes et leur réarrangement dans une nouvelle structure ordonnée, chose qui reste à vérifier. Après 1290 j., la cristallinité a diminué pour les deux surfaces avec une tendance similaire observée pour *OIT*. Il est intéressant de noter que l'évolution de la cristallinité et de l'*OIT* présente des similitudes pour le PE en fonction du temps et de la position à travers la paroi du pipe.

## Conclusion générale

L'*ESC* est un problème important dans le comportement en service, à long terme des produits plastiques. 25% des causes des ruptures sont dues à l'*ESC*, qui peut causer des endommagements tout à fait chers après fabrication, par exemple pendant le stockage, l'expédition à l'entrepôt, au point de vente ou pendant des applications à longs termes.

Les pipes en HDPE peuvent enfermer des hétérogénéités de fabrication qui affectent leur durée de vie en service. En premier, il y'a la contrainte résiduelle causée par le processus de refroidissement plaçant la surface interne du pipe sous contrainte de traction tandis que la surface externe est sous contrainte de compression, il suffit qu'une fissure apparait à l'intérieure de la paroi, pour que sa propagation se fait rapidement entraînant la rupture de la conduite. Cette hétérogénéité mécanique conduit à un comportement asymétrique dans le test mécanique entre les deux surfaces de la paroi du pipe en HDPE. En second, la morphologie de la surface interne enclose des creux, qui peuvent piéger les liquides et, après consommation des antioxydants par voie chimique ou physique, s'oxyder rapidement en favorisant l'apparition des fissures.

La structure cœur-peau, causée par le processus de refroidissement des pipes en HDPE lors de l'extrusion, a un effet négatif sur leur ténacité dans le sol, étant donné que la présence d'une couche superficielle déjà dégradée crée un gradient dans les propriétés intrinsèques qui contribue au développement et à la propagation de fissures sous l'effet de l'environnement (*ESC*).

Dans cette étude nous avons parvenu à tirer certaines conclusions :

1. Initialement, la surface interne possède les meilleures qualités morphologiques, structurelles et mécaniques, mais après immersion dans les liquides agressifs, ses propriétés sont rapidement dégradées sous l'effet *ESC* comparées à ceux de la surface externe.
2. La migration des *AO* peut augmenter la rugosité et, combiné à des phénomènes de plastification, dégrader les propriétés des surfaces.
3. La diminution de la cristallinité peut affecter les propriétés mécaniques et dégrade la dureté en surface à long terme d'exposition.
4. *DW* se comporte comme un acide dilué vis-à-vis les surfaces du pipe en HDPE.
5. L'acide chlorhydrique est très agressif comparé à l'acide sulfurique.
6. A court terme d'exposition au solvant, un durcissement assez important a été observé dans le cas du *DCM*.

7. Pour des périodes d'immersion assez longues, le *DCM* est plus agressif comparé au *TM*, avec la disparition du domaine d'étirage à froid lors des essais de traction.

## Références

-A-

[**Abbes 2014**] B. Abbès, F. Abbès, Y. Q. Guo, 2014, Interaction phenomena between packaging and product. In: *Polymers for Packaging Applications*. Apple Academic Press, p. 57-88.

[**Adda 1966**] Y. Adda, J. Philibert, 1966, *La Diffusion dans les Solides*, ed. by Institut National de Sciences et Techniques Nucléaires. Saclay, France, 2, 718 p.

[**Addiego 2006**] F. Addiego, 2006, *Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage*, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

[**Acioli-Moura 2008**] R. Acioli-Moura, X.S. Sun, 2008, Thermal degradation and physical aging of poly(lactic acid) and its blends with starch. *Polymer Engineering & Science*, 48(4), 829–836.

<https://doi.org/10.1002/pen.21019>

[**Ahmed 2019**] I. A. Ahmad, H. K. Kim, S. Deveci, R. Vasant Kumar, 2019, Non-Isothermal Crystallisation Kinetics of Carbon Black- Graphene-Based Multimodal-Polyethylene Nanocomposites, *Nanomaterials*, 9 (1), p. 110.

<https://doi.org/10.3390/nano9010110>

[**Albers 2015**] P. Albers, M. Maier, M. Reisinger, B. Hannebauer, R. Weinand, 2015, Physical boundaries within aggregates-Differences between amorphous, para-crystalline, and crystalline Structures. *Cryst. Res. & Technol.*, 50, p. 846-865.

<https://doi.org/10.1002/crat.201500040>

[**Alimi 2012**] L. Alimi, W. Ghabeche, W. Chaoui, K. Chaoui, 2012, Mechanical properties study in extruded HDPE-80 pipe wall used for natural gas distribution, *Matériaux & Techniques*, 100 (1), p. 79-86.

<https://doi.org/10.1051/mattech/2012004>

[**Alimi 2013**] L. Alimi, K. Chaoui, W. Ghabeche, W. Chaoui, Short-term HDPE pipe degradation upon exposure to aggressive environments, *Mat. Tech.*, 101 (701), 8 p.

<https://doi.org/10.1051/mattech/2013083>

[**Al-Malaika 1991**] S. Al-Malaika, M.D.R.J. Goonetilleka, G. Scott, 1991, Migration of 4-substituted 2-hydroxy benzophenones in low density polyethylene: Part I—Diffusion characteristics. *Polymer Degradation and Stability*, 32 (2), p. 231-247.

[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90053-t](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90053-t)

[**Aminabhavi 1999**] T.M. Aminabhavi, H.G. Naik, 1999, Molecular migration of low sorbing organic liquids into polymeric geomembranes, *Polymer International*, 48 (5), p. 373-381.

[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0126\(199905\)48:5<373::aid-pi149>3.0.co;2-9](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0126(199905)48:5<373::aid-pi149>3.0.co;2-9)

[**Arda 2005**] D.R. Arda, M.R. Mackley, 2005, The effect of die exit curvature, die surface roughness and a fluoropolymer additive on sharkskin extrusion instabilities in polyethylene processing. *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.*, 126, p. 47-61.

<https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2004.12.005>

[**ASTM D 1693**] ASTM, D., 2012, 1693: Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.

[**Anderson 1995**] P.W. Anderson, *Through the Glass Lightly*, 1995, *Science*, 267, p. 1617-1617.

<https://doi.org/10.1126/science.267.5204.1615-e>

[**AWWA 1996**] American Water Works Association, ANSI/AWWA C901-96, 1996, AWWA standard for polyethylene pressure pipe and tubing 13 mm (½") through 76 mm (3") for water service, Denver, Colorado, 32.

<https://www.awwa.org/store/productdetail.aspx?productid=18880>. Accessed 30 June 2018

#### -B-

[**Baltá-Calleja 1981**] F.J. Baltá-Calleja, J. Martinez Salazar, H. Cackovic, J. Loboda-Cackovic, 1981, Correlation of hardness and microstructure in unoriented lamellar polyethylene, *Journal of Materials Science*, 16, p. 739-751.

<https://doi.org/10.1007/BF02402791>

[**Baltá-Calleja 2000**] F.J. Baltá-Calleja, F. Stoyko, 2000, *Microhardness of polymers*, Cambridge University Press., 251 p.

[**Bartolomeo 2003**] P. Bartolomeo, 2003, Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques : Principes de base - État de l'art, *bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 243, p. 47-69.

[https://www.ifsttar.fr/collections/BLPCpdfs/blpc\\_243\\_47-69.pdf](https://www.ifsttar.fr/collections/BLPCpdfs/blpc_243_47-69.pdf)

[**Barron 2008**] D. Barron, C. Birkinshaw, 2008, Ultra-high molecular weight polyethylene - Evidence for a three-phase morphology, *Polymer*, 49 (13-14), p. 3111-3115.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.004>

[**Baena 2012**] L. Baena, F. Jamillo, J.A. Calderon, 2012, Aggressiveness of a 20% bioethanol 80% gasoline mixture on autoparts : II Behavior of polymeric materials, Fuel, 95, p. 312-319.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.003>

[**Begley 2008**] T.H. Begley, J. Brandsch, W. Limm, H. Siebert, O. Piringer, 2008, Diffusion behaviour of additives in polypropylene in correlation with polymer properties. Food Additives & Contaminants: Part A, 25 (11), p. 1409-1415.

<https://doi.org/10.1080/02652030802162747>

[**Belhadi 2016**] S. Belhadi, M. Kaddeche, K. Chaoui, M.A. Yallese, 2016, Machining Optimization of HDPE Pipe Using the Taguchi Method and Grey Relational Analysis. Int Polymer Processing XXXI, 4, p. 491-502.

<https://doi.org/10.3139/217.3271>

[**BS EN ISO 868 1988**] BS EN ISO 868, 1988, Plastics and Ebonite – Determination of Indentation Hardness by Means of a Durometer (Shore Hardness).

[**Bunn 1936**] C.W. Bunn, 1939, The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons: The shape of the CH<sub>2</sub> group, Transactions of the Faraday Society, 35, p. 482-491.

<https://doi.org/10.1039/TF9393500482>

[**Brown 1995**] N. Brown, X. Lu, 1995, A fundamental theory for slow crack growth in polyethylene, Polymer, p. 543-548.

[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)91563-M](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91563-M)

[**Brown 2002**] R. Brown, 2002, Handbook of Polymer Testing Short-Term Mechanical Tests, Rapra Technology Limited, 226 p.

[**Brown 1999**] R. Brown, Handbook of Polymer Testing: Physical Methods, 1999, Rapra Technology Limited, 860 p.

-C-

[**Cameron 1985**] G.G. Cameron, B.R. Main, 1985, The action of concentrated sulphuric acid on polyethylene and polypropylene: Part 2-Effects on the polymer surface. Polymer Degradation and Stability, 11(1), p. 9-25.

[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(85\)90113-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(85)90113-2)

[**Castillo Montes 2012**] J. Castillo Montes, D. Cadoux, J. Creus, S. Touzain, E. Gaudichet-Maurin, O. Correc, 2012, Ageing of polyethylene at raised temperature in contact with chlorinatedsanitary hot water. Part I: Chemical aspects. Polymer Degradation & Stability, 97, p. 149-157.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.007>

[**Cazenav 2005**] J. Cazenave, 2005, Sur le compromis rigidité/durabilité du polyéthylène haut densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation, Thèse, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, France.

<http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2005/cazenave/these.pdf>

[**Colin 2006**] X. Colin, J. Verdu, 2006, Polymer degradation during processing, C. R. Chimie, 9, p. 1380-1395.

<https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.06.004>

[**Chaoui 1987a**] K. Chaoui, A. Moet, A. Chudnovsky, 1987, Effects of processing conditions on the long-term strength of MDPE pipes. In: Tenth plastic fuel gas pipe symposium, American Gas Association.

[**Chaoui 1987b**] K. Chaoui, A. Chudnovsky, A. Moet, 1987, Effect of residual stress on crack propagation in MDPE pipes, Journal of Materials Science, 22 (11), p. 3873-3879.

<https://doi.org/10.1007/BF01133334>

[**Charara 1992**] Z.N. Charara, J.W. Williams, R.H. Schmidt, M.R. Marshall, 1992, Orange Flavor Absorption Into Various Polymeric Packaging Materials. Journal of Food Science, 57 (4), p. 963-968.

<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb14334.x>

[**Chen 2014**] Y. Chen, Y. Lei, H. Zou, M. Liang, Y. Cao, 2014, Structural and rheological property relationship of bimodal polyethylene with improved environment stress cracking resistance, Polymer Science Series A, 56 (5), p. 671-680.

<https://doi.org/10.1134/s0965545x14050058>

[**Cheng 1998**] Y.T. Cheng, C.M. Cheng, 1998, Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, Applied Physics Letters, 73 (5), p. 614-616.

<https://doi.org/10.1063/1.121873>

[**Cheng 2008**] J.J. Cheng, M.A. Polak, A. Penlidis, 2008, A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 45, p. 599-611.

<https://doi.org/10.1080/10601320802168728>

[**Chiang 2002**] I.J. Chiang, C.C. Chau, S. Lee, 2002, The mass transport of ethyl acetate in syndiotactic polystyrene, Polymer Engineering & Science, 42 (4), p. 724-732.

<https://doi.org/10.1002/pen.10984>

- [**Choi 2005**] B.-H. Choi, Z. Zhou, A. Chudnovsky, S.S. Stival, K. Sehanobish, C.P. Bosnyak, 2005, Fracture initiation associated with chemical degradation: observation and modelling, *International Journal of Solids & Structures*, 42, p. 681-695.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2004.06.028>
- [**Choi 2009**] B.-H. Choi, A. Chudnovsky, R. Paradkar, W. Michie, Z. Zhou, P.M. Cham, 2009, Experimental and theoretical investigation of stress corrosion crack (SCC) growth of polyethylene pipes, *Polymer Degradation & Stability*, 94, p. 859-867.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.016>
- [**Chudnovsky 1999**] A. Chudnovsky, Y. Shulkin, 1999, Application of the crack layer theory to modeling of slow crack growth in polyethylene, *International journal of fracture*, 97 (1-4), p. 83-102.  
<https://doi.org/10.1023/a:1018683624720>
- [**Chudnovsky 1999**] A. Chudnovsky, Z. Zhou, H. Zhang, K. Sehanobish, 2012, Lifetime assessment of engineering thermoplastics, *Int. J. Eng. Sci.*, 59, p. 108-139.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2012.03.016>
- [**Colin 2011**] X. Colin, G. Minard, 2011, Chemical degradation of polyethylene pipes due to water-based disinfectants, *Society of Plastics Engineers (SPE)*.  
<http://4spepro.org/pdf/003631/003631.pdf>.
- [**Colin 2009a**] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, 2009, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide, I. Chemical aspects, *Polym.Eng. Sci.*, 49, p. 1429-1437.  
<https://doi.org/10.1002/pen.21258>
- [**Colin 2009b**] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, 2009, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide, Part II - lifetime prediction, *Polymer Engineering Science* 49, p. 1642-1652.  
<https://doi.org/10.1002/pen.21387>
- [**Colin 2009c**] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, 2009, Towards a non-empirical kinetic model for the lifetime prediction of polyethylene pipes transporting drinking water, *Macromolecules Symposium*, 286, p. 81-88.  
<https://doi.org/10.1002/masy.200951210>
- [**CPPA 2000**] Corrugated Polyethylene Pipe Association (CPPA), 2000, *Hydraulic Considerations for Corrugated Polyethylene Pipe*, The Plastics Pipe Institute Inc., (PPI), Washington, USA.

<https://plasticpipe.org/drainage/>

[**Crank 1975**] J. Crank, 1975, The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford, 2nd Ed. 414 p.

<http://www->

[eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS%26COMPONENTS/Xe\\_damage/Crank-The-Mathematics-of-Diffusion.pdf](http://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS%26COMPONENTS/Xe_damage/Crank-The-Mathematics-of-Diffusion.pdf)

[**Chemical Resistance Guide 2001**] Chemical Resistance Guide: Thermoplastic Piping System, 2001, IPEX publication, 71 p.

<http://www.ipexinc.com>

[**Technical Manual 2013**] Technical Manual, PVC Pressure Pipe & Fittings, 2013, Chapter: Performance charts, Vinidex Pty Limited, p. 12-29. Consulted on 5/5/2018.

[http://www.vinidex.com.au/wpcontent/uploads/2013/03/VIN014\\_PVC\\_Technical\\_Manual.pdf](http://www.vinidex.com.au/wpcontent/uploads/2013/03/VIN014_PVC_Technical_Manual.pdf)

#### -D-

[**Douminge 2010**] L. Douminge, 2010, Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, Thèse, Université de La Rochelle, France, 165 p.

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00541017/document>

[**Deveci 2018**] S. Deveci, N. Preschilla, B. Eryigit, 2018, Effect of carbon black distribution on polyethylene pipes, Proceedings, 19th Plastic Pipes Conference, PPXIX, September 24 - 26, Las Vegas, Nevada.

[https://www.researchgate.net/publication/328518186\\_Effect\\_of\\_carbon\\_black\\_distribution\\_on\\_polyethylene\\_pipes](https://www.researchgate.net/publication/328518186_Effect_of_carbon_black_distribution_on_polyethylene_pipes)

[**Dhoot 2001**] S.N. Dhoot, B.D. Freeman, M.E. Stewart, A.J. Hill, 2001, Sorption and transport of linear alkane hydrocarbons in biaxially oriented polyethylene terephthalate. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 39 (11), p. 1160-1172.

<https://doi.org/10.1002/polb.1092>

[**DIN 50156**] Metallic Materials – Leeb Hardness Test, DIN 50156, Parts 1 to 3, Deutsches Institut für Normung e. V., 2007.

[https://infostore.saiglobal.com/en-us/Standards/DIN-50156-1-2007-373160\\_SAIG\\_DIN\\_DIN\\_849210/](https://infostore.saiglobal.com/en-us/Standards/DIN-50156-1-2007-373160_SAIG_DIN_DIN_849210/)

[**Du 2013**] F. Du, G.J. Woods, D. Kang, K.E. Lansey, R.G. Arnold, 2013, Life Cycle Analysis for Water and Wastewater Pipe Materials. J. Environ. Eng., 139 (5), p. 703-711.

<https://doi.org/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.00006383>

[**Du 2016**] Y. Du, X. Jiang, G. Lv, Y. Jin, F. Wang, Y. Chi, J. Yan, A. Buekens, 2016, TG-DSC and FTIR study on pyrolysis of irradiation cross-linked polyethylene. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19 (4), p. 1400-1404.

<https://doi.org/10.1007/s10163-016-0530-z>

-E-

[**Ehrenstein 2000**] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, 2000, *Matériaux polymères*, Paris : Hermes science.

<https://www.decitre.fr/livres/materiaux-polymeres-9782746201491.html>

[**Escobal 1999**] A. Escobal, C. Iriundo, I. Katimed, 1999, Organic solvents adsorbed in polymeric films used in food packaging: Determination by head-space gas chromatography, *Polymer Testing*, 18, p. 249-255.

[https://doi.org/10.1016/s0142-9418\(98\)00022-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9418(98)00022-1)

-F-

[**Fayolle 2005**] B. Fayolle, J. Verdu, 2005, Vieillessement physique des matériaux polymères, *Technique de l'ingénieur*, AM 3150, p. 1-19.

[**Ferrara 2001**] G. Ferrara, M. Bertoldo, M. Scoconi, F. Ciardelli, 2001, Diffusion coefficient and activation energy of Irganox 1010 in poly(propylene-co-ethylene) copolymers, *Polymer Degradation and Stability*, 73 (3), p. 411-416.

[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00121-5)

[**Frank 2009**] A. Frank, G. Pinter, R.W. Lang, 2009, Prediction of the remaining lifetime of polyethylene pipes after up to 30 years in use, *J. Polymer Testing*, 28, p. 737-745.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.06.004>

[**Fabris 2015**] R. Fabris, J. Denman, K. Braun, L. Ho, M. Drikas, 2015, Surface analysis of pilot distribution system pipe autopsies: The relationship of organic and inorganic deposits to input water quality, *Water Res.*, 87, p. 202-210.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.031>

[**Fleissner 1992**] M. Fleissner, 1992, Characterization of polymer molecular mass distribution from rheological measurements, *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 61 (1), p. 324-341.

<https://doi.org/10.1002/masy.19920610126>

[**Fotopoulou 2015**] K.N. Fotopoulou, H.K. Karapanagioti, 2015, Surface Properties of Beached Plastic, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 22 (14), p. 11022-11032.

<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4332-y>

[Fraye 1977] P.D. Frayer, P.P.-L. Tong, W.W. Dreher, 1977, The role of intercrystalline links in the environmental stress cracking of high density polyethylene, *Polymer engineering and science*, 17 (1), p. 27 - 31.

<https://doi.org/10.1002/pen.760170105>

-G-

[Gill 1999] T. Gill, R. Knapp, S. Bradley, W. Bradley, 1999, Long term durability of crosslinked polyethylene tubing used in chlorinated hot water systems, *Plastics, Rubber and Composites*, 28, p. 309-313.

