

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique



جامعة باجي مختار –

عنابة

كلية

التكنولوجيا

قسم الهندسة الميكانيكية

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat Troisième Cycle

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Énergétique

Par :

BERKAS Khaoula

Thème :

Étude de la durabilité des tubes en HDPE pour le transport du gaz naturel et de l'eau : Interaction avec les environnements agressifs

Thèse soutenue le 01 /12/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
1.	BOUSSAID Ouzine	Prof.	Université Badji Mokhtar – Annaba	Président
2.	CHAOUI Kamel	Prof.	Université Badji Mokhtar – Annaba	Rapporteur
3.	AZZOUZ Salaheddine	Prof.	Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie – Annaba	Co-rapporteur
4.	LAGRED Ahmed	Prof.	Université Badji Mokhtar – Annaba	Examineur
5.	OUELAA Nouredine	Prof.	Université 8 Mai 1945 – Guelma	Examineur
6.	HADDAD Abdelkrim	Prof.	Université 8 Mai 1945 – Guelma	Examineur

Dédicace

Avec la bénédiction de Dieu, je dédie ce travail à mon père, ma mère, ma sœur, mon frère et à mon cher petit Adam. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements constants ont été des piliers essentiels dans l'accomplissement de cette thèse. Leur amour, bienveillance et leur dévouement m'ont donné la force et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce projet.

À tous mes amis, en particulier ceux qui ont partagé ce long parcours avec moi, je vous adresse mes plus sincères remerciements. Vos encouragements, votre soutien et votre amitié ont été une source constante d'inspiration et de réconfort.

Que ce travail soit le témoignage de mon engagement, de ma détermination et de ma gratitude envers ceux qui ont enrichi ma vie de leur amour et de leur soutien.

Khaoula

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche en Mécanique des Matériaux et Maintenance Industrielle (LR3MI), Département de Génie Mécanique, Faculté de Technologie, Université Badji Mokhtar, Annaba. Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Monsieur Chaoui Kamel, Professeur et directeur du LR3MI, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je le remercie pour ses qualités humaines, son dévouement et ses efforts pour mener à bien ce travail de recherche. J'exprime également ma sincère gratitude au Pr. Boussaid Ouzine de l'UBM Annaba, pour avoir accepté de présider mon jury. Je tiens aussi à remercier les examinateurs, Pr. Lagred Ahmed, Pr. Ouelaa Nouredine et Pr. Haddad Abdelkrim qui ont bien voulu prendre sur leurs temps l'examen du contenu de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers tous les membres du Laboratoire de recherche LR3MI, en particulier Mme Mammeri Sabrina, Mme Aoussat Adra, Dr. Ghabeche Wafia, Dr. Alimi Latifa, pour l'encouragement et l'aide procurés.

Mes remerciements vont à Mme Moumeni Nardjess, Ingénieur, TUBOGAZ, pour la caractérisation calorimétrique.

Je voudrais adresser ma profonde reconnaissance à Pr. Gheid Abdelhak, Université Souk Ahras, pour la caractérisation FTIR.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Dr. Fois Magali, Maître de Conférences à l'Université UPEC (France), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire CERTES.

Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont joué un rôle essentiel dans l'aboutissement de cette thèse de doctorat.

BERKAS khaoula

«دراسة إستدامة أنابيب HDPE لنقل الغاز الطبيعي والمياه: التفاعل مع البيئات العدوانية»

ملخص

تهتم هذه الأطروحة بالتأثيرات الناتجة عن العجز الفيزيائي-الكيميائي لأنابيب البولي إيثيلين المعرضة لبيئات استغلال حمضية. تم تنظيم النتائج في أربعة أجزاء متكاملة: (1) دراسة سلوك الإجهاد والتشوه الميكانيكي ($\sigma - \epsilon$) على المدينين القصير والطويل لخيوط HDPE المصنعة، (2) دراسة تأثير هذا العجز على طاقة الانكسار (Charpy) لعينات مقوسة، (iii) توصيف الخواص الفيزيائية والكيميائية لبنية HDPE بعد فقدان الخصائص (DSC و FTIR)، (iv) عرض مقارنة لمؤشر الموثوقية (β) بناءً على عامل استعادة الطاقة معدل (G_{IC}) ودمج آثار تدهور الخواص الميكانيكية. بشكل عام، يهدف هذا العمل للمساهمة في تقدير أفضل لاستدامة هذه الهياكل لعقود من الزمن. من المفترض أن تتضمن عينات البولي إيثيلين حديث الاستلام تغييرات الخصائص التي يفرضها طريقة الصنع. لوحظت اختلافات كبيرة في الخصائص المقاسة في مناطق مختلفة من المنحنى ($\sigma - \epsilon$) بعد التعرض للأحماض، نتج عنها زيادة كبيرة في المعامل (E) و (σ_y) في الطبقات الخارجية للأنبوب وانخفاض في الطبقات الداخلية في جميع أوقات التعرض التي تم أخذها في الاعتبار. بعد 210 يوماً من التعرض لـ H_2SO_4 ، اختلفت E بشكل كبير عن المادة الأصلية للطبقات الخارجية (+35%) و(-21%) للطبقات الداخلية، بينما انخفض (ϵ_f) بنسبة 71% و 67% على التوالي للطبقات الخارجية والطبقات الداخلية. في حالة حمض الهيدروكلوريك، يكون التأثير عند 7 أيام هو الأكثر أهمية مع زيادة (E) بنسبة (+52%) و (+74%) للطبقتين الخارجية والداخلية على التوالي. ولذلك تبين أن تأثير الأحماض على HDPE أكثر أهمية على الخصائص الميكانيكية الرئيسية. بقي امتصاص الأحماض بواسطة HDPE منخفضاً، لكن التأثير على الهيكل كان أكثر وضوحاً كما هو موضح من خلال خصائص بنية المادة المعلمات الهيكلية: χ_c التبلور؛ OIT وقت تحريض الأكسدة الحرارية و CI مؤشر الكربونيل. وأخيراً، تم استخدام برنامج PHIMECA لحساب مؤشر الموثوقية (β) لقد ثبت أنه من الممكن استخدام هذا المؤشر لتقييم سلامة الأنبوب بناءً على مدة الخدمة وقيمة الضغط والحجم المادي للعيوب.