<https://doi.org/10.1179/146580199101540448>

[Ghabeche 2015] W. Ghabeche, L. Alimi, K. Chaoui, Degradation of plastic pipe surfaces in contact with an aggressive acidic environment, *Energy Procedia*, 74, p. 351-364.

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.625>

[Ghabeche 2019a] W. Ghabeche, K. Chaoui, 2019, An Investigation into Property Variances Between Outer and Inner HDPE Pipe Layers, *MECHANIKA*, 25 (2), p. 99-106.

<http://dx.doi.org/10.5755/j01.mech.25.2.22115>

[Ghabeche 2019b] W. Ghabeche, K. Chaoui, N. Zeghib, 2019, Mechanical properties and surface roughness assessment of outer and inner HDPE pipe layers after exposure to toluene methanol mixture, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 103, p. 2207-2225.

<https://doi.org/10.1007/s00170-019-03651-z>

[Gaudichet-Maurin 2005] E. Gaudichet-Maurin, 2005, Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau, Thèse, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Paris, France, 188 p.

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001528/document>

[Gedde 1990] U.W. Gedde, M. Ifwarson, 1990, Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe, *Polym. Eng. Sci.*, 30 (4), p. 202-210.

[Guo 2010] Y. Guo, Q. Wang, S. Bai, 2010, The Effect of Rotational Extrusion on the Structure and Properties of HDPE Pipes, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49 (9), p. 908-915.

<http://dx.doi.org/10.1080/03602551003773098>

**-H-**

[**Habib 2013**] Mohamedou Isselmou Mohamed Habib, 2013, Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères, Thèse, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français, 217 p.

[**Hamlaoui 2015**] N. Hamlaoui, O. Bendjeddou, K. Chaoui, 2015, Contribution à l'étude expérimentale de l'énergie de rupture à travers la paroi d'un tube de gaz en HDPE-100, 22nd CFM, AFM, Lyon, France.

<http://www.univ-tebessa.dz/fichiers/guelma/67580.pdf>

[**Hamlaoui 2017**] N. Hamlaoui, S. Azzouz, K. Chaoui, Z. Azari, M.A. Yallese, 2017, Machining of tough polyethylene pipe material: Surface roughness and cutting temperature optimization, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 92 (5-8), p. 2231-2245.

<https://doi.org/10.1007/s00170-017-0275-4>

[**Hansen 2000**] C.M. Hansen, 2000, Hansen solubility parameters, a user's handbook, CRC, Boca Raton, FL.

<https://pdfs.semanticscholar.org/2b33/89e52b0f4e42d0aaf4a1bd2b91f308d874e6.pdf>

[**Hansen 2004**] C.M. Hansen, 2004, Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers, Progress in Organic Coatings, 51, p. 55-66.

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.05.002>

[**Herrmann 2011**] K. Herrmann, 2011, Hardness Testing: Principles and Application, ASM International®Materials Park, Ohio 44073-0002, 261 p.

[www.asminternational.org](http://www.asminternational.org)

[**Hassinen 2004**] J. Hassinen, M. Jundback, M. Ifwarson, U. Gedde, 2004, Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water, Polymer Degradation & Stability, 84, p. 261-267.

<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2003.10.019>

[**Haward 1993**] R.N. Haward, 1993, Strain Hardening of Thermoplastics, Macromolecules, 26, p. 5860-5869.

<https://doi.org/10.1021/ma00074a006>

[**Hay 1995**] J.N. Hay, The physical ageing of amorphous and crystalline polymers, 1995, Pure and applied chemistry, 67 (11), p. 1855-1858.

<https://doi.org/10.1351/pac199567111855>

[**Hoàng 2008**] E.M. Hoàng, D. Lowe, 2008, Lifetime prediction of a blue PE100 water pipe, Polymer Degradation & Stability, 93, p. 1496-1503.

<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2008.05.008>

[**Hoekstra 1995**] H.D. Hoekstra, J.L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, J. Verdu, 1995, UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization, *Polymer degradation and stability*, 49 (2), p. 251-262.

[**Hough 1996**] M.C. Hough, D.C. Wright, 1996, Two new test methods for assessing environmental stress cracking of amorphous thermoplastics, *Polymer Testing*, 15 (5), p. 407-421.

[https://doi.org/10.1016/0142-9418\(95\)00048-8](https://doi.org/10.1016/0142-9418(95)00048-8)

[**Hubert 2002**] L. Hubert, L. David, R. Séguéla, G. Vigier, C. Corfias-Zuccalli, Y. Germain, 2002, Physical and Mechanical Properties of Polyethylene for Pipes in Relation to Molecular Architecture. II. Short-Term Creep of Isotropic and Drawn Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, p. 2308-2317.

<https://doi.org/10.1002/app.10538>

[**Humbert 2009**] S. Humbert, 2009, Influence de la topologie moléculaire et de lamicrostructure sur les propriétés mécaniques desPolyéthylènes, Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 262 p.

<https://www.theses.fr/147402913>

**-J-**

[**Jabarin 2003**] S.A. Jabarin, E.A. Lofgren, 2003, Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 53, p. 411-423.

[**Jansen 2006**] J.A. Jansen, 2006, Failure analysis of polymers often shows that the part failed after the material changed from a ductile to a brittle microstructure, *Advanced Materials & Processes*, p. 39-42.

[http://www.madisongroup.com/publications/Janse\\_ASM\\_Ductile\\_to\\_Brittl\\_Combined.pdf](http://www.madisongroup.com/publications/Janse_ASM_Ductile_to_Brittl_Combined.pdf)

[**Johansson 1993**] L. Johansson, J. Löfroth, 1993, Diffusion and interaction in gels and solutions. 4. Hard sphere Brownian dynamics simulations, *The Journal of Chemical Physics*, 98 (9), p. 7471-7479.

<https://doi.org/10.1063/1.464686>

[**Joy 2011**] J.J. Cheng, A.M. Polak, A. Penlidis, 2011, Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene, *Tunnelling and Underground Space Technology*, 26, p. 582-593.

<https://doi.org/10.1016/j.tust.2011.02.003>

**-K-**

[**Kambour 1973**] R.P. Kambour, C.L. Gruner, E.E. Romagosa, 1973, Solvent crazing of dry polystyrene and dry crazing of plasticized polystyrene, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 11 (10), p. 1879-1890.

<https://doi.org/10.1002/pol.1973.180111003>

[**Kaddeche 2012**] M. Kaddeche, K. Chaoui, M.A. Yallese, Cutting parameters effects on the machining of two high density polyethylene pipes resins, *Mechanics & Industry*, 13, 2012, p. 307-316.

<https://doi.org/10.1051/meca/2012029>

[**Kausch 2005**] H.H. Kausch, 2005, *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers II*, Springer Science & Business Media, 262 p.

[**Kazimi 2014**] M.R. Kazimi, C.K.M. Faizal, S. Shima, T.S. Jamari, M.D. Naqvi, 2014, Sulfonation of polyethylene improves functionality for fabricating technical textiles.

<https://doi.org/10.2417/spepro.005306>

[**Kenako 2004**] M. Kaneko, S. Kumagai, T. Nakamura, H. Sato, 2003, Study of sulfonation mechanism of low-density polyethylene films with fuming sulfuric acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (4), p. 2435-2442.

<https://doi.org/10.1002/app.13404>

[**Kiass 2005**] N. Kiass, R. Khelif, L. Boulanouar, K. Chaoui, Experimental approach to mechanical property variability through a high-density polyethylene gas pipe wall, 2005, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, p. 272-281.

<https://doi.org/10.1002/app.21713>

[**Kim 2015**] K.W. Kim, H.M. Lee, B.S. Kim, S.H. Hwang, L.K. Kwac, K.H. An, B.J. Kim, 2015, Preparation and thermal properties of polyethylene-based carbonized fibers, *Carbon Letters*, 16 (1), p. 62-66.

<http://dx.doi.org/10.5714/CL.2015.16.1.062>

[**Klein 1976**] J. Klein, B.J. Briscoe, 1976, Diffusion of large molecules in polymers: a measuring technique based on microdensitometry in the infra-red. *Polymer*, 17 (6), p. 481-484.

[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(76\)90126-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90126-9)

[**Kong 2002**] Y. Kong, J.N. Hay, 2002, The measurement of crystallinity of polymers by DSC, *Polymer*, 43, p. 3873-3878.

[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00235-5)

[**Kramer 1983**] E.J. Kramer, 1983, Microscopic and molecular fundamentals of crazing. In: Kausch H.H. (eds) Crazing in Polymers, Advances in Polymer Science, 52-53, Springer, Berlin, Heidelberg, 56 p.

<https://doi.org/10.1007/bfb0024055>

[**Kriston 2008**] I. Kriston, E. Földes, P. Staniek, B. Pukànszky, 2008, Dominating reactions in the degradation of HDPE during long term ageing in water, Polymer Degradation & Stability, 93, p. 1715-1722.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.006>

[**Krushelnitzky 2013**] R.P. Krushelnitzky, R.W.I. Brachman, 2013, Buried high-density polyethylene pipe deflections at elevated temperatures, Geotextiles & Geomembranes, 40, p. 69-77.

<https://doi.org/10.1016/j.geotextmem.2013.08.001>

[**Kulkarni 2003**] S.B. Kulkarni, M.Y. Kariduraganavar, T.M. Aminabhavi, 2003, Sorption, diffusion, and permeation of esters, aldehydes, ketones, and aromatic liquids into tetrafluoroethylene/propylene at 30, 40, and 50°C, Journal of Applied Polymer Science, 89 (12), p. 3201-3209.

<https://doi.org/10.1002/app.2376>

[**Kurelec 2005**] L. Kurelec, M. Teeuwen, H. Schoffeleers, R. Deblieck, 2005, Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene, Polymer, 46, p. 6369-6379.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.061>

-L-

[**Lasfar 2015**] S. Lasfar, A. Latrach, M. Chergui, A. Choukir, A. Diab, 2015, Gravimetric, mechanical and chemical characterization of different materials used in sewers systems: Polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP) and high density polyethylene (HDPE), aged in sulfuric acid at 60°C, Research Inventy: International Journal Of Engineering And Science, 5 (4), p. 1-10.

[https://www.academia.edu/12438624/Gravimetric\\_mechanical\\_and\\_chemical\\_characterization\\_of\\_different\\_materials\\_used\\_in\\_sewers\\_systems\\_Polyvinyl\\_chloride\\_PVC\\_polypropylene\\_PP\\_and\\_high\\_density\\_polyethylene\\_HDPE\\_aged\\_in\\_sulfuric\\_acid\\_at\\_60\\_C](https://www.academia.edu/12438624/Gravimetric_mechanical_and_chemical_characterization_of_different_materials_used_in_sewers_systems_Polyvinyl_chloride_PVC_polypropylene_PP_and_high_density_polyethylene_HDPE_aged_in_sulfuric_acid_at_60_C)

[**Lasfar 2014**] S. Lasfar, I. Moualif, A. Latrach, M. Chergui, A. Choukir, and A. Diab, Resistance of different materials used in sewers systems: Polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP) and High density polyethylene (HDPE) to sulfuric acid and sodium

sulfate attack, 2014, International Journal of Engineering Research and Applications, 4 (2), p. 670 - 678.

<https://pdfs.semanticscholar.org/4cff/b394202a6684ec4e6a383eed61e2c1954ea5.pdf>

[**Leeb 1978**] D.H. Leeb, 1978, New Dynamic Method for Hardness Testing of Metallic Materials, VDI-Report No. 308, The Association of German Engineers, p. 123-128.

[**Leeb 1986**] D. Leeb, 1986, Definition of the Hardness Value 'L' in the EQUOTIP Dynamic Measuring Method, VDI-Report No. 583, The Association of German Engineers, p. 109-133

[**Le Clerc 2006**] C. Le Clerc, 2006, Mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques, Thèse, Ecole des Mines de Paris, France.

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00164759/document>

[**Le Parlouër 2012**] P. Le Parlouër, 2012, Formation en analyse thermique, Algérie.

<http://www.ictac.org>.

[**Lin 2007**] W. Lin, 2007, The application of Raman spectroscopy to three-phase characterization of polyethylene crystallinity, Polymer Testing, 26 (6), p. 814-821.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.05.004>

[**Lustiger 1983**] A. Lustiger, R.L. Markham, 1983, Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions, Polymer, p. 1647-1654.

[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90187-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90187-8)

-M-

[**Martinez-Salazar 1985**] J. Martinez-Salazar, F.J. Balta Calleja, 1985, Mechanical model on polyethylene blends as revealed by microhardness, Journal of Materials Science Letters, 4, p. 324-326.

[**Mendes 2003**] L.C. Mendes, E.S. Rufino, F.O.C. de Paula, A.C. Jr. Torres, 2003, Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City, Polym. Degrad. & Stabil., 79, p. 371-383.

[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00337-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00337-3)

[**Mitroka 2013**] S.M. Mitroka, T.D. Smiley, J.M. Tanko, A.M. Dietrich, 2013, Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water, Polymer Degradation and Stability, 98, p 1369-1377.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.020>

[**Morteza Nia 2012**] S. Morteza Nia, F. Othman, 2012, Cost analysis of pipes for application in sewage systems, *Journal of Materials and Design*, 33, p. 356- 361.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.01.062>

[**Mouallif 2011**] I. Mouallif, A. Latrach, M. Chergui, A. Benali, and N. Barbe, 2011, FTIR study of HDPE structural changes, moisture absorption and mechanical properties variation when exposed to sulphuric acid aging in various temperatures, *IRevue.I NIST - CNRS France, Maison de la Mécanique, CFM 2011*, 824.

[**Mouallif 2013**] I. Mouallif, A. Latrach, M. Chergui, A. Benali, M. Elghorba, and N. Barbe, 2013, Effet du vieillissement sulfatique sur les propriétés hygrothermiques et mécaniques des composites polyester/fibre de verre, *Revue Science Lib.*, 5.

[**Mohney1988**] S.M. Mohney, R.J. Hernandez, J.R. Giacini, B.R. Harte, J. Miltz, 1988, Permeability and Solubility of d-Limonene Vapor in Cereal Package Liners, *Journal of Food Science*, 53 (1), p. 253-257.

<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb10222.x>

[**Moisan 2000**] J.Y. Moisan, 1980, Les additifs du polyéthylène - III : Influence de l'orientation, *European Polymer Journal*, 16, p. 997-1002.

[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(80\)90182-2](https://doi.org/10.1016/0014-3057(80)90182-2)

[**Montes 2012**] J.C. Montes, D. Cadoux, J. Creus, S. Touzain, E. Gaudichet-Maurin, O. Correc, 2012, Ageing of polyethylene at raised temperature in contact with chlorinated sanitary hot water. Part I: Chemical aspects. *Polymer Degradation and Stability*; 97, p. 149-157.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.007>

-N-

[**Narasimha 2013**] M. Narasimha, R. Rejikumar, 2013, Plastic Pipe Defects Minimization, *International journal of innovation research and development*, 2 (5).

[http://internationaljournalcorner.com/index.php/ijird\\_ojs/article/view/133488/92694](http://internationaljournalcorner.com/index.php/ijird_ojs/article/view/133488/92694)

[**Nie 2014**] M. Nie, Q. Wang, S. Bing Bai, Z. Li, A. Huang, 2014, The formation and evolution of the hierarchical structure of polyethylene pipe during extrusion processing, *Journal of Macromolecular Science , Part B: Physics*, 53, p. 205-216.

<https://doi.org/10.1080/00222348.2013.810092>

-P-

[**Patzlaff 2006**] M. Patzlaff, A. Wittebrock, K.-H. Reichert, 2006, Sorption studies of propylene in polypropylene. Diffusivity in polymer particles formed by different polymerization processes, *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (4), p. 2642-2648.

<https://doi.org/10.1002/app.22723>

[**Peacock 2000**] A.J. Peacock, 2000, Handbook of polyethylene: structure, properties and applications, Marcel Dekker, New York, 544 p.

[**Pethrick 2014**] R.A. Pethrick, W.M. Banks, M. Brodesser, 2014, Ageing of thermoplastic umbilical hose materials used in a marine environment: 1- Polyethylene, Proc. I. Mech. E. Part L: J. Mater.: Design & Appl., 228 (1), p. 45-62.

<https://doi.org/10.1177/1464420713482827>

[**Pinter 2007**] G. Pinter, M. Haager, R.W. Lang, 2007, Influence of nonylphenol–polyglycol–ether environments on the results of the full notch creep test, J. Polymer Testing, 26, p. 700-710.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.01.010>

[**Poduška 2014**] J. Poduška, J. Kucera, P. Hutar, M. Sevcik, J. Krivanek, J. Sadilek, L. Nahlik, 2014, Residual stress distribution in extruded polypropylene pipes, Polymer Testing, 40, p. 88-98.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.08.006>

[**Poduška 2016**] J. Poduška, P. Hutař, J. Kučera, A. Frank, J. Sadílek, G. Pinter, L. Náhlík, 2016, Residual stress in polyethylene pipes. Polymer Testing, 54, p. 288-295.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.07.017>

[**Pons 2012**] C. Pons, 2012, Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux, Thèse, Université Paris-Est, France, 205 p.

#### -R-

[**Rehab 2009**] S. Rehab-Bekkouche, W. Ghabeche, M. Kaddeche, N. Kiass, K. Chaoui, 2009, Mechanical behaviour of machined polyethylene filaments subjected to aggressive chemical environments, MECHANIKA, 3 (77), p. 40-46.

[https://www.researchgate.net/publication/235949101\\_Mechanical\\_behaviour\\_of\\_machined\\_polyethylene\\_filaments\\_subjected\\_to\\_aggressive\\_chemical\\_environments](https://www.researchgate.net/publication/235949101_Mechanical_behaviour_of_machined_polyethylene_filaments_subjected_to_aggressive_chemical_environments)

[**Rehab 2015**] S. Rehab Bekkouche, T. Lachouri, K. Chaoui, 2015, Characterization and Modeling of the Residual Deformations in the Polyethylene Pipes with a High Density of Gas Transport, American Journal of Science and Technology, 2 (2), p. 33-37.

[https://www.researchgate.net/publication/274897142\\_Characterization\\_and\\_Modeling\\_of\\_the\\_Residual\\_Deformations\\_in\\_the\\_Polyethylene\\_Pipes\\_with\\_a\\_High\\_Density\\_of\\_Gas\\_Transport](https://www.researchgate.net/publication/274897142_Characterization_and_Modeling_of_the_Residual_Deformations_in_the_Polyethylene_Pipes_with_a_High_Density_of_Gas_Transport)

[**Reynier 2001**] A. Reynier, P. Dole, S. Humbel, A. Feigenbaum, 2001, Diffusion coefficients of additives in polymers. I. Correlation with geometric parameters. Journal of Applied Polymer Science, 82 (10), p. 2422 - 2433.

<https://doi.org/10.1002/app.2093>

[**Richards 1980**] E.G. Richards, 1980, An Introduction to Physical Properties of Large Molecules in Solution; Cambridge University Press: Cambridge.

[**Rueda 1985**] D.R. Rueda, J. Martinez-Salazar, F.J. Baltá-Calleja, 1985, Annealing effects in lamellar linear polyethylene as revealed by microhardness, J. Mater. Sci., 20, p. 834-838.

<https://doi.org/10.1007/BF00585723>

[**Rowe 2002**] K.R. Rowe, H.P. Sangam, 2002, Durability of HDPE geomembranes, Geotextiles and Geomembranes, 20, p. 77 - 95.

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.555.9856&rep=rep1&type=pdf>

-S-

[**Safa 2002**] L. Safa, B. Abbes, 2002, Experimental and numerical study of sorption/diffusion of esters into polypropylene packaging films. Packaging Technology and Science, 15(2), p. 55-64.

<https://doi.org/10.1002/pts.568>

[**Sadler 1990**] G.D. Sadler, R.J. Braddock, 1990, Oxygen Permeability of Low Density Polyethylene as a Function of Limonene Absorption: An Approach to Modeling Flavor Scalping. Journal of Food Science, 55(2), p. 587-588.

<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1990.tb06826.x>

[**Saharudin 2016**] M.S. Saharudin, R. Atif, I. Shyhab, F. Inam, 2016, The degradation of mechanical properties in polymer nano-composites exposed to liquid media - A review, R.SC. Adv., 6, p. 1076-1089.

<https://doi.org/10.1039/c5ra22620a>

[**Sanders 2009**] J.M.B. Sanders, M.A. Shepherd, H.M.S. Belmonte, J.P. Dear, 2009, Methods for determining the in-service life of polymer water pipes, J. Mater. Sci., 44, p. 4683-4691.

<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-009-3719-x>

[**Sarathi 2004**] R. Sarathi, S. Chandrasekar, V. Sabari Giri, C. Venkateshaiah, R. Velmurugan, 2004, Analysis of surface degradation of high-density polyethylene (HDPE) insulation material due to tracking, Bull.Mater. Sci., 27 (3), p. 251-262.

<https://doi.org/10.1007/BF02708514>

[**Schouwenaars 2007**] R. Schouwenaars, V.H. Jacobo, E. Ramos, A. Ortiz, 2007, Slow crack growth and failure induced by manufacturing defects in HDPE-tubes, *Engineering Failure Analysis*, 14 (6), p. 1124-1134.

<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2006.11.066>

[**Séguéla 2007**] R. Séguéla, 2007, On the Natural Draw Ratio of Semi-Crystalline Polymers: Review of the Mechanical, Physical and Molecular Aspects. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292 (3), p. 235-244.

<https://doi.org/10.1002/mame.200600389>

[**Shinozaki 1986**] D.M. Shinozaki, R. Howe, Creep deformation cracking of polyethylene in methanol, *J. Mater. Sci.*, 1986, 21, p. 1735-1740.

<https://doi.org/10.1007/BF01114733>

[**Smit 1966**] P.P.A. Smit, 1966, The glass transition in carbon black reinforced rubber, *Rheologica Acta*, 5 (4), p. 277-283.

<https://doi.org/10.1007/bf02009735>

[**Strobl 1978**] G.R. Strobl, W. Hagedorn, 1978, Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 16 (7), p. 1181-1193.

<https://doi.org/10.1002/pol.1978.180160704>

[**Struik 1977**] L.C.E. Struik, 1977, Physical aging in plastics and other glassy materials, *Polymer engineering and science*, 17 (3), p. 165-173.

<https://doi.org/10.1002/pen.760170305>

[**Struik 1987**] L.C.E. Struik, 1987, The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: 1, *POLYMER*, 28, p. 1521-1533.

[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90353-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90353-3)

[**Studman 1977**] C.J. Studman, M.A. Moore, S.E. Jones, 1977, On the Correlation of Indentation Experiments, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 10, p. 949-956.

<https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F10%2F6%2F019>

#### -T-

[**Takeuch 1990**] H. Takeuchi, 1990, Molecular dynamics simulations of diffusion of small molecules in polymers: Effect of chain length, *The Journal of Chemical Physics*, 93 (6), p. 4490-4491.

<https://doi.org/10.1063/1.458689>

[**Tarin 1979**] P.M. Tarin, E.L. Thomas, 1979, The role of inter- and intra-links in the transformation of folded chain lamellae into microfibrils, *Polymer Engineering & Science*, 19 (14), p. 1017-1022.

<https://doi.org/10.1002/pen.760191409>

[**Tireau 2011**] J. Tireau, 2011, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris, 284 p.

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00562683/document>

[**Tognon 1999**] A.R. Tognon, R.K. Rowe, R.W.I. Bracham, 1999, Evaluation of side wall friction for a buried facility, *Geotextiles & Geomembranes*, 17, p. 193-212.

[https://doi.org/10.1016/S0266-1144\(99\)00004-7](https://doi.org/10.1016/S0266-1144(99)00004-7)

[**Tonyali 1989**] K. Tonyali, C.E. Rogers, H.R. Brown, 1989, stress cracking of polyethylene in organic liquids, *Polymer*, 28 (2), p. 1472-77.

[https://doi.org/10.1016/0032-38615\(87\)90344-2](https://doi.org/10.1016/0032-38615(87)90344-2)

[**Treselius 1982**] B.Terselius, U.W. Gedde, J. Jansson, 1982, Structure and morphology of thermally oxidized high density polyethylene pipes, *Polymer Engineering & Science*, 22 (7),p. 422-431.

<https://doi.org/10.1002/pen.760220706>

-V-

[**Valadez-Gonzalez 2004**] A. Valadez-Gonzalez, L. Veleva, 2004, Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. part ii: natural exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, 83, p. 139-148.

[**Verdu 1984**] J. Verdu, 1984, Vieillessement des plastiques, AFNOR Technique.

[**Verdu 1985**] J. Verdu, 1985, *Traité des matières plastiques : Action de l'eau*. Techniques de l'ingénieur, A3165.

[**Verdu 1990**] J. Verdu, 1990, *Traité des matières plastiques : Vieillessement chimique, Vieillessement physique*. Techniques de l'ingénieur, A3150-A3151.

[**Verdu 2000**] J. Verdu, 2000, *Action de l'eau sur les plastiques*, techniques de l'ingénieur [AM3165].

[**Verdu 2005**] J. Verdu, 2005, *Vieillessement physique des plastiques*, techniques de l'ingénieur [A3150]

[**Verdu 2012**] J. Verdu, 2012, *Oxydative Ageing of Polymers*, Hoboken: ISTE Ltd and John Wiley & Sons Inc.

[**Vrignaud 1998**] E. Vrignaud, 1998, le monde enterré des canalisations publiques, Mém. D.U., Eau et environnement, D.E.P., Univ. Picardie, Amiens, 53 p.

[**Vigier 1993**] G. Vigier, J.Tatibouet, 1993, Physical ageing of amorphous and semicrystallin PET, Polymer, 34, p. 4257-4266.

<https://cpsm.kpi.ua/polymer/1993/20/4257-4266.pdf>

-W-

[**Weiler 2010**] W. Weiler et al., Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen, Expert-Verlag, 1984, p. 217–219, 231–232.

[**Whelton 2010**] A.J. Whelton, A.M. Dietrich, D.L. Gallagher, 2010, Contaminant diffusion, solubility, and material property differences between HDPE and PEX potable water pipes, J. Environ. Eng., 136 (2), p. 227-237.

[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000147](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000147)

[**Whelton 2011**] A.J. Whelton, A.M. Dietrich, D.L. Gallagher, 2011, Impact of chlorinated water exposure on contaminant transport and surface and bulk properties of high-density polyethylene and cross-linked polyethylene potable water pipes. J Environ Eng 137 (7), p. 559-568.

[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000366](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000366)

[**Whelton 2013**] A.J. Whelton, T. Nguyen, 2013, Contaminant Migration from Polymeric Pipes Used in Buried Potable Water Distribution Systems: A Review. Crit Rev Environ Sci Technol 43:679–751.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2011.627005>

[**Weitsman 1995**] Y.J. Weitsman, 1995, Effect of Fluids on Polymeric Composites - a Review, Report MAES 95-1.0 CM.

<https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1059-1>

[**Wesselingh 2000**] J.A. Wesselingh, R. Krishna, 2000, Mass transfer in multi component mixtures, Delft : UniversityPress, p. 46-54.

<http://www.vanstockum.nl/document/14463850.pdf>

[**Wright 1996**] D. Wright, 1996, Environmental Stress Cracking of Plastics, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire SY4 4NR, United Kingdom, 147 p.

-Y-

[**Yu 2011**] W. Yu, B. Azhdar, D. Andersson, T. Reitberger, J. Hassinen, T. Hjertberg, U.W. Gedde, 2011, Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide, Polymer Degradation & Stability, 96, p. 790-797.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.009>

[**Yu 2013**] W. Yu, E. Sedghi, S. Nawaz, T. Hjertberg, J. Oderkerk, F.R. Costa, U.W. Gedde, 2013, Assessing the long-term performance of polyethylene stabilized with phenolic antioxidants exposed to water containing chlorinedioxide, *Polymer Testing*, 32, p. 359-365.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.12.003>

**-Z-**

[**Zhang 2005**] J. Zhang, 2005, Experimental Study of Stress Cracking in High Density Polyethylene Pipes, Thèse, Drexel University, 179 p.

[**Zhurkov 1972**] S.N. Zhurkov, V.A. Zakrevskiy, V.E. Korsukov, V.S. Kuksenko, 1972, Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 10 (8), p. 1509-1520.

<https://doi.org/10.1002/pol.1972.160100808>

## **Annexes**

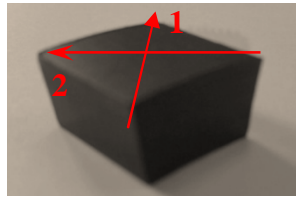
**Annexe 1 : Microtopographie des deux surfaces sous l'effet de tous les milieux**

**Annexe 2 : Micrographies MEB pour les deux surfaces dans tous les milieux**

**Annexe 3 : PV essais de traction après 1290 j. d'immersion.**

**Annexe 4 : PV essais de traction après 7 j. d'immersion.**

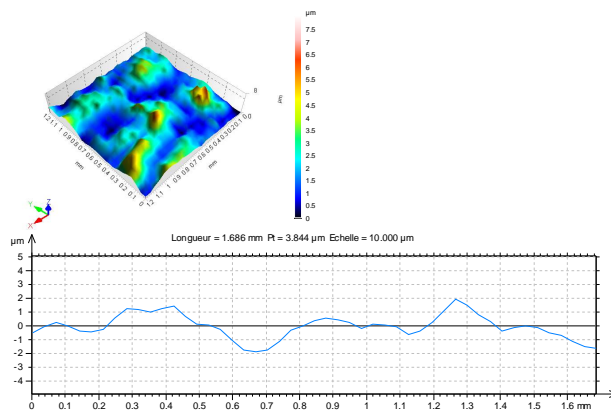
## Microtopographie des deux surfaces sous l'effet de tous les milieux



**Figure A3-1.** Les deux sens radiaux de mesure de rugosité pour les deux surfaces sur le même échantillon.

### 1. Etat initial

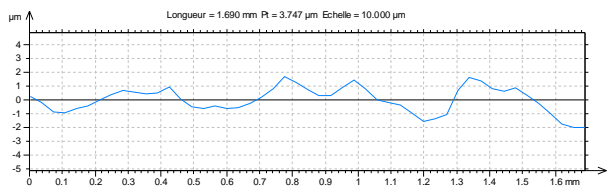
#### 1.1 Surface interne



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

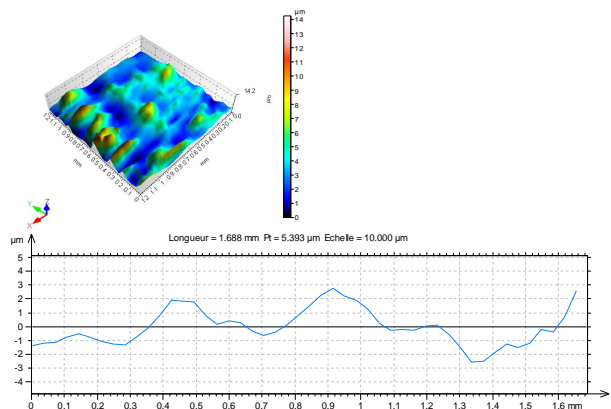
Ra	0,506 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,639 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,636 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,223 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

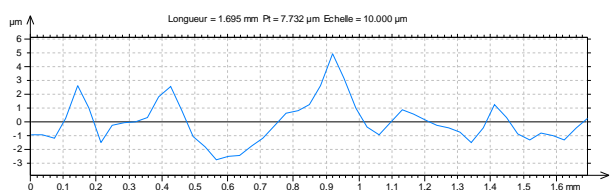
Ra	0,451 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,547 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,448 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	1,976 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,725 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,819 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,756 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,756 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

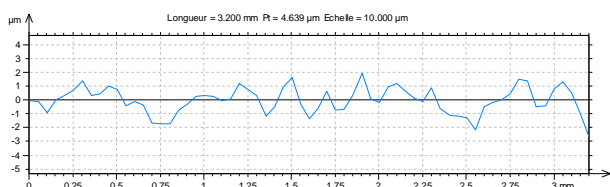
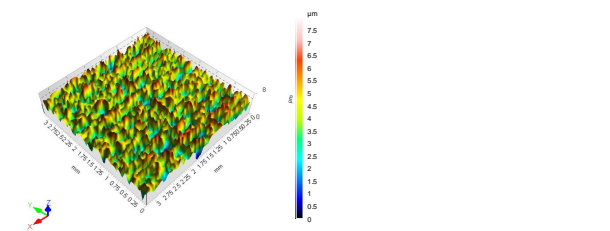


ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	1,172 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,435 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	5,549 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	5,549 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

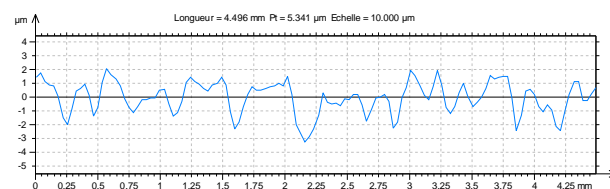
## 1.2 Surface externe



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

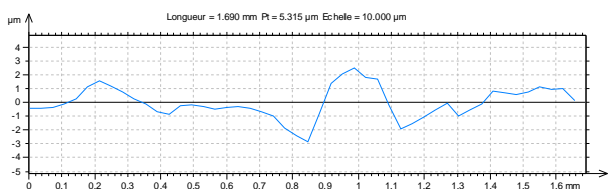
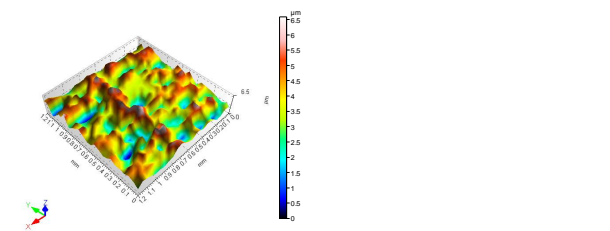
Ra	0,383	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,475	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,168	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	1,644	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

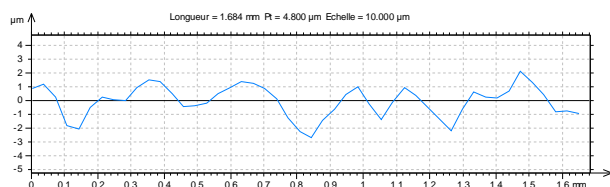
Ra	0,751	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,930	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,342	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,617	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,890	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,156	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,179	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	4,179	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm



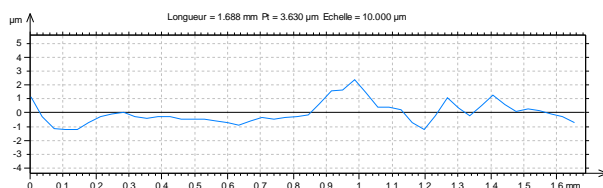
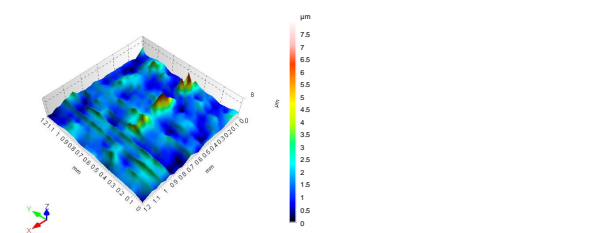
ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,784	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,913	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,110	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,110	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 2. DW

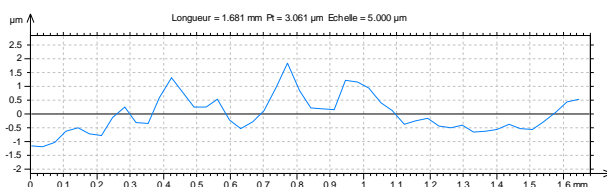
### 2.1 Surface interne



#### ISO 4287

##### Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,384 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,555 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,724 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,485 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

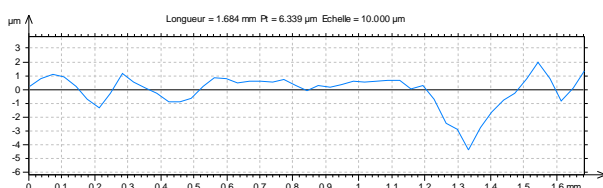
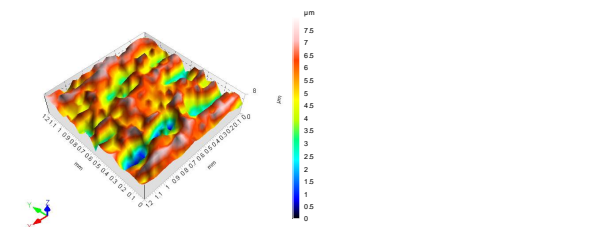


#### ISO 4287

##### Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,429 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,507 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	1,977 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	1,977 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

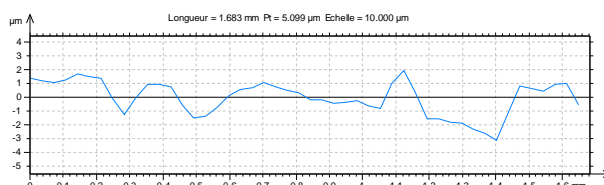
### 2.2 Surface externe



#### ISO 4287

##### Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,391 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,471 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,802 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	1,792 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm



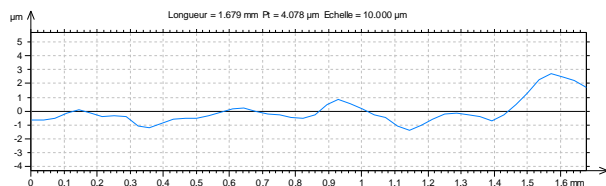
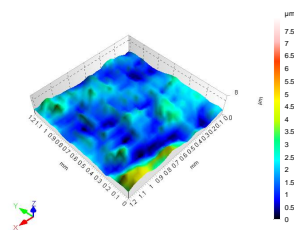
#### ISO 4287

##### Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

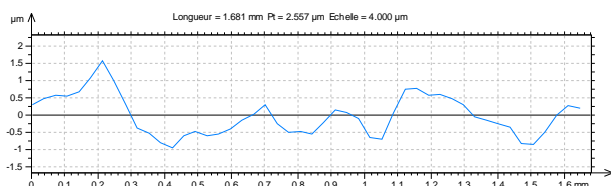
Ra	0,635 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,815 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,683 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,683 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

### 3. HCl 1%

#### 3.1 Surface interne

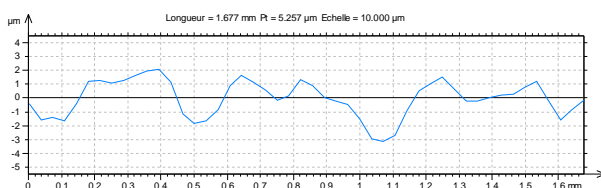
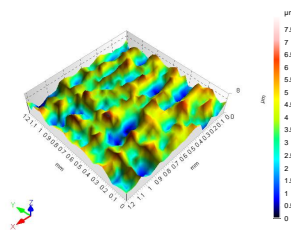


ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,315 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,404 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	1,739 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	1,739 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

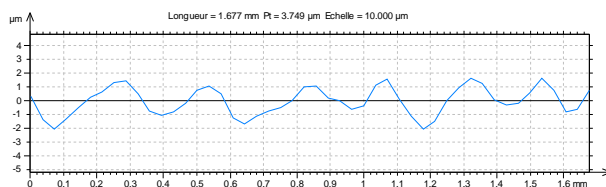


ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,291 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,356 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	1,220 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	1,220 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