الكلمات الرئيسية: بولي إيثيلين؛ الضرر؛ البيئات الحمضية، العجز؛ مؤشر الموثوقية؛ الاستدامة.

«Study of the durability of HDPE pipes for transporting natural gas and water: Interaction with aggressive environments»

Abstract:

This thesis focuses on the effects caused by the physico-chemical aging of PE tubes exposed to acidic aggressive environments. The results are structured in four complementary parts: (i) Investigation of the stress-strain($\sigma-\epsilon$) behavior of HDPE filaments machined and chemically aged, (ii) Study of the aging effects on the impact energy of HDPE arc shaped test specimens, (iii) Characterization of some physico-chemical properties of the aged structure (DSC and FTIR), (iv) Presentation of a new approach for reliability index (β) calculation based on the critical energy release rate (G_{Ic}) integrating effects of mechanical properties degradation. Globally, this work is a contribution to a better appreciation of durability of such structures supposed to serve for decades. As-received (non-aged) case is assumed to include property dissimilarities induced by pipe extrusion process. Significant variations in the measured properties were observed at many positions of the curves ($\sigma-\epsilon$). For all durations, significant increases in Young's modulus (E) and yield stress (σ_y) were observed for outer pipe layers. After 210 days of exposure to H_2SO_4 (AS), E varied significantly (+35%) from the original material for the outer layers and (-21%) for the inner layers, while ϵ_f was reduced by 71% and 67% for the outer and inner layers, respectively. In the case of HCl (AC), the one-week ageing showed the highest increases for E (+52%) and (+74%) respectively for outer and inner layers. Therefore, it is concluded that the impact of acids on HDPE is more significant on the main mechanical properties. Absorption of acids (AS, AC and acetic acid) by HDPE remained low, but the effects on the structure is more pronounced as indicated by crystallinity (χ_c), thermal oxidation induction time (OIT) and carbonyl index (CI). Finally, the PHIMECA[®] Software is used to calculate the corresponding reliability indices. It is shown that it is possible to use this index to evaluate the integrity of a pipe based on the operating time, service pressure and physical size of a given defect.

Keywords: Polyethylene; Damage; Acidic Environments; Ageing; Reliability Index; Durability.

«Étude de la durabilité des tubes en HDPE pour le transport du gaz naturel et de l'eau : Interaction avec les environnements agressifs »

Résumé :

Cette thèse s'intéresse aux effets engendrés par le vieillissement physico-chimique des tubes en polyéthylène exposés à des milieux agressifs de nature acide. Ce travail est structuré en quatre parties complémentaires : une 1ere partie consacrée à l'étude du comportement de filaments HDPE usinés et vieillis à court et à long terme à travers les résultats des contraintes et des déformations (σ , ε), une deuxième partie consacrée à l'étude de l'effet du vieillissement sur l'énergie d'impact d'éprouvettes HDPE sous forme d'arcs, une troisième partie consacrée à la caractérisation de certaines propriétés physico-chimiques de la structure vieillie DSC et FTIR, et enfin une quatrième partie consacrée à la présentation d'une nouvelle approche de l'indice de fiabilité β basée sur le taux de restitution d'énergie critique G_{Ic} , intégrant les effets de la dégradation des propriétés mécaniques du MDPE. Ainsi, ce travail constitue une contribution à une appréciation de la durabilité de ces structures destinées à servir pendant une durée déterminée. Des variations significatives sur les propriétés ont été observées dans les différentes zones des courbes (σ - ε). Pour les différentes durées d'exposition aux acides, des accroissements significatifs du module de Young E et de la contrainte d'écoulement σ_y ont été constatés dans les couches externes à l'opposé des couches internes. Après 210 jours d'exposition à la solution H_2SO_4 (AS), le module de Young a varié de manière significative par rapport au matériau d'origine de 35 % pour les couches externes et de -21% pour les couches internes, tandis que la déformation ε_f a été réduite de 71 % pour les couches externes et de 67 % pour les couches internes. Dans le cas de HCl (AC), l'effet à 7 jours est le plus important avec l'augmentation de E de +52% pour les couches externes et de +74% pour les couches internes. Il a été démontré que l'action des acides sur le HDPE agit sur les principales caractéristiques mécaniques. L'absorption des acides AS, AC et l'acide acétique par le HDPE est restée faible, mais l'effet sur la structure est plus important comme indiqué par la cristallinité (χ_c), le temps d'induction à l'oxydation thermique OIT et l'indice de carbonyle CI . Enfin, en vue de calculer les indices de fiabilité correspondants (...), le logiciel PHIMECA[®] a été utilisé, et il a été montré qu'il est possible d'utiliser cet indice pour évaluer l'intégrité d'un tube en fonction de la durée, la pression de service et la taille physique du défaut.