#### 3.2 Surface externe



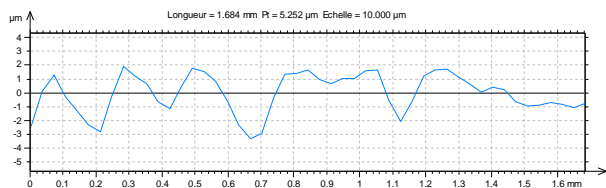
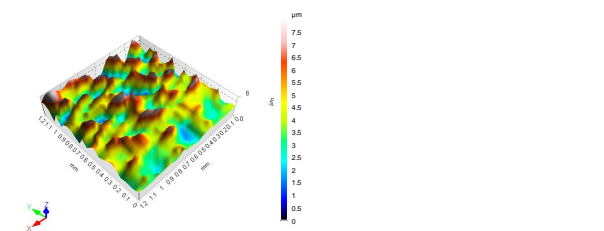
ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,958 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,145 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,790 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,561 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



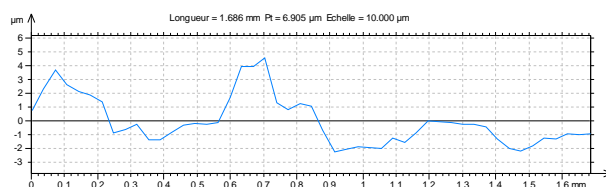
ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,682 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,796 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,133 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,632 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 4. HCl 10%

### 4.1 Surface interne

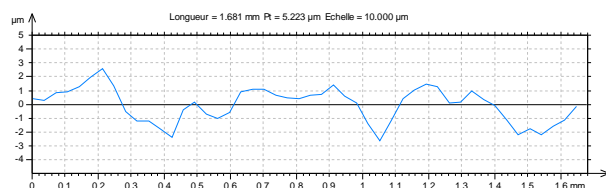
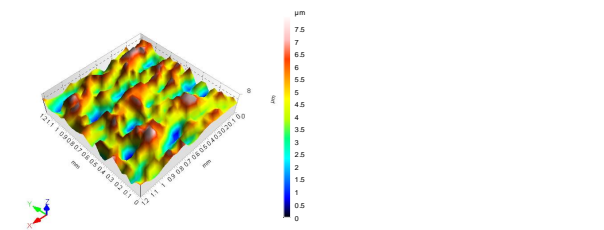


ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	1,096 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,332 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,540 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	4,540 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

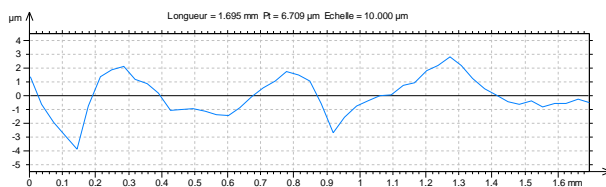


ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,992 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,219 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,442 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	4,442 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

### 4.2 Surface externe



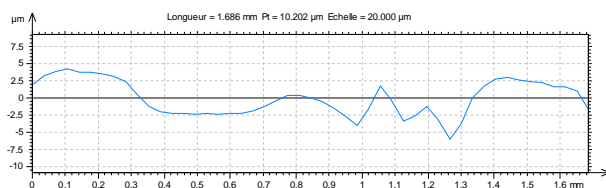
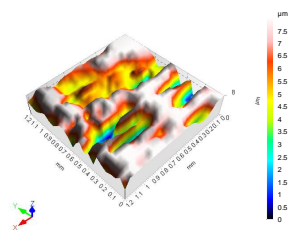
ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,691 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,884 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,392 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,216 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,779 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,946 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,990 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,978 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 5. HCl 20%

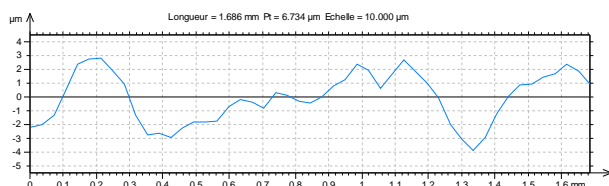
### 5.1 Surface interne



#### ISO 4287

##### Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,918 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,175 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	6,514 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	4,484 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

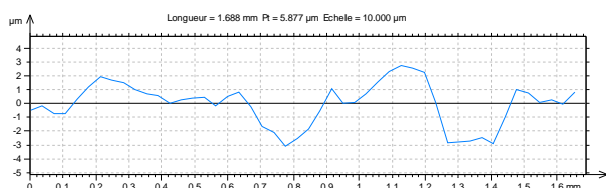
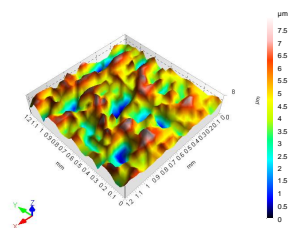


#### ISO 4287

##### Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,727 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,912 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,549 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,824 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

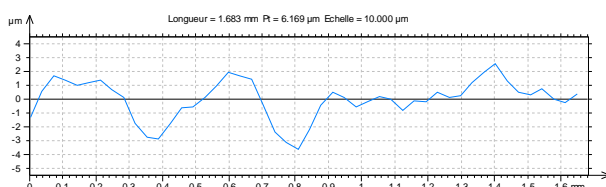
### 5.2 Surface externe



#### ISO 4287

##### Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,819 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,093 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,395 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	4,332 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm



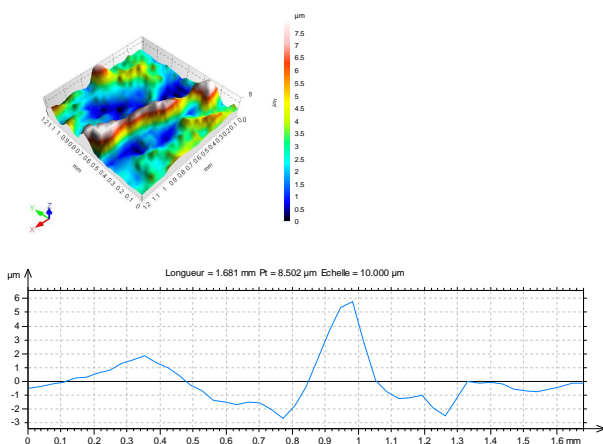
#### ISO 4287

##### Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,999 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,265 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,538 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	4,538 µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 6. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%

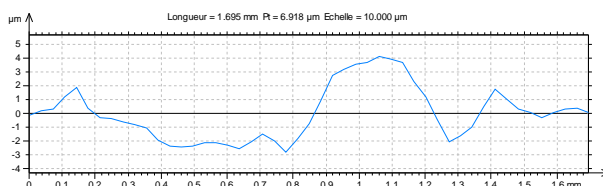
### 6.1 Surface interne



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	1,274 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,692 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	6,470 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	6,470 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

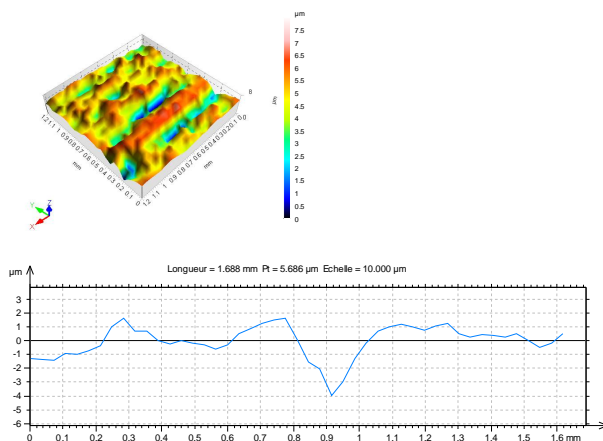


ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,958 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,184 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,410 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,811 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

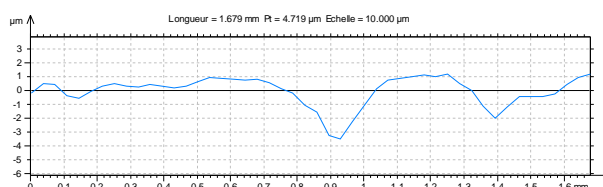
### 6.2 Surface externe



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,887 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,142 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,817 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	4,817 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



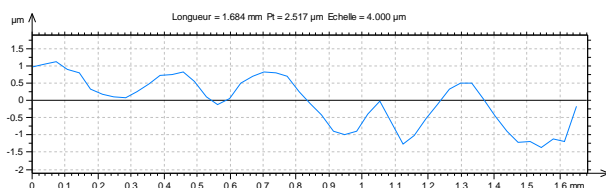
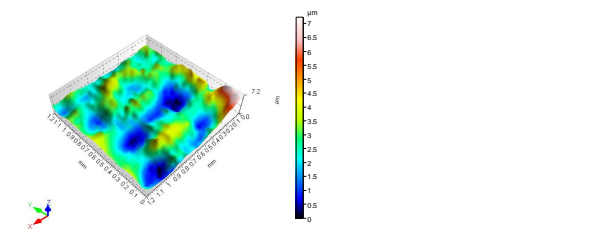
ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,655 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,896 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,376 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,356 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 7. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%

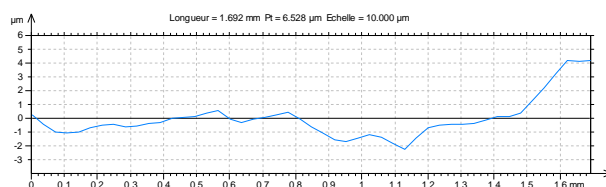
### 7.1 Surface interne



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

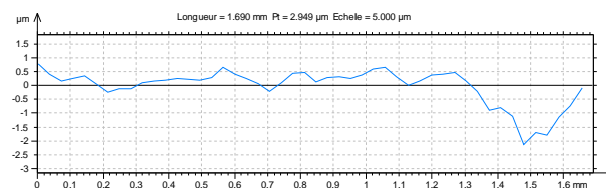
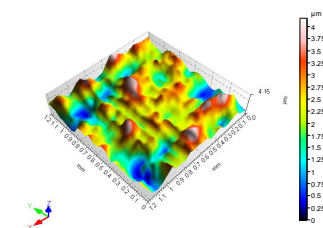
Ra	0,353 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,409 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	1,613 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	1,366 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

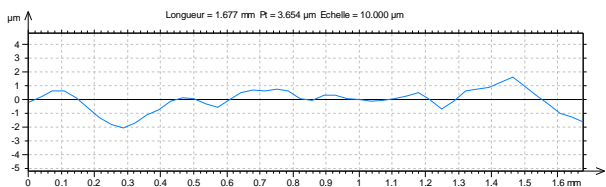
Ra	0,340 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,434 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	1,896 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	1,896 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,138 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,179 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	0,946 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	0,795 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

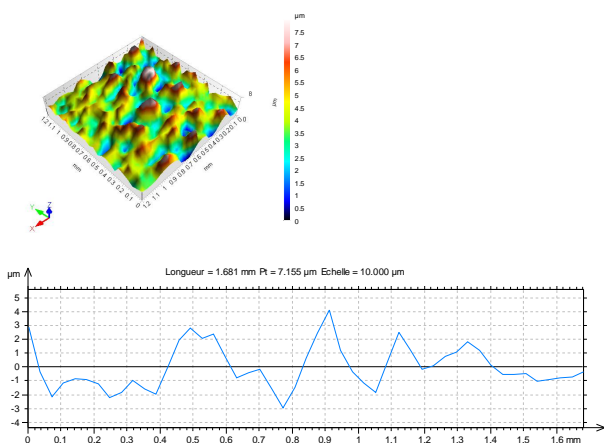


ISO 4287

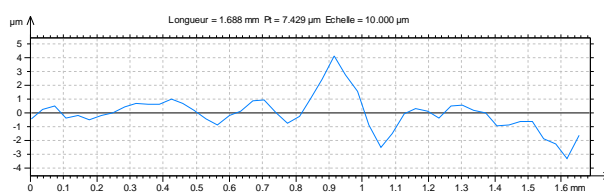
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,222 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,264 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	1,395 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	0,860 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 7.2 Surface externe



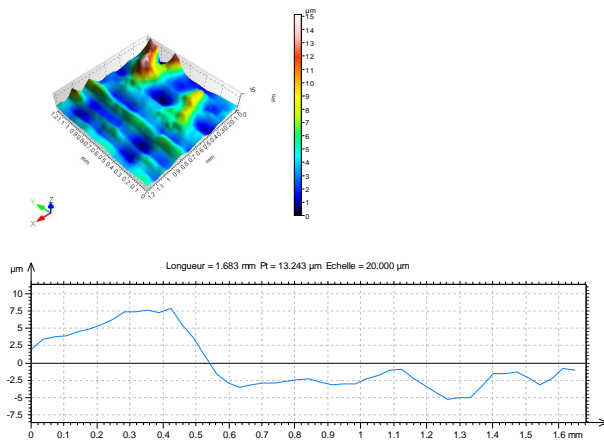
ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	1,371 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,603 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	6,219 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	6,219 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



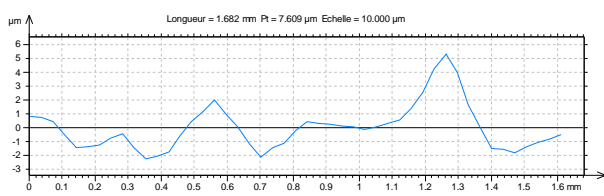
ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,912 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,194 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	5,406 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	5,406 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 8. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%

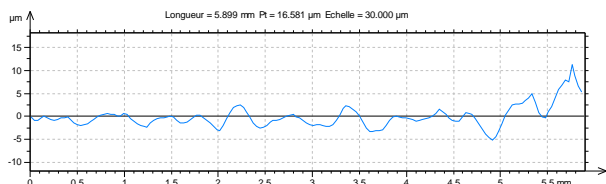
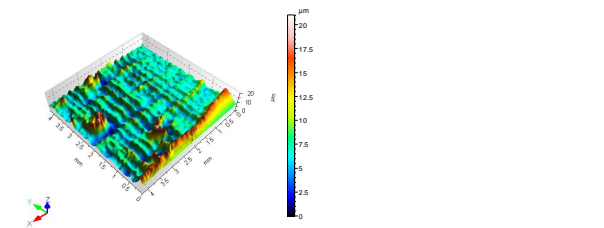
### 8.1 Surface interne



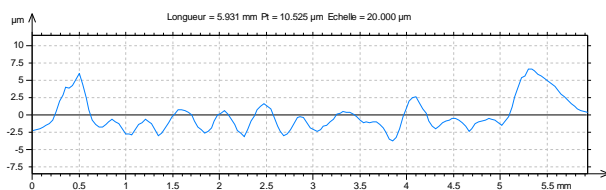
ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	1,239 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,591 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	6,090 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	6,090 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,834 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,007 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	5,110 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,858 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

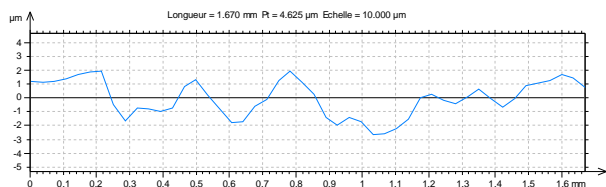
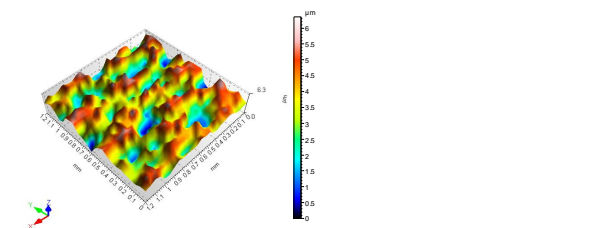


ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,837 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,993 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	5,450 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,511 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

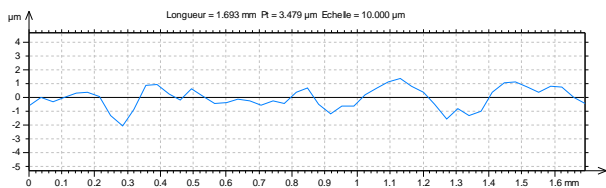


ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,860 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,034 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	5,465 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,568 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 8.2 Surface externe



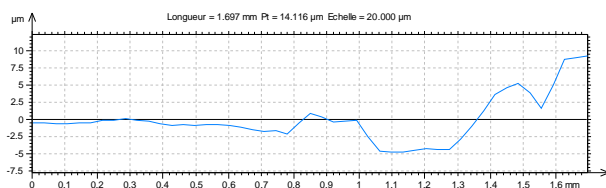
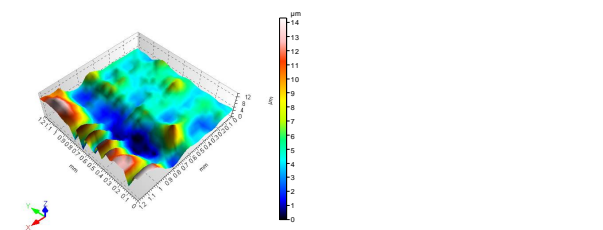
ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,911 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,026 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,368 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,368 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287		
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité		
Ra	0,463 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,568 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,522 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,270 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 9. DCM

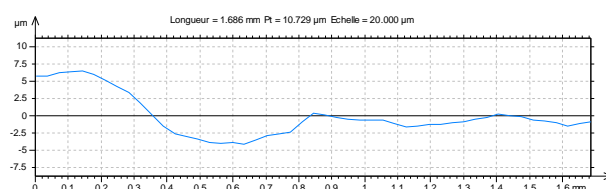
### 9.1 Surface interne



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,874 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,096 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	4,146 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,577 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

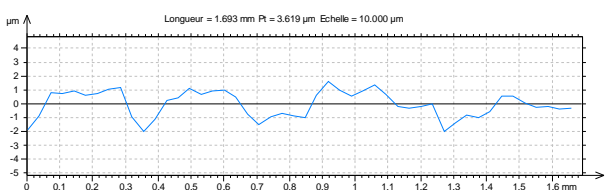
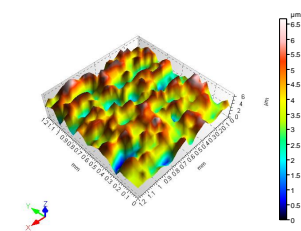


ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,766 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,903 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,087 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,087 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

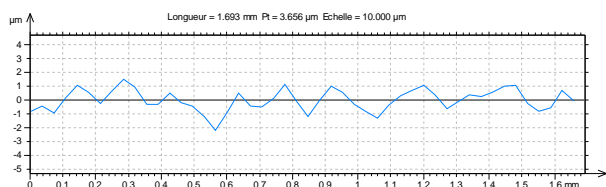
### 9.2 Surface externe



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,664 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,734 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,503 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,474 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



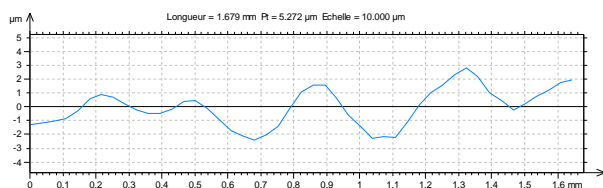
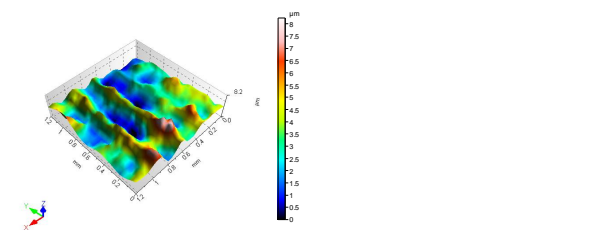
ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,504 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,651 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,867 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,867 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