Mots-clés : Polyéthylène, Endommagement, Milieux acides, Vieillissement, Indice de fiabilité, Durabilité.

Sommaire

<i>Dédicace</i>	i
<i>Remerciements</i>	ii
<i>ملخص</i>	iii
Abstract:	iv
Résumé :	v
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	xi
Nomenclature	xii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique sur la durabilité des tubes en HDPE	3
I.1. Introduction.....	4
I.2. Histoire et développement du polyéthylène.....	5
I.3. Structure et morphologie du polyéthylène	7
I.4. Relation structure-propriétés des polymères.....	8
I.5. Différentes résines de polyéthylène	9
I.5.1. PE à poids moléculaire ultra élevé.....	10
I.5.2. Polyéthylène de haute densité.....	11
I.5.3. Polyéthylène de densité moyenne	11
I.5.4. Polyéthylène de basse densité.....	12
I.5.5. Polyéthylène linéaire de basse densité	12
I.6. Propriétés des polyéthylènes.....	13
I.6.1. Propriétés mécaniques.....	13
I.6.1.1. Viscoélasticité	15
I.6.2. Propriétés thermiques.....	15
I.7. Estimation de la durée de vie des tubes en HDPE	16
I.7.1. Base théorique.....	17
I.7.1.1. Rupture ductile.....	18
I.7.1.2. Rupture fragile	19
I.7.1.3. Durcissement par déformation	20
I.7.2. Essais de comportement mécanique à long terme : cas du fluage	21

I.8. Durabilité des canalisations en PE	22
I.8.1. Méthodes de prévision de la durabilité des tubes en HDPE	23
I.9. Conclusion	24
Références Bibliographiques.....	25
Chapitre II : Comportements des polymères sous un atmosphère agressif.....	30
II.1. Introduction	31
II.2. Effet des paramètres météo sur le HDPE	31
II.3.Facteurs mécanique affectant ESC	33
II.3.1.La croissance lente des fissures (SCG).....	33
II.3.2. Crazing, craze-crack transition	34
II.4.Impact du processus d'extrusion	35
II.5. Phénomène de sorption des fluides dans les PE	37
II.6. Phénomène de la fissuration sous contrainte environnementale	39
II.7.Effet des substances chimique dans le sol	41
II.7.1.Interaction du PE avec l'eau	43
II.7.2.Interaction du PE avec les acides.....	44
II.8. Conclusion	46
Références bibliographiques	47
Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales.....	50
III.1. Introduction	51
III.2. Matériaux d'étude.....	51
III.3. Mode de chargement	52
III.3.1. Essai de traction uniaxiale	53
III.3.1.1. Préparation des spécimens.....	53
III.3.1.2. Protocole et condition de vieillissement.....	55
II.3.2. Essai de Charpy	56
II.3.2.1. Préparation des éprouvettes d'essais	56
II.3.2.2. Condition de vieillissement des échantillons en arc	57
III.4. Caractérisation structurale	58
III.4.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	58
III.4.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	59
III.4.2.1. Calcul de la cristallinité.....	60

III.4.2.2. Mesure de l'OIT	62
III.6. Conclusion.....	63
Références bibliographiques	63
Chapitre IV : Effet du vieillissement en milieux acides sur le comportement mécanique (σ-ϵ) de filaments en HDPE	65
IV.1. Introduction	66
IV.2. Méthodes expérimentales.....	66
IV.4. Résultats et discussion:	69
IV.4.1 Caractérisation en traction des filaments HDPE	69
IV.4.2. Effet de milieux acides sur les propriétés mécaniques du HDPE	72
IV.4.2.1 Effet de l'acide sulfurique sur les propriétés mécaniques du HDPE	73
IV.4.2.2 Effet de l'acide Chlorhydrique sur les propriétés mécanique du HDPE.....	79
IV.5. Conclusion	85
Références bibliographique.....	87
Chapitre V : Effets des acides sur l'énergie d'impact (Charpy) d'un tube en HDPE	91
V.1. Introduction	92
V.2. Résultats de sorption des liquides par le HDPE	92
V.2.1. Cas de l'eau d'ionisé (DW)	93
V.2.2. Cas des acides.....	95
V.3. Résistance à la rupture sous choc	97
V.3.1. Résultats de l'essai de Charpy	99
V.3.1.1. Cas As-Received	99
V.3.1.2. Cas de vieillissement dans les acides	102
V.4. Analyse de la surface de rupture	106
V.5. Conclusion.....	110
Références bibliographiques	111
Chapitre VI : Caractérisations physico-chimiques du HDPE vieilli dans des acides	114
VI.1. Introduction	115
VI.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	116
VI.2.1. Résultats et discussion	116
VI.2.1.1. Avant vieillissement (As-Received)	116
VI.2.1.2. Cas de vieillissement dans H ₂ SO ₄	118
VI.2.1.3. Cas de vieillissement dans HCl, 20%	121

VI.2.1. 4. Calcul de l'Indice de Carbonyle (CI) du HDPE	123
VI.3. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	127
VI.3.1. Taux de cristallinité.....	129
VI.3.2.Epaisseur des lamelles cristallines (Lc)	131
VI.3.3. Temps d'induction à l'oxydation (OIT)	132
VI.4. Conclusion :	133
Références bibliographiques	134
Chapitre VII :Approches de la fiabilité et de la durabilité des tubes en polyéthylène ...	137
VII.1. Introduction.....	148
VII.2.Obtention des données expérimentales.....	150
VII.3. Modélisation de la fiabilité	151
VII.3.1.PHIMECA Soft.....	152
VII.3.2. Fiabilité basée sur les données FCP.....	152
VII.3.3. Fiabilité basé sur les essais de traction	157
VII.4. Résultats et discussion	159
VII.4.1. Essai de fatigue	159
VII.4.1.1Propagation d'une fissure	159
VII.4.1.2. Zone de dommage.....	160
VII.4.1.3.Approche statistique de la fiabilité R(t).....	162
VII.4.1.4.Indice de fiabilité Cas de fatigue	163
VII.4.2.Calcul de la fiabilité basé sur les données de traction	165
VII.4.2.1. Cas Basé sur les données du fabricant.....	165
VII.4.2.2. Cas basé sur les données expérimentales (As received)	167
VII.4.2.3.Cas des données de filaments vieillis	169
VII.5. Conclusions.....	173
Références bibliographiques	176
Conclusions et perspectives	179
Annexes	185

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Défaillances des tubes en PE dans les différents spectres de chargement et de conditions environnementales [4].	5
Figure I.2. Différents facteurs de la durabilité.	6
Figure I.3. Évolution des technologies de production du PE [6].	6
Figure I.4. Représentation des phases amorphe et cristalline du PE [8].	8
Figure I.5. Classification de la structure cristalline des polymères [5].	8
Figure I.6. Caractéristiques morphologiques de l'UHMWPE [9].	11
Figure I.7. Structures de (a) HDPE, (b) LLDPE, et (c) LDPE [12].	12
Figure I.8. Comparaison de contrainte-déformation du HDPE, de l'UHMWPE et du PEX [10].	14
Figure I.9. Limite d'élasticité des échantillons, de LDPE, LLDPE et HDPE [28].	14
Figure I.10. Influence de la température sur le module du PE amorphe et cristallin [31].	16
Figure I.11. Types de rupture du PE [4].	18
Figure I.12. Étapes de déformation d'un polymère semi-cristallin [39].	19
Figure I.13. Différents stades de la fracture fragile : (a) La lamelle commence à se détacher, (b) Étirement serré des molécules d'attache, et (c) Rupture nette des lamelles [4].	20
Figure I.14. Rupture par fluage du polyéthylène [42].	21
Figure I.15. Courbes de déformation en fonction du temps (O-OSIM et C-CIM) [42].	22

Chapitre II

Figure II.1. Courbes contrainte-déformation réelles du LDPE vieillis aux UV [8].	32
Figure II.2. Schéma d'une zone de fissure [14].	35
Figure II.3. Ligne d'extrusion de tuyaux en HDPE (SARL TUBOGAZ Annaba).	36
Figure II.4. Présentation de la cinétique de gonflement des disques PE dans : (a) ODCB et (b) OX [20].	38
Figure II.5. Effet de la température sur la cinétiques de sorption (a) diffusion Fickienne, (b) diffusion dépendante de la concentration, (c) relaxation et diffusion combinées (d) relaxation [21].	38
Figure II.6. Courbes schématiques représentant quatre catégories de sorption de gain de poids non fickienne enregistrée. Le trait plein, désigné par LF, correspond à la diffusion fickienne linéaire [20].	39
Figure II.7. Exigences de la fissuration sous contrainte environnementale du tube en HDPE.	41
Figure II.8. Mécanisme de fissuration sous contrainte environnementale via l'absorption de fluide au niveau d'une encoche de HDPE [1].	42
Figure II.9. Schéma de phénomène de Diffusion dans un matériau polymère [19].	43
Figure II.10. Réaction entre l'acide sulfurique et le matériau PE [4].	45
Figure II.11. Température de fusion du PE traité à diverses concentrations de H ₂ SO ₄ [28].	45
Figure II.12. Spectres FTIR du PE vierge et du PE traité à 70%, 90% d'acide sulfurique pendant 480 heures [28].	46

Chapitre III

Figure III.1. Étape d'obtention de filament.	54
Figure III.2. Machine de traction Zwick.....	55
Figure III.3. (a) Balance de précision, (b) éprouvette immergée dans les milieux de vieillissement.....	56
Figure III.4. (a)Spécimens d'arc découpés et fraisés à partir d'anneaux de tube ; (b) Proportions standard pour l'échantillon en forme d'arc [16].	57
Figure III.5. (a) Récipients en verre pour le vieillissement chimique dans un environnement agressif, (b) instrument d'essai Zwick Charpy, (c) éprouvette après essais de choc.....	58
Figure III.6. Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier	59
Figure III.7. Machine Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).	60
Figure III.8. Thermogramme DSC d'un échantillon de PLA. Les pics orientés vers le bas représentent des phénomènes endothermiques et vers le haut ceux exothermiques [18].	61
Figure III.9. Courbe expérimentale pour la détermination de l'OIT : processus en deux étapes [19].	62