## 10. TM

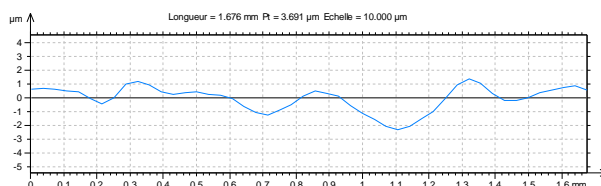
### 10.1 Surface interne



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

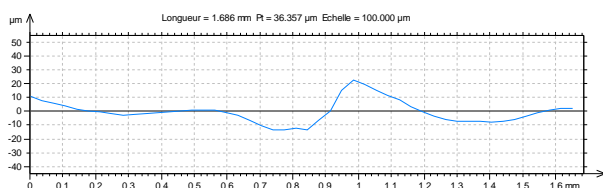
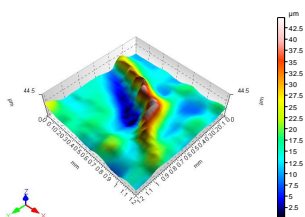
Ra	0,974 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	1,125 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	3,572 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	3,572 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

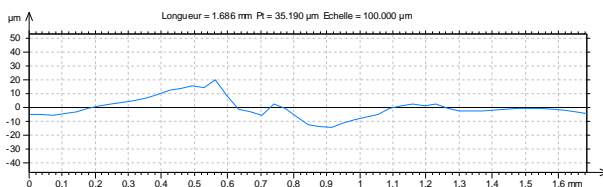
Ra	0,501 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,608 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,296 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,150 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	5,366 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	6,971 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	26,396 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	26,396 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

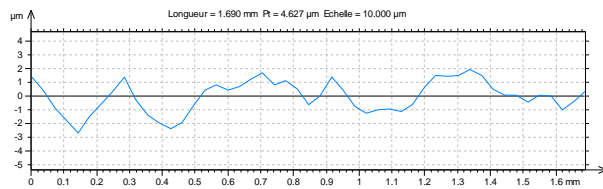
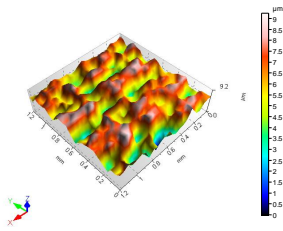


ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	4,422 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	5,228 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	21,101 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	21,101 $\mu\text{m}$	Filtre gaussien, 0,8 mm

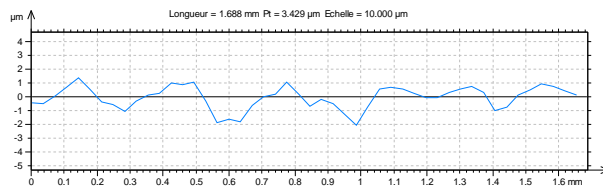
## 10.2 Surface externe



ISO 4287

Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,744	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,838	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,762	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,762	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm



ISO 4287

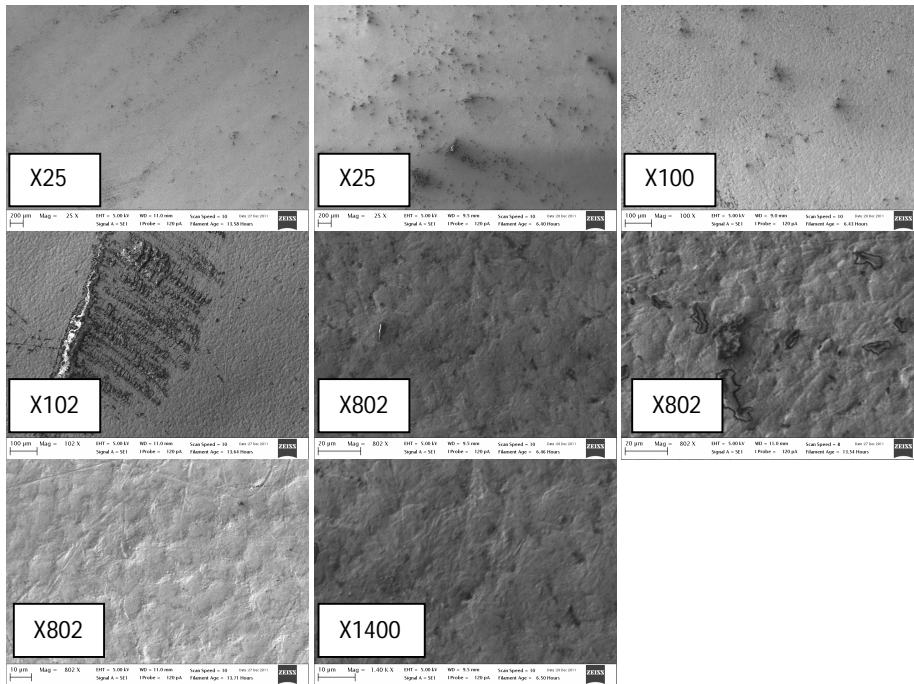
Paramètres d'amplitude - Profil de rugosité

Ra	0,689	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rq	0,833	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rt	2,876	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm
Rz	2,876	µm	Filtre gaussien, 0,8 mm

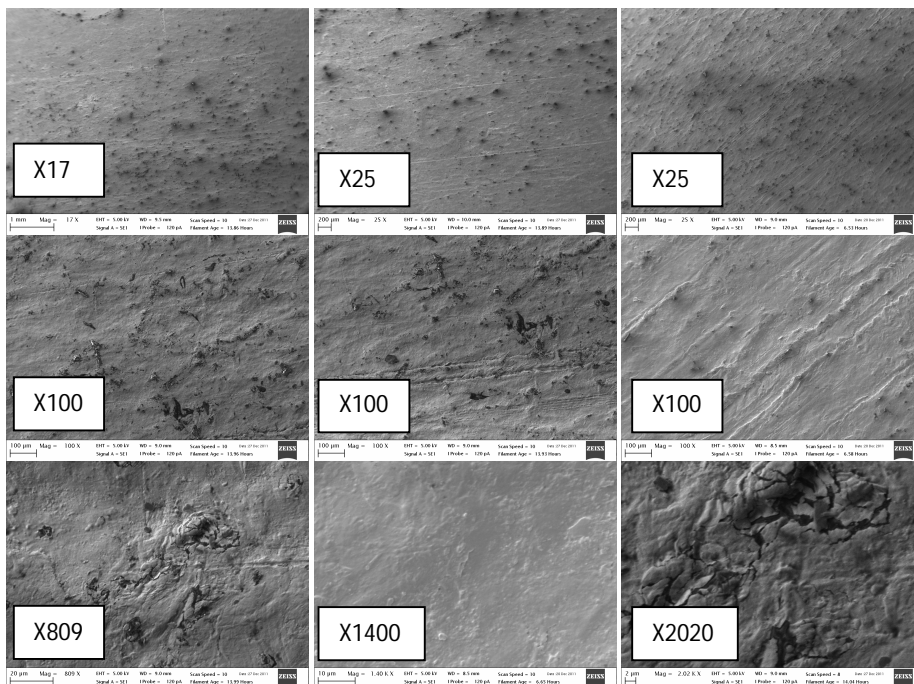
# Micrographies MEB pour les deux surfaces dans tous les milieux