Chapitre IV

Figure IV.1. Identification des couches (externe, intermédiaire et interne pour l'étude de variabilité des propriétés à travers la paroi du tube.....	67
Figure IV.2. Série de vues de illustrant l'étirement d'une éprouvette filament.....	67
Figure IV.3. Exemple de courbe (σ - ϵ) d'un filament HDPE avec quelques points caractéristiques.	68
Figure IV.4. Ensemble de courbes contrainte-déformation pour un filament complet (de la couche la plus externe à la couche la plus interne) ;Cas : As-received (non-vieilli).....	70
Figure IV.5. Effet de H ₂ SO ₄ sur courbes contrainte-déformation de la résine HDPE : (a) 7 jours, (b) 28 jours, (c) 90 jours, (d) 210 jours.	74
Figure IV.6. Effet de H ₂ SO ₄ sur le module d'élasticité (E) en fonction de t/t ₀ et du temps de vieillissement.....	75
Figure IV.7. Effet de H ₂ SO ₄ sur la limite d'élasticité en fonction de t/t ₀ et du temps de vieillissement.....	75
Figure IV.8. Effet de H ₂ SO ₄ sur la déformation en fonction de t/t ₀ et du temps de vieillissement.	76
Figure IV.9. Effet de H ₂ SO ₄ sur les valeurs nominales de la contrainte en fonction de t/t ₀ et du temps de vieillissement.	76
Figure IV.10. Effet de H ₂ SO ₄ sur l'étendue du palier d'étirage à froid ($\Delta\epsilon_{CD}$) en fonction de t/t ₀ et du temps de vieillissement.	77
Figure IV.11. Effet de H ₂ SO ₄ sur la déformation à la rupture (ϵ_f) en fonction t/t ₀ et du temps de vieillissement.....	78
Figure IV.12. Effet de H ₂ SO ₄ sur la contrainte nominale à la rupture (σ_f) en fonction t/t ₀ et du temps de vieillissement.	78
Figure IV.13. Courbes de contrainte et de déformation de la résine HDPE au contact avec HCl, 20% (a) 7 jours, (b) 28 jours, (c) 90 jours, (d) 210 jours.	79
Figure IV.14. Effet de HCl sur le module d'élasticité (E) en fonction de t/t ₀ et du temps de vieillissement.....	80

Figure IV.15. Effet de HCl sur la limite d'élasticité en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.	81
Figure IV.16. Effet de HCl sur la déformation en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.	81
Figure IV.17. Effet de HCl sur les valeurs nominales de la contrainte en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.	82
Figure IV.18. Effet de HCl sur l'étendue du palier d'étirage à froid ($\Delta\varepsilon_{CD}$) en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.	83
Figure IV.19. Effet de HCl sur la déformation à la rupture (ε_f) en fonction t/t_0 et du temps de vieillissement.	83
Figure IV.20. Effet de HCl sur la contrainte nominale à la rupture (σ_f) en fonction t/t_0 et du temps de vieillissement.	84

Chapitre V

Figure V.1. Variation du % de poids en fonction du temps pour le HDPE exposé à différents milieux : DW, solutions 5 % CH ₃ COOH ; 20 % HCl et 20% H ₂ SO ₄	95
Figure V.2. (a) Éprouvettes de choc Charpy entaillées montrant des transitions ductiles-fragiles bien définies, (b) Énergie d'impact Charpy en fonction de la température pour le HDPE[11].	97
Figure V.3. Énergie de rupture par choc (Charpy) à l'air libre (ou As Received)[15].	99
Figure V.4. Traces de charge en choc (N) fonction du temps d'essai (msec) pour des éprouvettes en forme d'arc issues de tubes en HDPE[9].	100
Figure V.5. (a) Forme ultime des éprouvettes AR en forme d'arc après rupture, (b) Énergie de rupture par impact enregistrée (valeur moyenne : ligne pointillée.	101
Figure V.6. Énergie rupture sous impact en fonction du temps de vieillissement dans des solutions DW, 5 % CH ₃ COOH, 20 % HCl et 20% H ₂ SO ₄ (la ligne horizontale pointillée fait référence au cas As-Received).	103
Figure V.7. Énergie d'impact de rupture en fonction du temps de vieillissement dans H ₂ SO ₄ : Lot1 [15], Lot 2 : présente étude.	104
Figure V.8. Photomicrographie de la surface de rupture globale d'un spécimen non vieilli (AR) ; X~3,5 ; Les flèches horizontales indiquent la direction CP[5].	107
Figure V.9. Photomicrographies de la surface de rupture globale de spécimens vieillis de 7 mois dans (a) DW et (b) 5 % CH ₃ COOH (AA) ; X~3,5 ; Les flèches horizontales indiquent la direction CP[5].	108
Figure V.10. Photomicrographies globales des deux surfaces de rupture après 7 mois de vieillissement dans du HCl (20 %) avec différents contrastes, (a) image régulière en noir et blanc et (b) image améliorée (observation en lumière polarisée) ; X~3,5 [5];	109
Figure V.11. Photomicrographie globale d'une surface de rupture après 7 mois de vieillissement dans H ₂ SO ₄ 20 % ; X~3,5 ; Les flèches horizontales indiquent la direction CP[5].	109