## 1. Etat initial

### 1.1 Surface interne

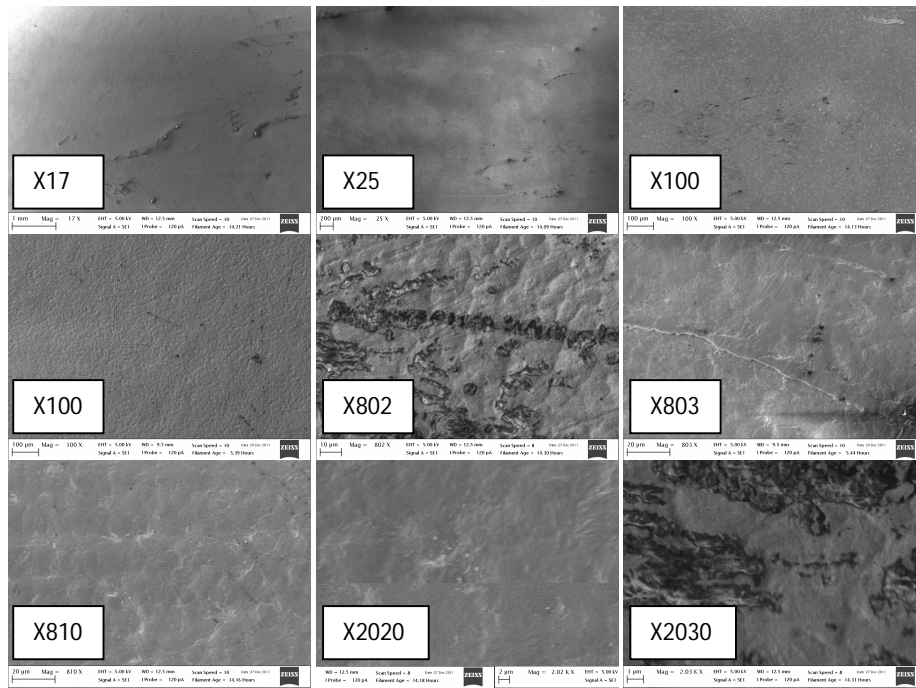


### 1.2 Surface externe

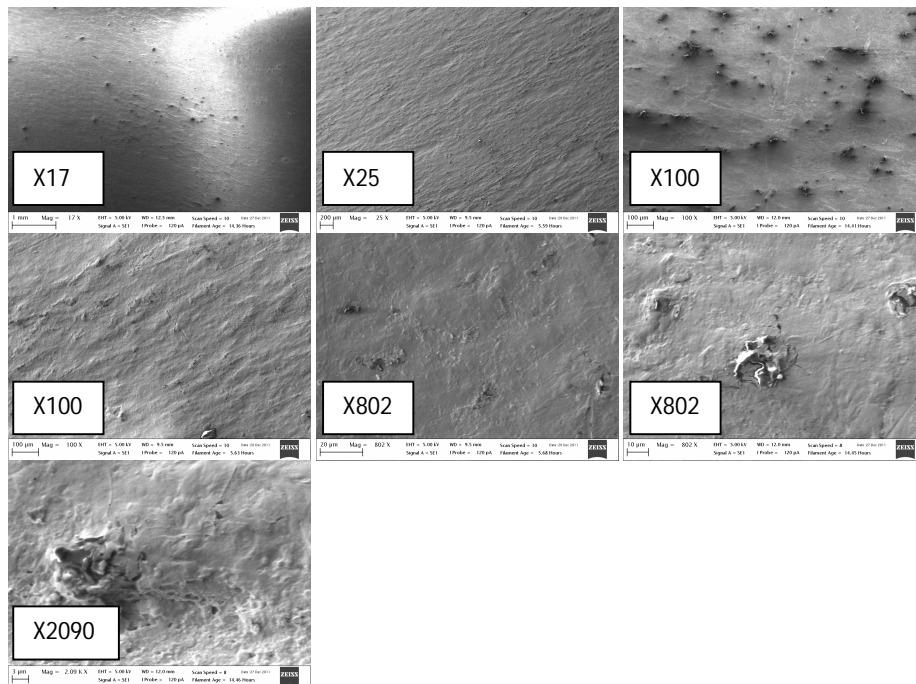


## 2. DW

### 2.1 Surface interne

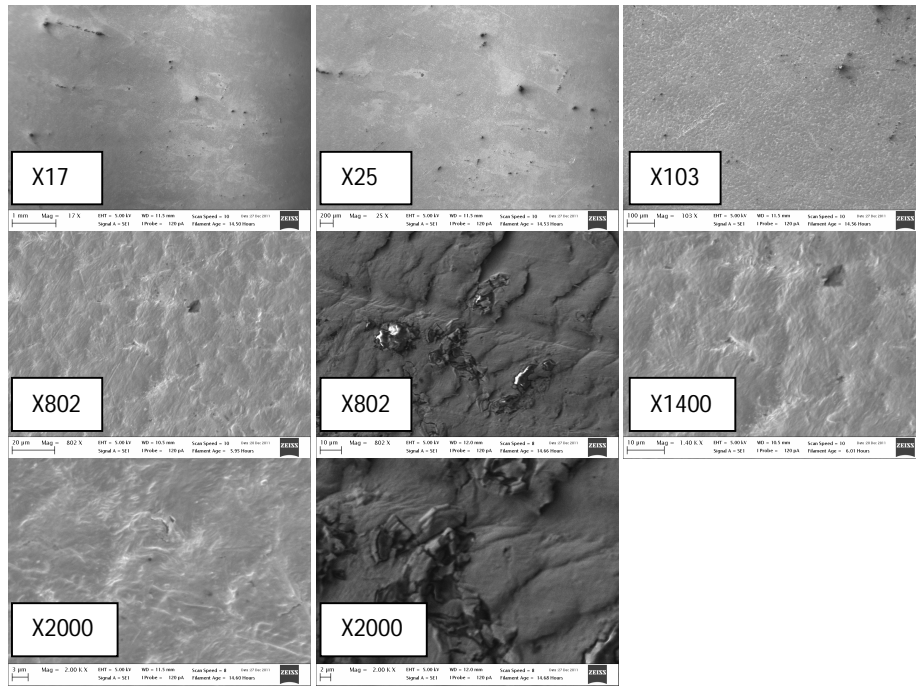


### 2.2 Surface externe

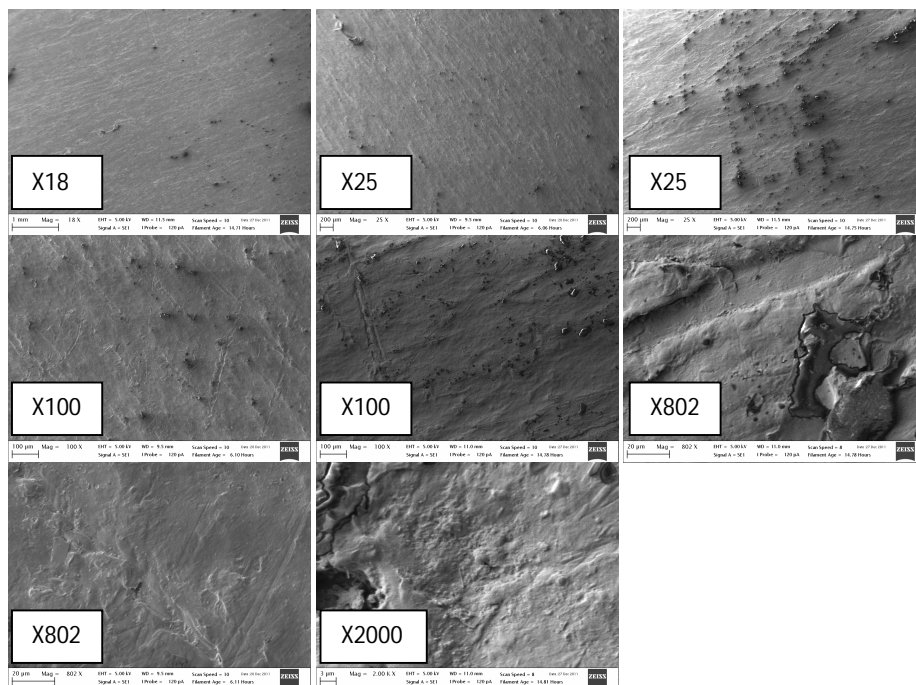


### 3. HCl 1 %

#### 3.1 Surface interne

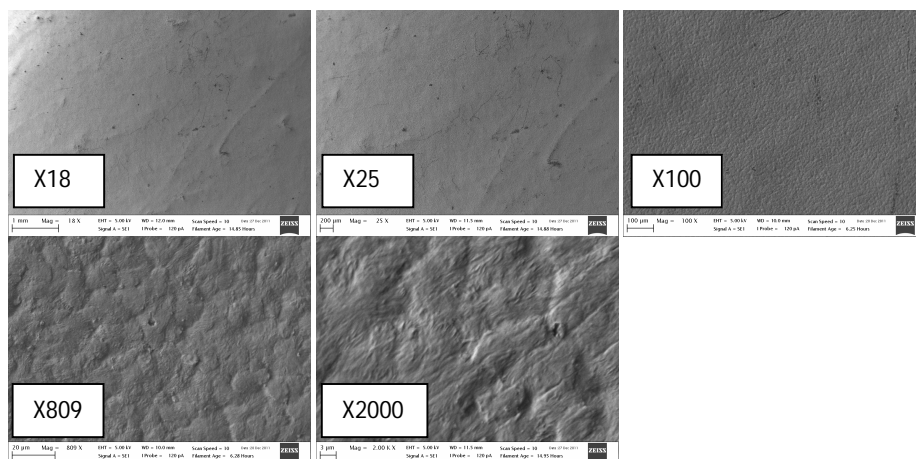


#### 3.2 Surface externe

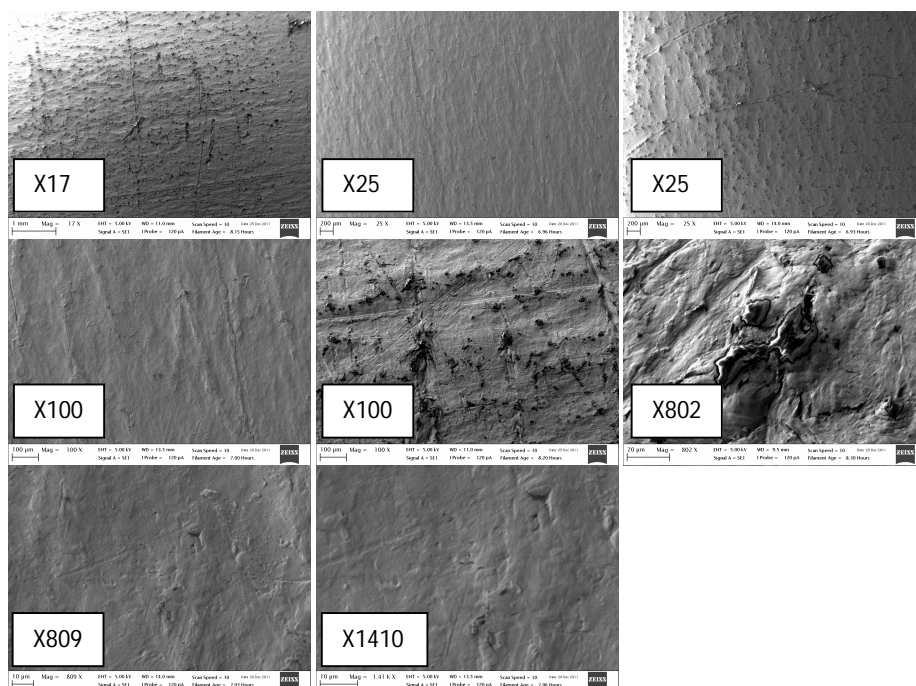


## 4. HCl 10 %

### 4.1 Surface interne

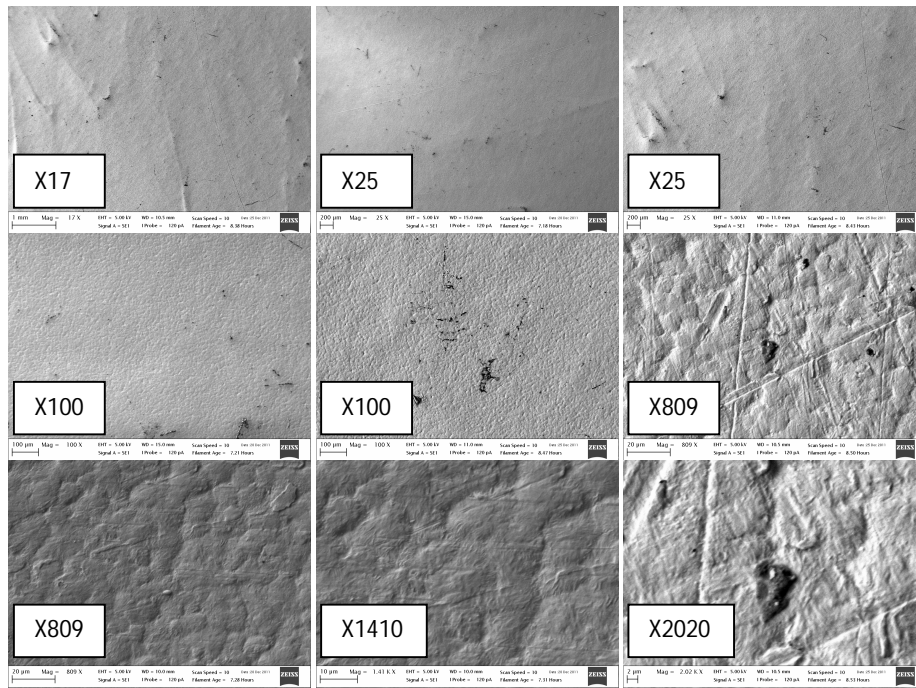


### 4.2 Surface externe

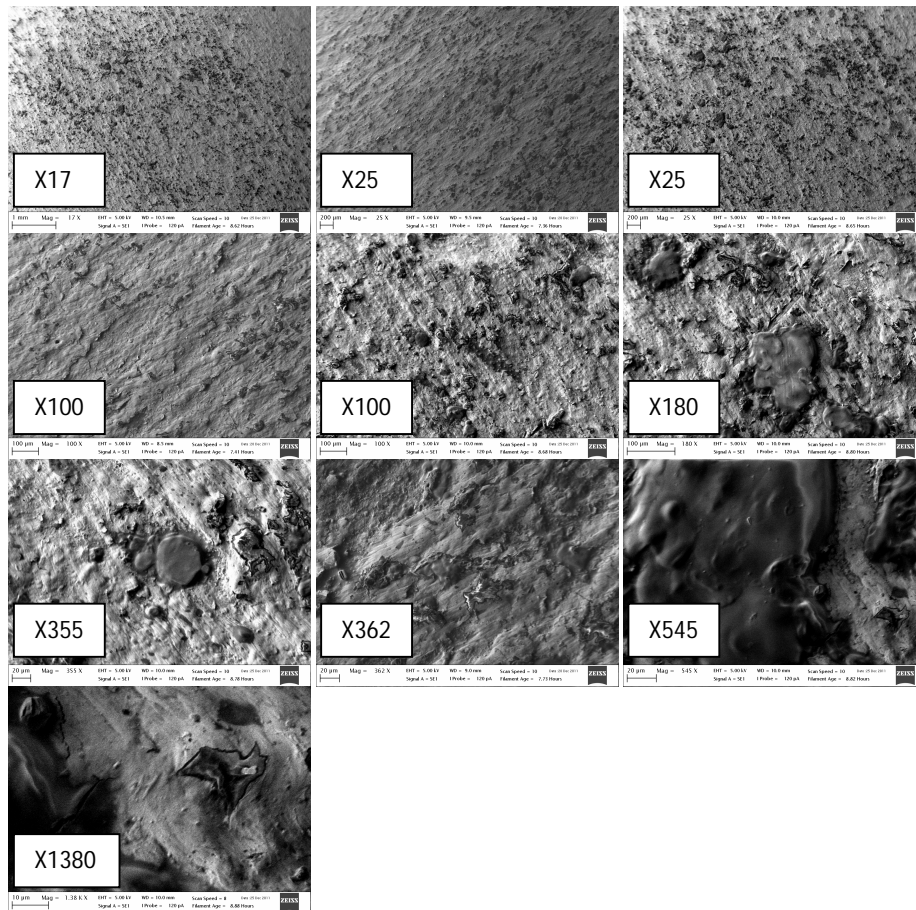


## 5. HCl 20%

### 5.1 Surface interne

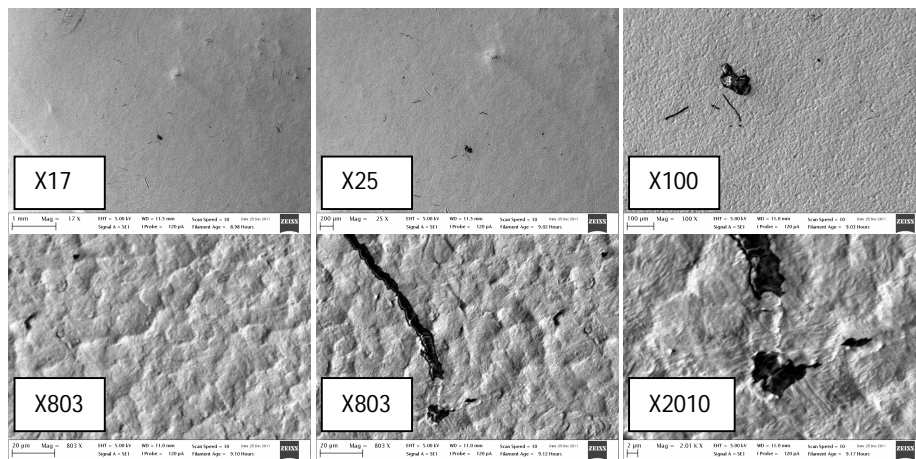


### 5.2 Surface externe

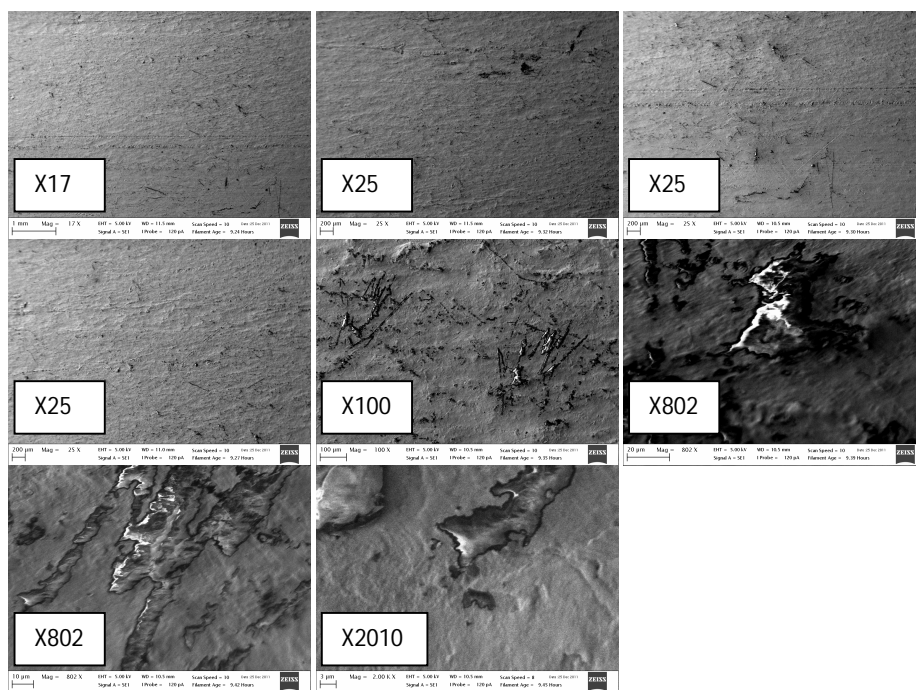


## 6. $H_2SO_4$ 1 %

### 6.1 Surface interne

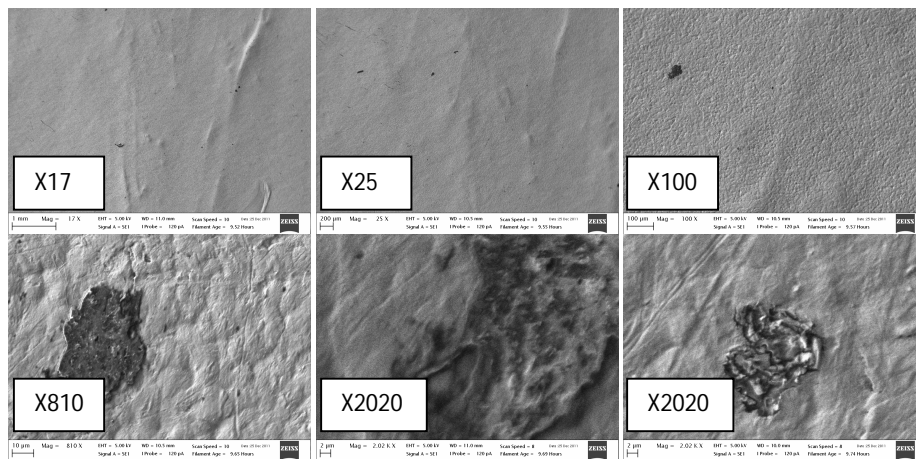


### 6.2 Surface externe

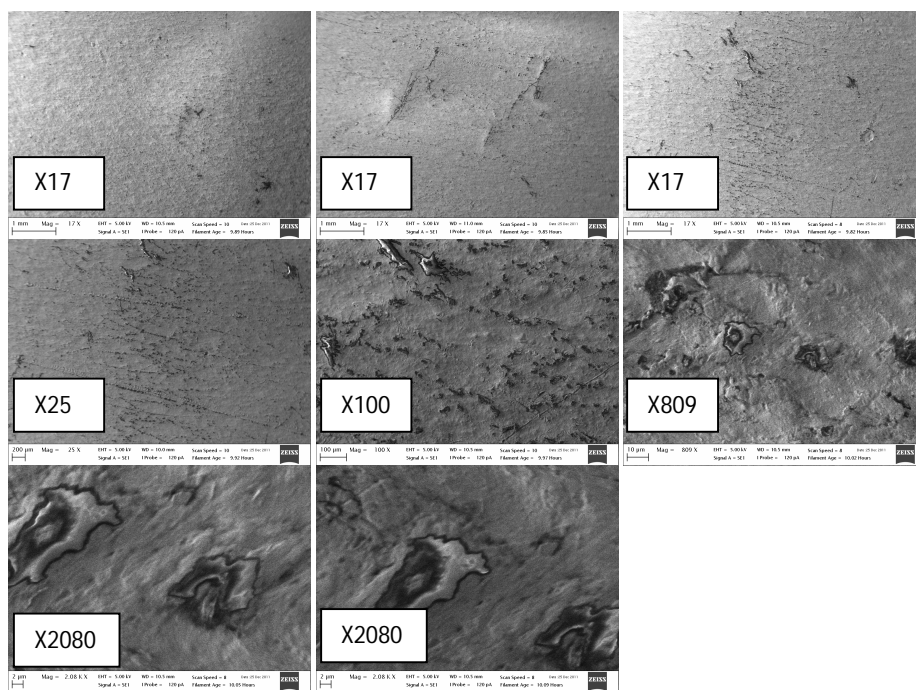


## 7. $H_2SO_4$ 10 %

### 7.1 Surface interne

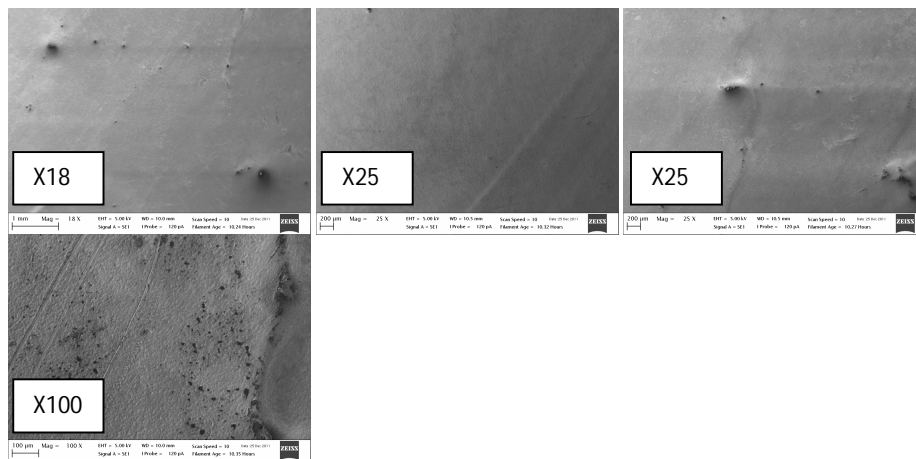


### 7.2 Surface externe

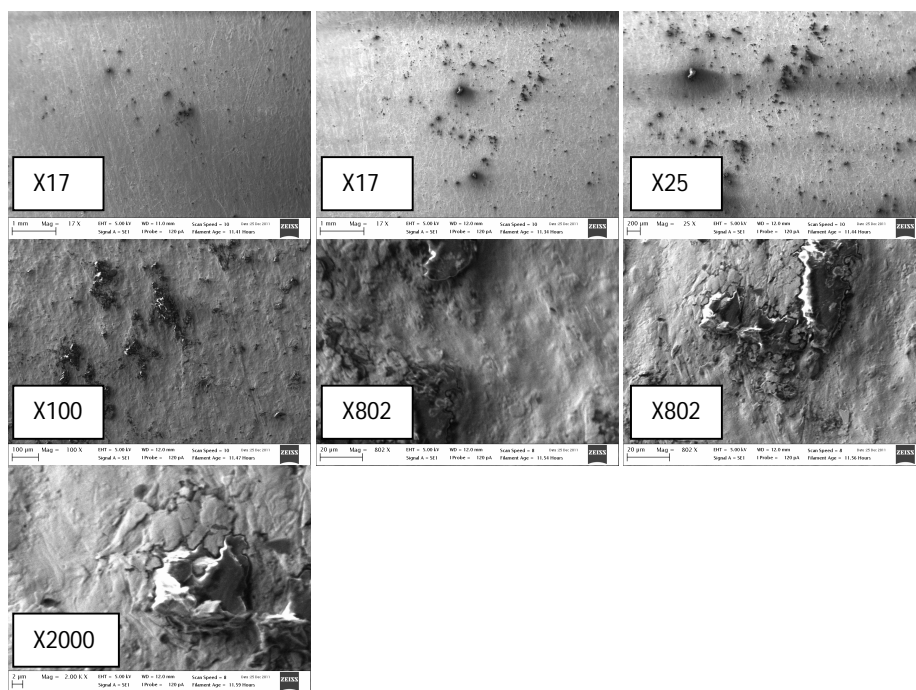


## 8. $H_2SO_4$ 20 %

### 8.1 Surface interne

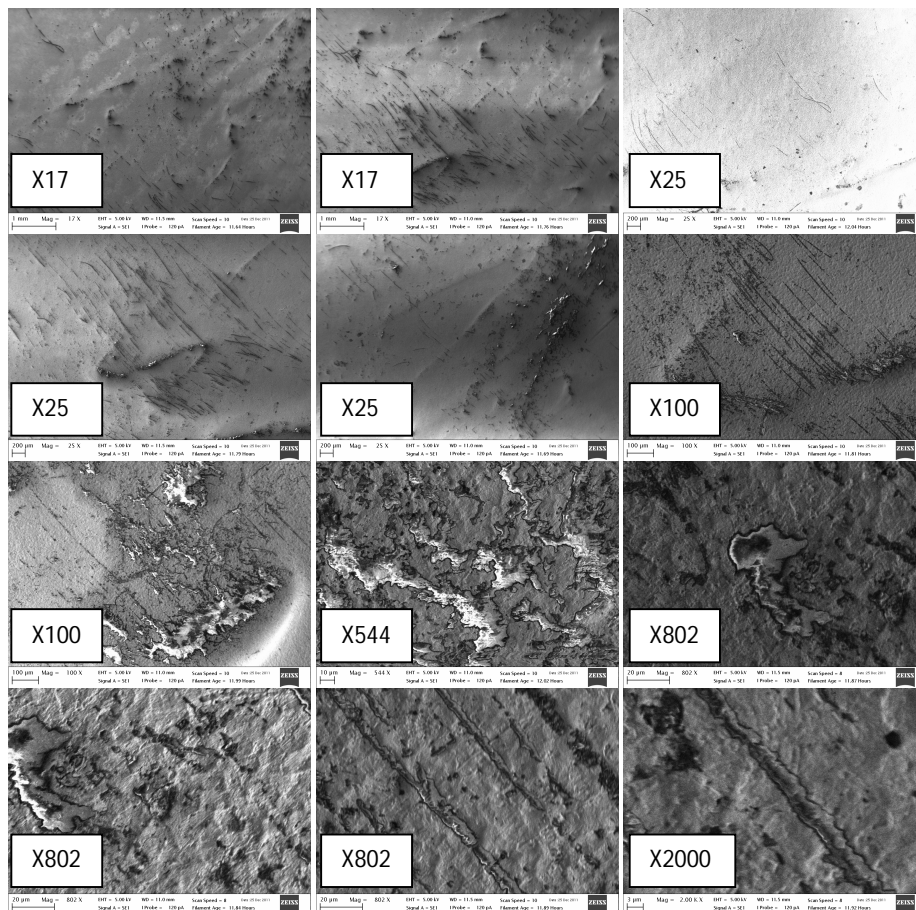


### 8.2 Surface externe

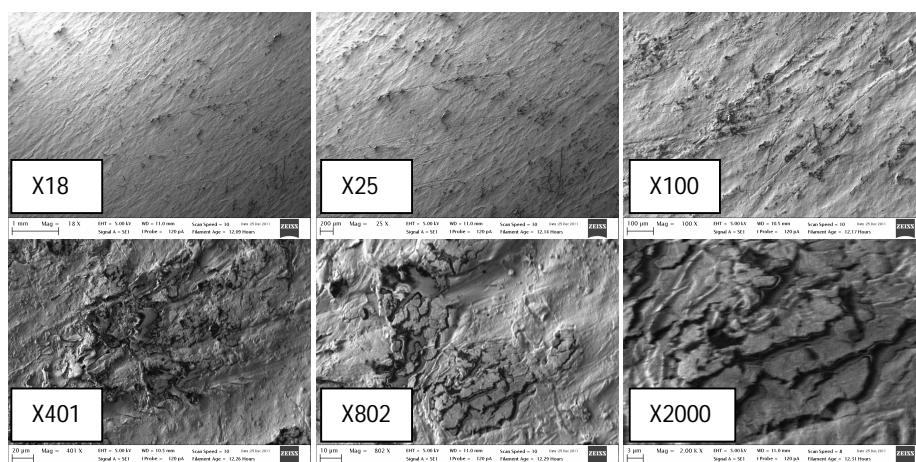


## 9. DCM

### 9.1 Surface interne

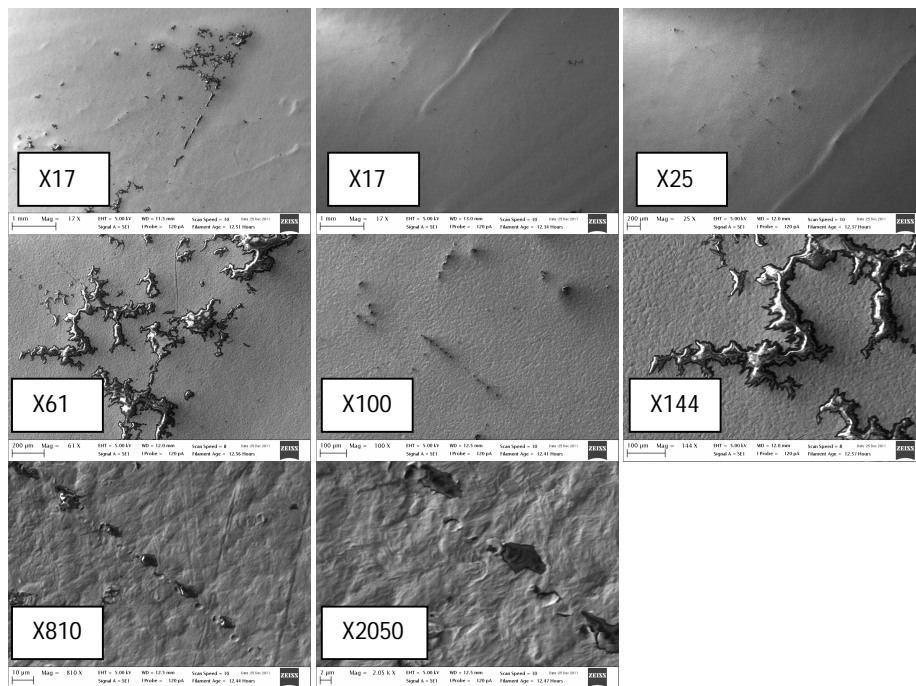


### 9,2 Surface externe

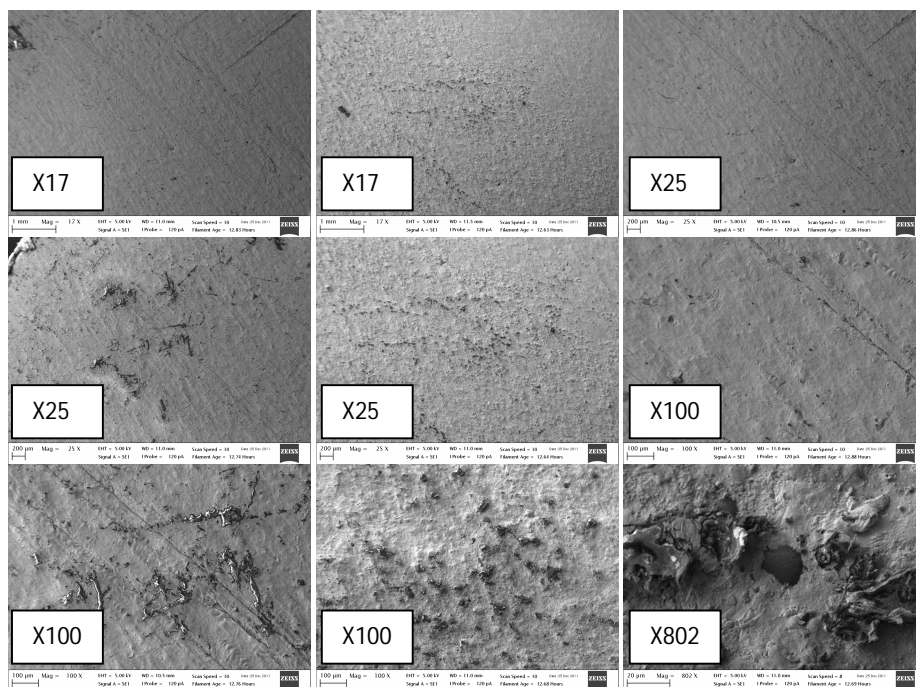


## 10. TM

### 10.1 Surface interne



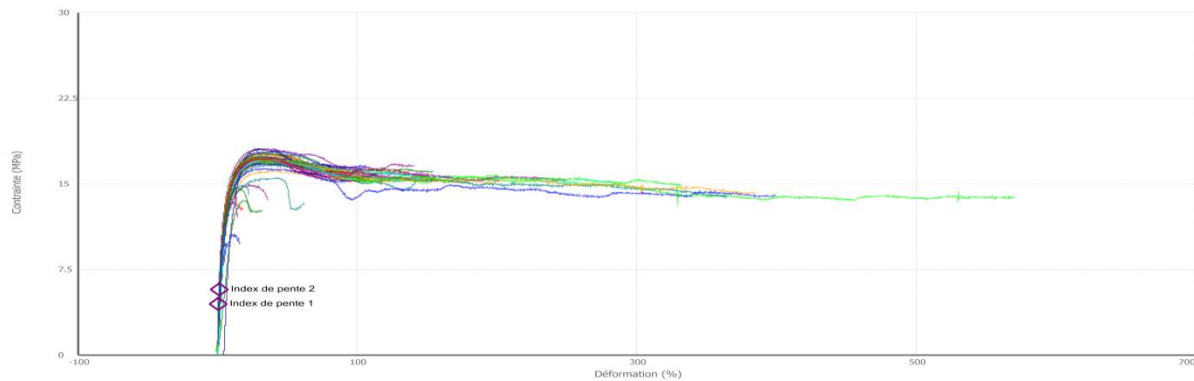
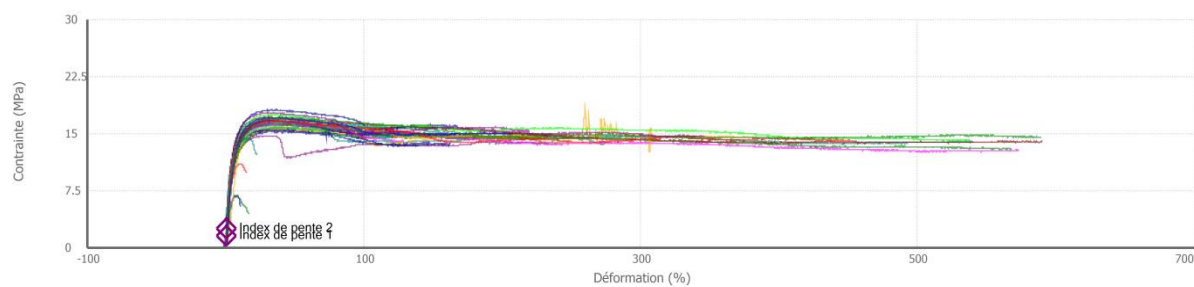
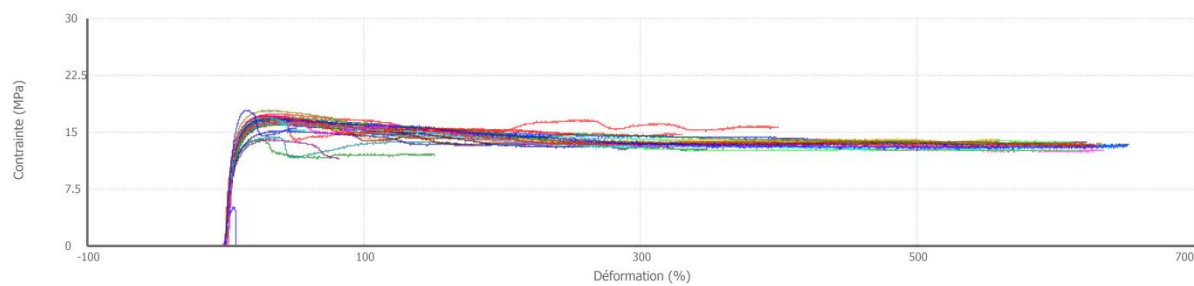
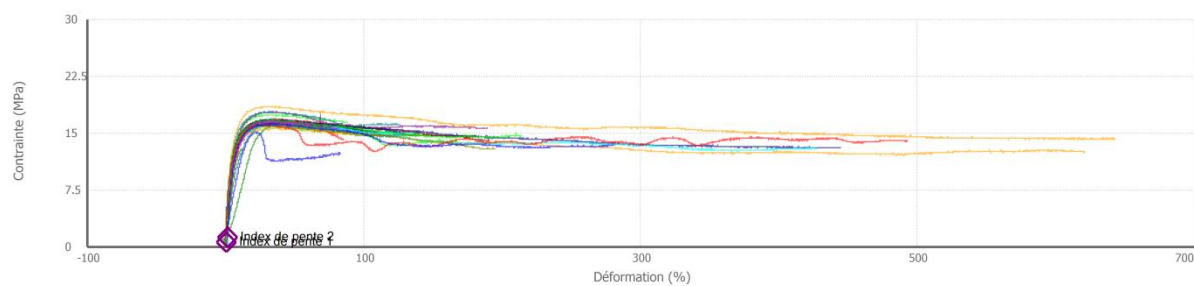
### 10.2 Surface externe

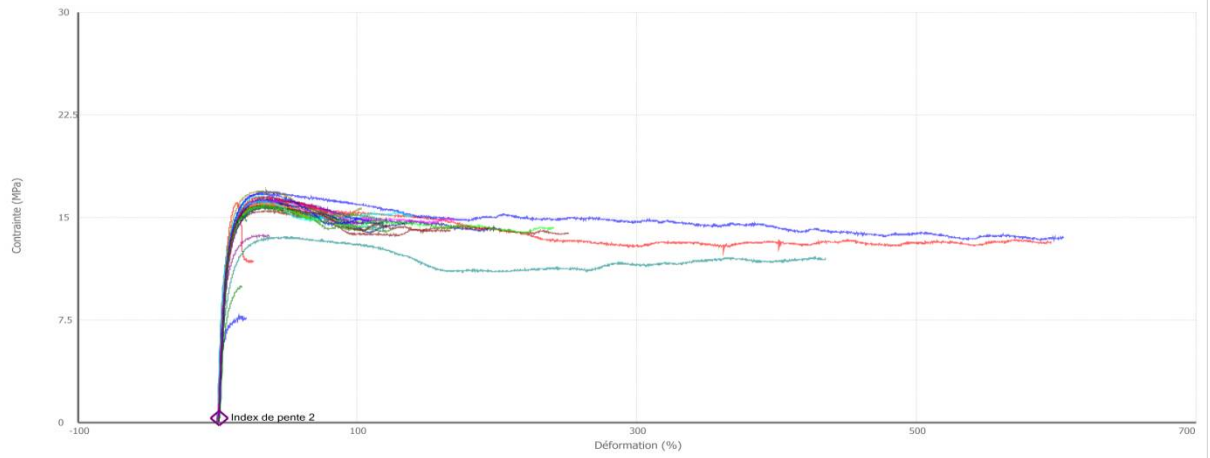
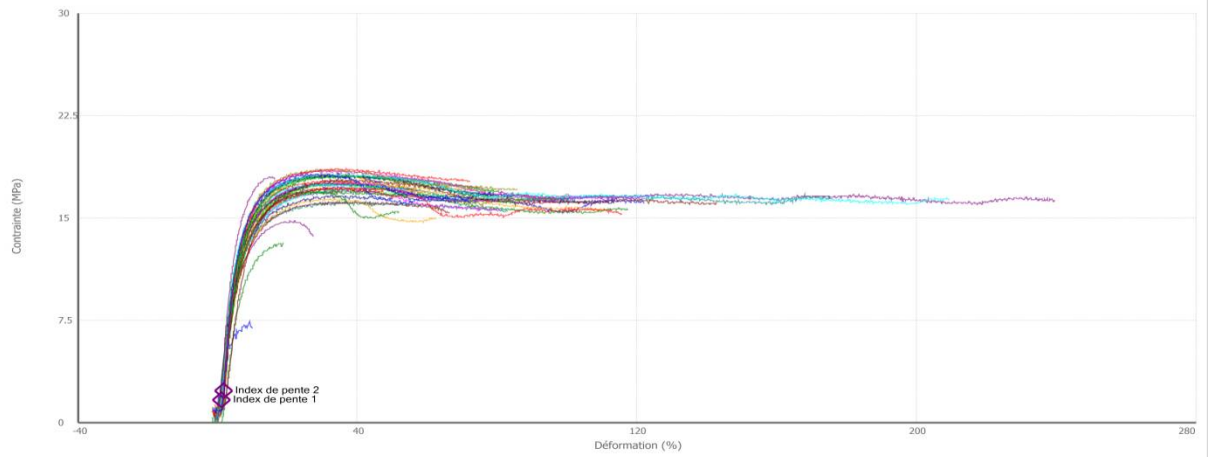
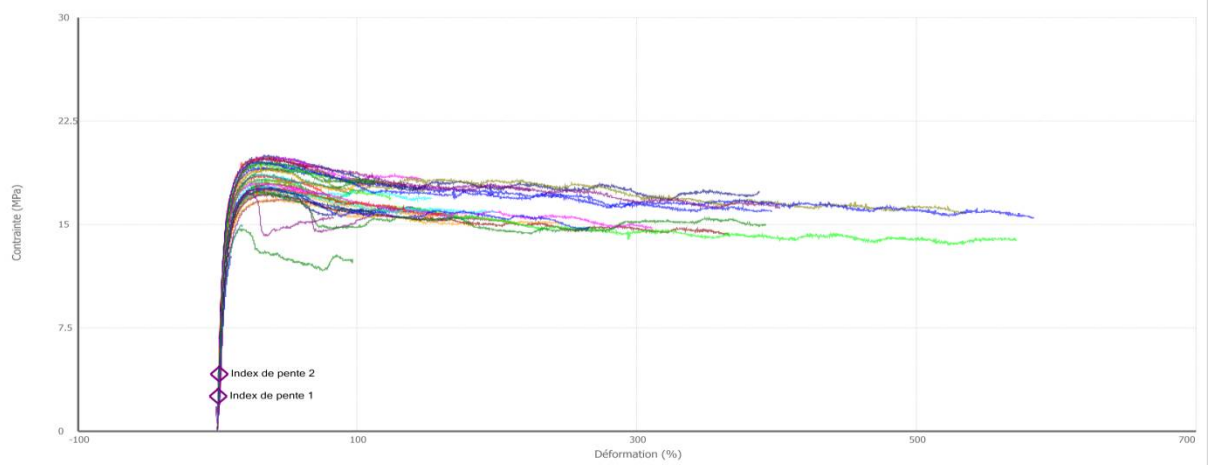