Chapitre VI

Figure VI.1. Forme d'onde FTIR de 3 couches non vieilles (As-Received) :	117
---------------------------------------------------------------------------------------	-----

Figure VI.2. Formes d'ondes FTIR de la couche externe des échantillons vieillis dans 20% H ₂ SO ₄ et (b) spectres séparés présentant les pics de chaque période de vieillissement.	118
Figure VI.3. (a) Forme d'ondes FTIR de la couche intermédiaire de tubes vieillis dans H ₂ SO ₄ , (b) spectres séparés.	120
Figure VI.4. (a) Forme d'ondes FTIR de la couche interne de tubes vieillis dans H ₂ SO ₄ , (b) spectres séparés.	120
Figure VI.5. (a) Forme d'onde FTIR de la couche externe de tuyaux vieillis dans 20% HCl, (b) spectres séparés présentant les pics de chaque période de vieillissement.	122
Figure VI.6. (a) Forme d'onde FTIR de la couche intermédiaire de tuyaux vieillis dans 20% HCl, (b) spectres séparés présentant les pics de chaque période de vieillissement.	123
Figure VI.7. (a) Forme d'onde FTIR de la couche interne de tubes vieillis dans HCl, (b) spectres séparés.	123
Figure VI.8. Indice de carbonyle de HDPE filament Avant et après vieillissement (a) : H ₂ SO ₄ ; (b) : HCl.	125
Figure VI.9. Variation de l'indice carbonyle de tubes plastiques sous divers agents chimiques de chloration en fonction de la concentration et du temps de vieillissement : a. HDPE, b. LDPE, c. uPVC et d. Hi-PVC[15].	126
Figure VI.10. Thermogrammes de fusion des 3 couches non-vieillies (A-R prélevées de la paroi du tube HDPE : (a) couche externe, (b) couche intermédiaire et (c) couche interne.	128
Figure VI.11. Évolution de la cristallinité en fonction de l'épaisseur adimensionnelle t/t ₀ du HDPE AR et vieilli dans H ₂ SO ₄ et HCl.	130
Figure VI.12. Évolution de la cristallinité en fonction de l'épaisseur adimensionnelle t/t ₀ du HDPE AR et vieilli dans H ₂ SO ₄ et HCl.	132

Chapitre VII

Figure VII.1. Schéma d'un échantillon d'arc usiné à partir d'un tube PE [15].	151
Figure VII. 2. Étapes de la modélisation fiabilité.	151
Figure VII.3. Procédures de calcul de fiabilité [22].	153
Figure VII.4. Diagramme du processus de la modélisation.	157
Figure VII.5. Longueur de fissure observée en fonction du nombre de cycles [22].	160
Figure VII.6. Vues de sections fines de matériau fissuré révélant les zones de dommage respectives ; (a) régime fragile et (b) régime ductile [22].	161
Figure VII.7. Evolution de la taille de la zone endommagée en fonction de la longueur de la fissure[11,22].	162
Figure VII.8. Fiabilité et évolution des paramètres de dommage en fonction de la fraction de vie [22].	163
Figure VII.9. Indice de fiabilité basé sur les 2 modèles analytiques et sur des données expérimentales sur les dommages [22].	164
Figure VII. 10. Comparaison de toutes les corrections basées sur le modèle de Dugdale.	165
Figure VII.11. Indice de fiabilité (β) en fonction la longueur de fissure et de la pression (a) : cas de σ_{ISO} , (b) : σ_{Hoop} paroi mince, (c) σ_{Hoop} paroi épaisse.	166

Figure VII.12.Indice de fiabilité pour As-Received en fonction de la longueur de la fissure (a) :
couche externe (b) : couche intermédiaire, (c) : couche interne.169

Figure VII.13.Simulation de β en fonction de la longueur de la fissure du HDPE vieilli dans
 H_2SO_4 pour les couches : (a) externe, (b) intermédiaire et (c) interne.....170

Figure VII.14.Indice de fiabilité (β) en fonction de la longueur de la fissure du HDPE vieilli dans
HCl pour les couches : (a) externe, (b) intermédiaire et (c) interne.....172

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1.Influence de certains groupes chimiques sur les polymères [7].9
Tableau I.2. Gamme de propriétés de différent polyéthylène [13]. 10
Tableau I.3.Récapitulation des tests de durabilité pour à long terme pour les tubes en HDPE.24

Chapitre III

Tableau III.1.Propriétés du matériau HDPE-100 et MDPE [9].....52
Tableau III.2.Paramètre de coupe pour l'obtention de filament[11]. 54
Tableau III.3. Caractéristiques des liquides de conditionnement.56

Chapitre V

Tableau V.1. Énergie de fracture Charpy provenant de divers échantillons et fabricants de HDPE en forme d'arc [5]. 102
Tableau V.2. Amincissement, bandes et positions élastiques à partir de la surface de fracture après 7 mois de vieillissement..... 110

Chapitre VI

Tableau VI.1.Attribution des principales bandes du spectre infrarouge du PE vierge. 117
Tableau VI.2.Résumé des résultats d'analyse thermique du HDPE avant et après l'exposition aux acides H₂SO₄ et HCl pour la durée 210 jours..... 133