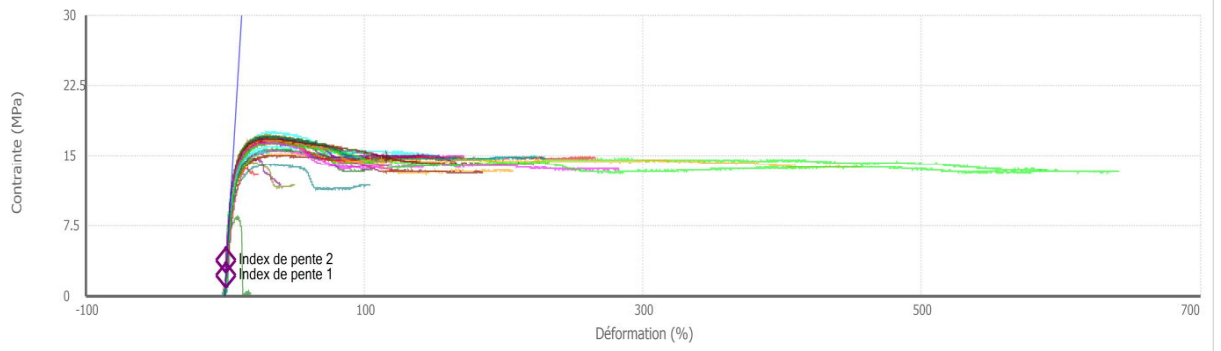
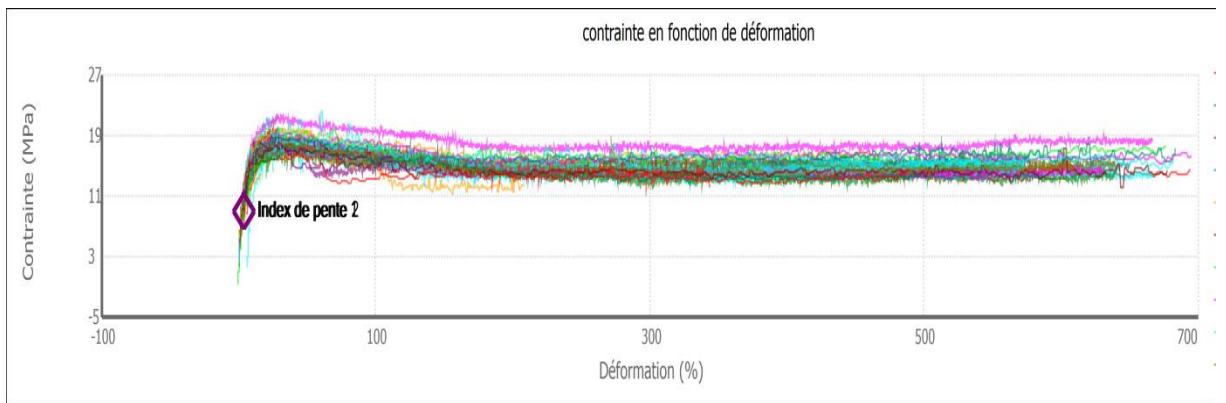
## PV essais de traction après 1290 j. d'immersion



1 - 41

06/09/2019  
WAFYA 2.xlsx*DW**HCl 1 %**HCl 10 %**HCl 20 %*

**$H_2SO_4$  1 %** **$H_2SO_4$  10 %** **$H_2SO_4$  20 %**

**DCM****TM**

## PV essais de traction après 7 j. d'immersion

# Zwick / Roell

07.04.17

## PE100+ Etat initial

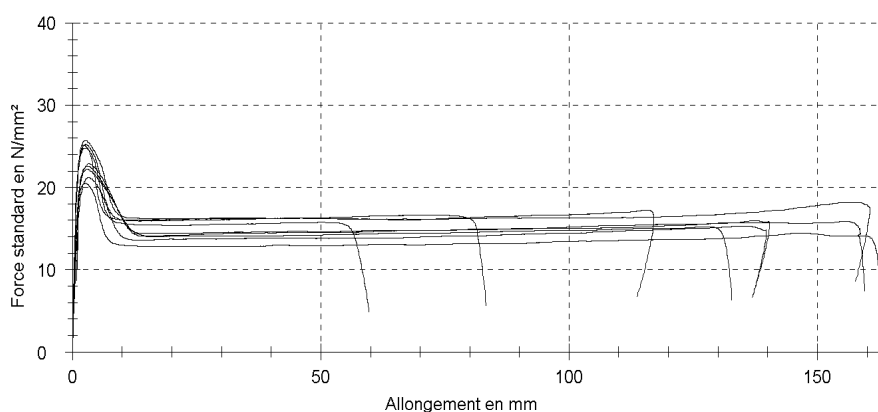
Titre : PE100+ Etat initial Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm	W à rupture Nmm	t <sub>essai</sub> s
1	0,845	443	2,5	147	162,7	47496,99	231,62
2	1,04	455	2,5	118	113,7	34105,10	196,61
3	1,10	447	2,6	88,6	59,7	17097,47	107,43
4	1,25	459	2,4	156	157,7	48316,67	247,08
5	0,899	462	2,6	104	83,2	25257,22	133,34
↪ 6	0,446	445	3,3	138	136,9	41781,99	217,50
↪ 7	0,920	507	3,3	165	159,5	54064,53	247,83
↪ 8	0,628	533	3,0	150	132,9	47238,94	198,33
↪ 9	0,865	488	3,0	150	137,1	45450,21	233,06

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 9	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm	W à rupture Nmm	t <sub>essai</sub> s
x	0,889	471	2,8	135	127,0	40089,90	201,42
s	0,241	31,6	0,3	25,9	35,6	12170,75	49,89
v	27,16	6,70	12,13	19,13	28,02	30,36	24,77

## PE100+ Etat initial

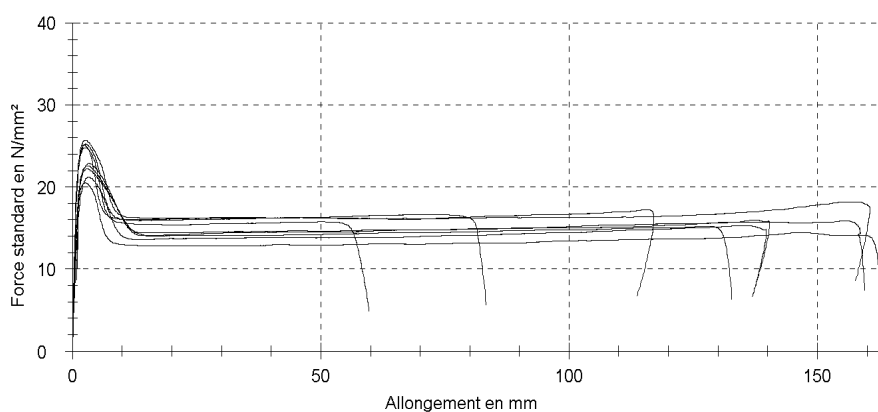
Titre : PE100+ Etat initial Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm	W à rupture Nmm	t <sub>essai</sub> s
1	0,845	443	2,5	147	162,7	47496,99	231,62
2	1,04	455	2,5	118	113,7	34105,10	196,61
3	1,10	447	2,6	88,6	59,7	17097,47	107,43
4	1,25	459	2,4	156	157,7	48316,67	247,08
5	0,899	462	2,6	104	83,2	25257,22	133,34
↕ 6	0,446	445	3,3	138	136,9	41781,99	217,50
↕ 7	0,920	507	3,3	165	159,5	54064,53	247,83
↕ 8	0,628	533	3,0	150	132,9	47238,94	198,33
↕ 9	0,865	488	3,0	150	137,1	45450,21	233,06

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 9	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm	W à rupture Nmm	t <sub>essai</sub> s
$\bar{x}$	0,889	471	2,8	135	127,0	40089,90	201,42
s	0,241	31,6	0,3	25,9	35,6	12170,75	49,89
v	27,16	6,70	12,13	19,13	28,02	30,36	24,77

## PE 100+ DW

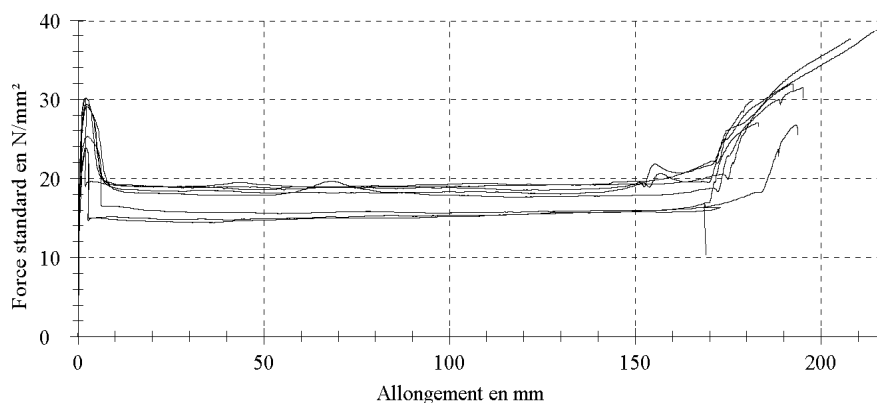
Titre : PE 100+ DW Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
2	50043,81	82	355,61	0,253	442	182,9	435	183,2
3	80392,89	83	376,64	0,219	702	193,1	672	193,6
6	58143,81	73	275,09	0,244	536	2,2	231	169,0
7	62801,97	83	414,09	0,602	530	207,8	529	207,9
8	56323,47	76	370,23	0,346	467	195,1	446	195,2
9	55497,79	83	365,41	0,310	457	192,2	443	192,5
12	65198,34	87	432,67	0,280	548	215,6	542	215,7
13	43623,77	80	337,12	0,391	364	181,6	363	181,7

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 8	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
$\bar{x}$	59003,23	81	365,86	0,331	506	171,3	458	192,4
s	11002,17	4	47,95	0,123	100	69,3	130	14,8
v	18,65	5,38	13,11	37,26	19,79	40,45	28,49	7,71

## PE 100+ HCl (1%)

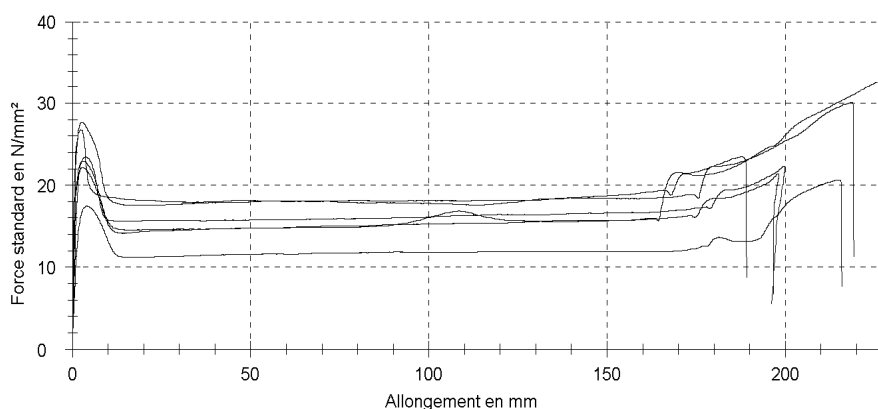
Titre : PE 100+ HCl (1%) Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
1	66470,89	85	378,53	0,344	472	226,2	178	226,6
2	55504,79	78	363,01	0,200	386	218,4	145	219,2
4	65183,12	77	332,09	0,410	496	187,6	187	189,0
5	73434,15	70	316,70	0,489	540	2,9	159	196,6
6	44331,58	38	309,30	0,261	316	3,6	74,1	196,1
8	67082,46	-	366,05	0,340	505	214,9	189	215,8

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 6	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
$\bar{x}$	62001,16	70	344,28	0,341	453	142,3	155	207,2
s	10402,43	19	28,74	0,103	84,5	108,5	43,3	15,2
v	16,78	26,57	8,35	30,20	18,66	76,23	27,85	7,35

## PE 100+ HCl 10%

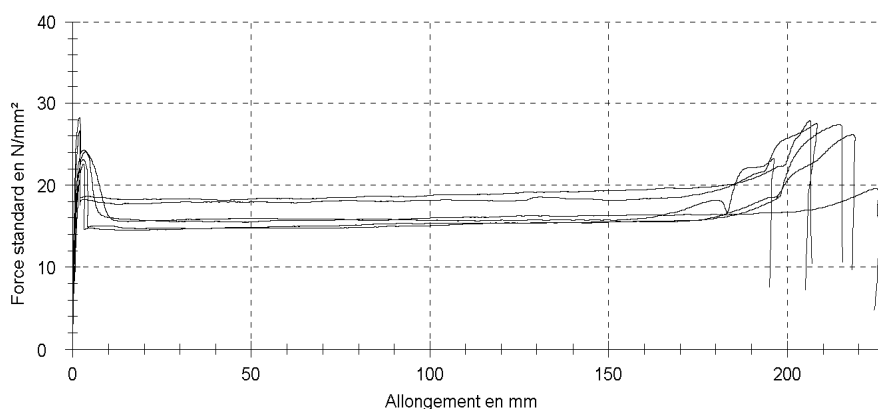
Titre : PE 100+ HCl 10% Norme d'essai : ASTM D638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
1	61832,97	75	297,03	0,265	404	3,4	78,7	224,3
4	46885,49	83	338,41	0,428	332	1,9	122	206,9
5	38879,72	92	338,88	0,370	277	208,1	73,5	205,0
6	54257,71	99	318,58	0,241	408	3,1	128	195,1
7	66792,98	80	372,35	0,319	498	218,3	183	218,2
8	72456,73	85	376,87	0,424	568	214,5	220	215,5

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 6	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
$\bar{x}$	56850,94	85	340,35	0,341	415	108,2	134	210,9
s	12619,07	9	30,70	0,0795	106	115,5	57,8	10,5
v	22,20	10,06	9,02	23,29	25,61	106,73	43,09	5,00

## PE 100+ HCl (20%)

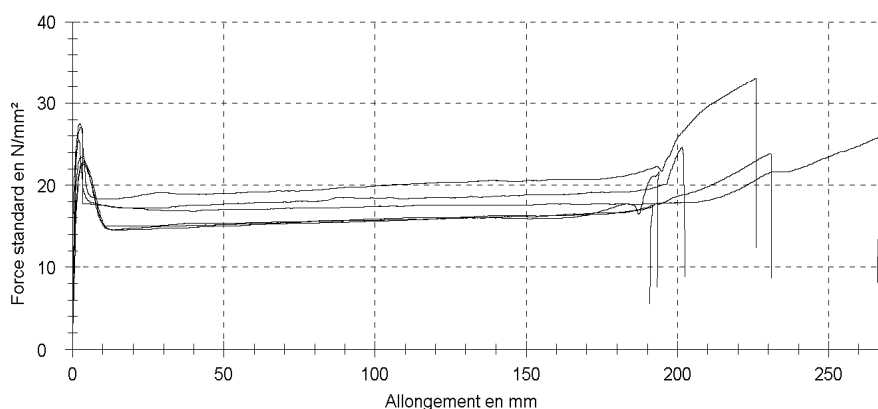
Titre : PE 100+ HCl (20%) Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
3	74285,11	80	340,66	0,274	409	2,7	123	265,9
4	35670,10	79	322,76	0,535	243	1,9	84,5	202,6
5	42900,62	82	369,92	0,228	297	226,0	111	226,1
6	64491,51	81	259,73	0,126	487	3,5	118	190,8
7	71319,65	84	327,06	0,124	439	230,6	161	231,2
9	59175,17	76	309,71	0,184	446	2,9	146	193,2

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 6	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
$\bar{x}$	57973,69	80	321,64	0,245	387	77,9	124	218,3
s	15574,02	3	36,60	0,153	95,2	116,5	26,8	28,7
v	26,86	3,37	11,38	62,66	24,62	149,48	21,65	13,16

## PE100+ H2SO4 (1%)

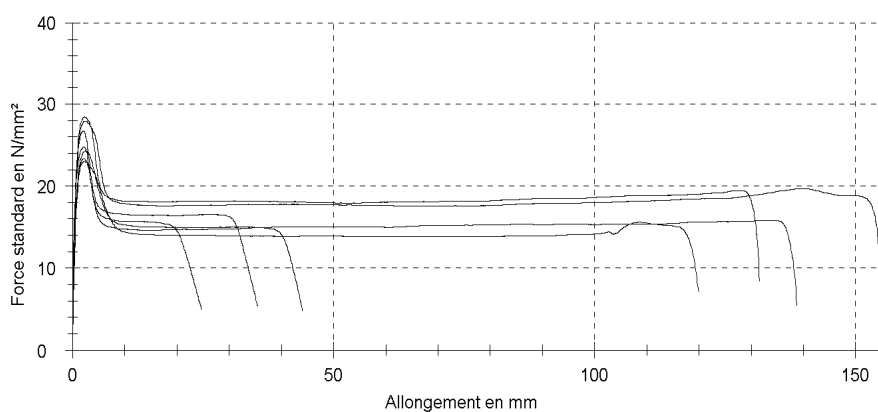
Titre : PE100+ H2SO4 (1%) Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	E <sub>mod</sub> GPa	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
1	1,23	7716,07	-	90,47	352	2,0	70,3	35,4
2	1,30	45818,34	81	240,36	452	2,4	135	154,7
3	1,46	29326,47	75	206,49	341	2,3	100	131,6
4	1,20	6245,84	81	88,64	400	2,1	79,9	24,7
5	1,07	25425,29	55	203,87	280	2,1	65,5	138,7
6	0,762	19071,52	79	93,04	685	2,5	136	44,0
11	0,900	53368,96	81	271,91	710	2,3	220	120,0

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 7	E <sub>mod</sub> GPa	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
$\bar{x}$	1,13	26710,36	75	170,68	460	2,2	115	92,7
s	0,240	17898,90	10	78,19	171	0,2	54,3	55,5
v	21,24	67,01	13,64	45,81	37,11	8,86	47,11	59,88

## PE100+ H2SO4 (10%)

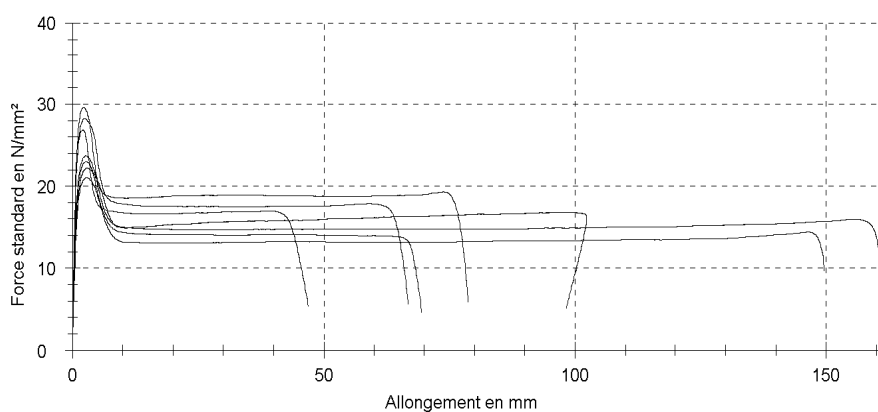
Titre : PE100+ H2SO4 (10%) Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	E <sub>mod</sub> GPa	W à rupture Nmm	Z %	tessai s	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
3	0,729	58533,34	79	226,40	606	2,7	281	149,6
8	0,798	33062,34	80	137,40	759	2,6	152	69,5
9	0,826	61506,11	69	241,93	597	2,6	256	160,8
→ 10	1,01	21905,39	100	6853,80	300	2,8	69,3	98,4
→ 11	1,34	14728,00	100	107,47	499	2,0	99,5	46,9
→ 12	1,21	20875,69	100	134,19	491	2,4	98,1	66,8
→ 13	1,37	17078,95	-	141,43	337	2,2	67,5	78,7

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 7	E <sub>mod</sub> GPa	W à rupture Nmm	Z %	tessai s	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
$\bar{x}$	1,04	32527,12	88	1120,37	513	2,5	146	95,8
s	0,267	19665,64	13	2528,71	160	0,3	88,3	43,5
v	25,65	60,46	15,23	225,70	31,18	12,55	60,42	45,39

## PE100+ H2SO4 (20%)

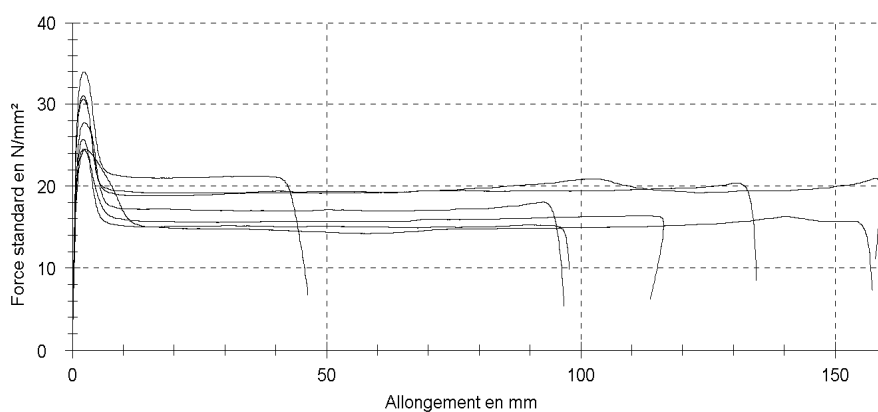
Titre : PE100+ H2SO4 (20%) Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	E <sub>mod</sub> GPa	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
1	1,29	20240,60	81	172,59	333	2,3	64,6	96,6
2	1,18	21599,67	79	175,20	352	2,1	142	97,6
3	1,39	31673,04	75	198,01	372	2,1	103	134,5
4	1,69	39333,78	76	250,07	385	2,1	140	157,9
5	1,72	11879,09	75	115,18	407	2,2	80,9	46,3
7	1,08	53300,31	79	200,59	740	2,0	178	113,6
8	1,01	72421,78	78	247,97	734	2,6	218	157,3

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 7	E <sub>mod</sub> GPa	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
$\bar{x}$	1,34	35778,33	78	194,23	475	2,2	132	114,8
s	0,280	21185,24	2	46,80	181	0,2	54,4	39,5
v	20,98	59,21	3,08	24,09	38,09	8,52	41,09	34,42

## PE 100+ DCM

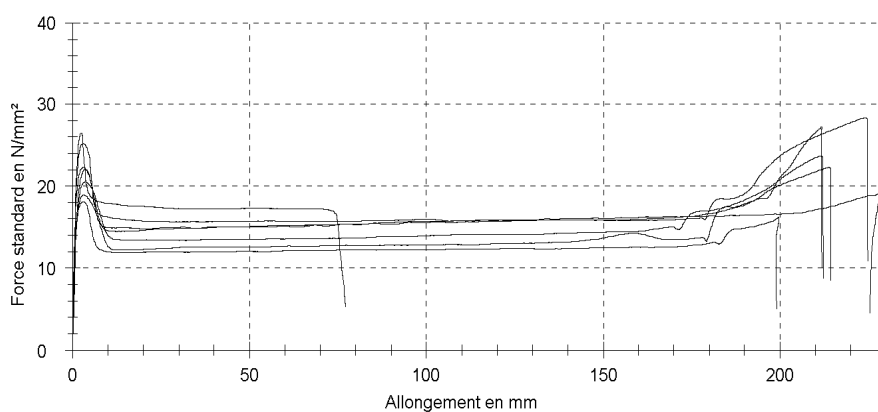
Titre : PE 100+ DCM Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
1	14888,52	96	107,03	31,3	294	2,4	58,6	77,1
2	49060,67	89	353,10	0,175	361	213,7	137	214,4
3	40226,36	96	290,98	0,200	246	3,7	51,1	225,5
4	64877,40	87	393,15	0,260	476	224,1	183	224,9
8	71618,37	86	359,49	13,1	530	211,5	197	212,2
12	79184,02	68	374,48	22,0	609	211,8	228	211,9
13	55993,82	78	312,23	11,6	404	2,9	114	199,1

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 7	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	E <sub>mod</sub> GPa	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
$\bar{x}$	53692,74	86	312,92	11,2	417	124,3	138	195,0
s	21641,37	10	97,37	12,2	130	113,5	68,2	52,7
v	40,31	11,49	31,12	108,22	31,05	91,36	49,34	27,04

## PE100+ TM

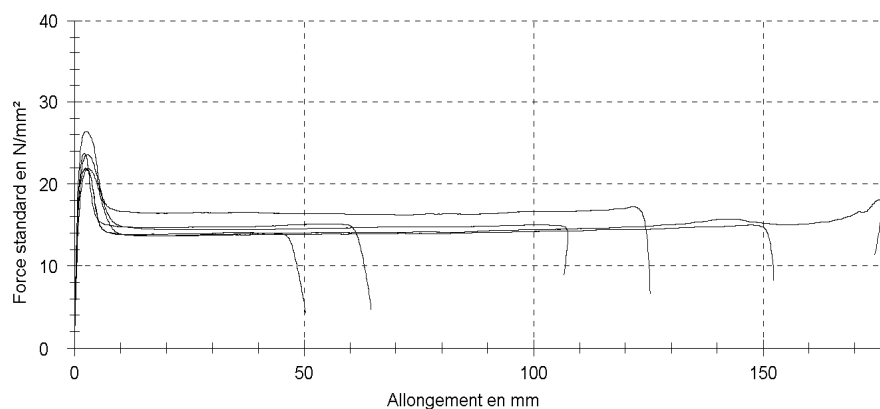
Titre : PE100+ TM Norme d'essai : ASTM D 638  
 Client : Wafia Ghabeche Matériau : HDPE

Vitesse du module : 1 mm/min  
 Vitesse d'essai : 50 mm/min

### Résultats d'essai:

Nr	E <sub>mod</sub> GPa	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
1	0,690	61503,83	89	228,36	616	2,9	233	152,4
2	0,844	52965,05	77	199,17	779	2,9	294	106,7
→ 3	0,917	17932,28	84	125,34	442	2,1	87,5	64,6
→ 4	0,917	17932,28	84	125,34	442	2,1	87,5	64,6
→ 5	0,974	41598,82	81	292,86	355	2,4	183	174,4
→ 6	1,09	11861,41	82	115,67	366	2,4	72,5	50,3
→ 7	1,15	35319,32	82	198,20	444	2,5	110	125,4

### Graphique de séries:



### Statistiques:

Série n = 7	E <sub>mod</sub> GPa	W à rupture Nmm	Z %	t <sub>essai</sub> s	F <sub>max</sub> N	dL pour F <sub>max</sub> mm	F <sub>Rupt</sub> N	dL à rupture mm
x	0,941	34159,00	83	183,56	492	2,5	153	105,5
s	0,155	19069,61	4	65,57	153	0,3	85,7	47,8
v	16,42	55,83	4,36	35,72	31,05	13,23	56,20	45,36