Chapitre VII

Tableau VII.1.Valeurs de la probabilité de défaillance en fonction de l'indice de fiabilité β [22]. 152
Tableau VII.2. Corrélation entre la longueur des fissures et la limite de sûreté $\beta=3.7272$ 172

Nomenclature

Abréviations

AA	Acide Acétique ;
A ₀	Superficie de la section transversale initiale (%) ;
A _f	Surface de la section transversale finale (mm ²) ;
Ar	Réduction de la surface (mm ²) ;
AR	As Received ;
CE	Charpy énergie ;
CI	Indice de Carbonyle
CE	Couche extene
CM	Couche moyenne
CI	Couche interne
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) ;
DW	Deionised Water (Eau Désionisée);
ESC	Environmental stress cracking ;
ESCR	Environmental stress cracking resistance;
FCP	Propagation des fissures de fatigue (Fatigue crack propagation) ;
FORM	First Order Reliability Method
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ;
GA	Gaz pipe, As received;
G(X)	Fonction d'état limite ;
HA	Acide Chlorhydrique ;
HDPE	Polyéthylène haute densité ;
Lc	Taille de lamelle, taille de cristallite (nm) ;
LF	Fickean linéaire ;
MDPE	Polyéthylène moyenne densité ;
MP	Micro-plastiques ;
OIT	Temps d'induction d'oxydation (min.) ;
OD	Diamètre extérieur ;
PE	Polyéthylène ;
PP	Polypropylène ;
RCP	Propagation rapide des fissures ;
SCG	Croissance lente des fissures ;
SDR	Rapport Dimensionnel Standard;
SENT	Single Edge Notched Test.

Nomenclature :

a	Longueur de fissure ;
B	Largeur de l'éprouvette ;
b ₁	Étendue du saut d'initiation (mm) ;
b ₂	Étendue du saut de propagation (mm) ;
δ	Paramètre de solubilité (MPa) ^{1/2}
D	Paramètre de dommage ;
DZ	Zone de dommage ;
FCP	Propagation de fissure sous fatigue (Fatigue Crack Propagation)
G _{IC}	Ténacité élastique à la rupture (kJ/m ²) ;
J _{IC}	Ténacité élasto-plastique (kJ/m ²) ;
m	Masse (g) ;
m ₀	Masse initiale (g) ;
t	Temps (Heure or jours);
t ₀	Épaisseur initiale (mm);
y ₁	Distance jusqu'à la ligne finale de protection contre les fissures (mm) ;
Δt	Changement d'épaisseur (mm) ;

Symbole :

α	Fraction de vie ;
β	Paramètre de forme de Weibull ;
β _{HLL}	Hasofer-Lind reliability index ;
Δε _{cd}	Déformation d'étirage à froid (Cold Drawing) ;
E	Module de Young ;
ε _f	Déformation à la rupture (%) ;
ε	Déformation ;
<ε>	Microdéformations résiduelles ;
ε _f	Déformation à la rupture ;
ε _y	Déformation à l'écoulement plastique ;
Φ	cumulative Gaussian probability function
γ	Paramètre de localisation Weibull ;
σ	Contrainte ;
σ _f	Contrainte à la rupture ;
σ _y	Contrainte l'écoulement plastique ;
μ	Intensité du vieillissement ;
v	Volume spécifique libre ;
Y(a/w)	Facteur de correction géométrique

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les polymères les plus employés dans la fabrication industrielle des tubes sont connus sous les abréviations PVC (chlorure de polyvinyle), PE (polyéthylène), PP (polypropylène), ABS (acrylonitrile–butadiène–styrène), PB (polybutylène) et GRP ou FRP (polyesters renforcés avec des fibres ou du verre) [1]. Selon la littérature qui englobe les normes ASTM et des travaux de recherche (voir Chapitre I), l'interprétation basique de la durabilité est la capacité à faire durer les propriétés originelles établies dans le produit final. Il est clair qu'une telle notion va faire appel à une multitude de concepts et de paramètres pour la comprendre et ensuite trouver les méthodes pour la caractériser.

La durabilité des tubes en polyéthylène (PE) peut être compromise par l'une des causes relatives au vieillissement, aux altérations environnementales et aux charges mécaniques (fluage, fatigue, propagation lente de fissures). Une attention particulière est accordée à la normalisation des tests de caractérisation et à la mise au point de paramètres de contrôle. L'utilisation généralisée d'un produit sous la forme de tube n'est devenue possible que lorsque des normes détaillées et complètes sur performance des produits sont devenues disponibles pour le concepteur. Ces normes restent sujettes à des modifications et des améliorations en fonction de la nature des nouvelles résines de polymères, de la performance sur le terrain d'essai et des nouvelles mesures pratiques de durées de vie par les exploitants [2].

Les normes ASTM sur la durabilité des matériaux non métalliques (polymères, élastomères, verres, céramiques, bois, mousses...) fournissent un ensemble de procédures appropriées et validées pour mener des essais (tests) liés l'exposition à différents environnements pour déterminer la durabilité, la durée de vie et le comportement aux effets du climat. Ces tests sont destinés pour l'examen et l'évaluation des effets préjudiciables produits par les microorganismes biologiques, le vieillissement physico-chimique (naturel, en milieu contrôlé ou simulé) et la radiométrie (naturelle ou environnementale). Aussi, ils servent à correctement déployer et apprécier les méthodes de prédiction de la durée de vie, les méthodes statistiques applicables et la terminologie correspondante [3].

La présente thèse vise à étudier la durabilité des tubes en HDPE, en mettant particulièrement l'accent sur le phénomène de la variation des propriétés mécaniques et de la structure avant et après vieillissement dans le cas particulier des tubes HDPE-100 au contact de milieux acides. La

recherche a montré que l'exposition des polymères à des milieux chimiques liquides tend à réduire la durabilité en accélérant différents processus de détérioration, pour des contraintes bien en dessous de la limite élastique. Il s'agit de pertes de propriétés, détérioration des surfaces trempées, formation de criques (crazes), initiation de fissures ou la propagation lente de fissures (SCG). Par conséquent, il est convenu que le phénomène de fissuration sous contrainte environnementale (ESC : Stress Cracking Environment) a lieu lorsque l'action d'une contrainte mécanique est combinée avec celle d'un environnement agressif. L'étude du phénomène de l'ESC et la résistance des polymères à l'ESC (ESCR) sont devenus une priorité pour les applications technologiques.

Dans le détail, le premier chapitre présente un état de l'art sur la durabilité du matériau HDPE, en examinant notamment son processus de fabrication et les modes de défaillance potentiels. Un aperçu sur l'histoire du polyéthylène est donné avec les techniques d'étude de la durée de vie. Le centre d'intérêt du deuxième chapitre est orienté vers l'influence des acides sur les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des tubes en HDPE. Étant donné que les environnements naturels et les sols contiennent fréquemment des composés acides, cette étude bibliographique est une contribution pour mieux comprendre les interactions entre le matériau et ce type d'agents agressifs. Le troisième chapitre est consacré aux approches expérimentales employées dans ces études. Il y a la description des matériaux utilisés (MDPE, HDPE) et les méthodes de préparation des éprouvettes (standards et non-standards). Ensuite, les machines d'essais mécaniques et les méthodes de caractérisation sont décrites.

Dans le quatrième chapitre, les résultats et les discussions des essais de traction sur les éprouvettes filaments vierges et vieilles dans deux acides différents (acide sulfurique et chlorhydrique) sont présentés. Cette analyse permettra de comprendre comment la présence de ces agents affecte les propriétés mécaniques en fonction du temps et à travers la paroi du tube HDPE.

Le cinquième chapitre examine un cas différent utilisant des anneaux de tubes découpés en éprouvettes, en forme d'arcs (C-Shaped specimen), de dimensions normalisées vieillis dans plusieurs milieux (eau déminéralisée, acide acétique, acide sulfurique et acide chlorhydrique) et soumis au choc (Charpy Impact Test). Cette méthode permettra d'évaluer la résistance aux chocs du HDPE vieilli [4].

Le sixième chapitre présente les résultats et les discussions d'une caractérisation physico-chimique du HDPE par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR). Ces techniques fourniront des informations complémentaires sur les changements engendrés aux propriétés des matériaux en réponse aux environnements agressifs.

Le septième et dernier chapitre s'appuie sur des résultats publiés et ceux des Chapitres précédents pour proposer de nouvelles approches d'évaluation de simulation de la fiabilité et de la durabilité des tubes en polyéthylène. Ces approches sont utilisées pour obtenir des construire une confiance dans l'emploi de ces tubes dans les réseaux de gaz et aussi pour une prise de décision réfléchie et précautionneuse de maintenance ou de fin de vie [5].

CHAPITRE I :
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Les polyéthylènes (PE) ont émergé comme les matériaux préférés pour le transport des fluides sous pression. Aussi, ils sont devenus le premier choix pour remplacer les conduites en bétons, en fonte et en autres métaux pour transporter les eaux usées dans les agglomérations. La recherche continue de produire des conclusions adaptées sur la base de tubes en PE pour différentes applications et avec meilleures avantages. Cette préférence découle principalement des performances remarquables offertes par le PE. Ces dernières décennies, l'utilisation des polymères, notamment des polyéthylènes, a connu une croissance exponentielle, largement favorisée par les progrès réalisés dans les techniques d'analyse [1,2]. Lors de la sélection des matériaux pour des infrastructures engageant une interaction fluide-structure, les critères de la durabilité et de la résistance se révèlent primordiaux. Parmi les choix disponibles, les polyéthylènes haute densité (HDPE) se distinguent comme une solution privilégiée, présentant une combinaison unique de hautes performances mécaniques et de durabilité environnementale [1-4].

Ces propriétés coïncident avec des applications qui nécessitent un matériau flexible pour des performances accrues à long terme. Dans les applications soumises à une pression, telles que les conduites de gaz et d'eau, les normes ISO et ASTM cadrent d'une manière formelle les différentes applications des HDPE en se référant aux reconnu auditions de plusieurs institutions spécialisées comme le Plastique Pipe Institute (PPI, USA). Pour la réhabilitation des anciennes conduites en acier au carbone ou en fonte, des doublures cannelées en HDPE sont utilisées. Les résultats des terrains montrent qu'une adaptation intéressante est obtenue dans plusieurs expériences. Par exemple, lors d'une étude menée dans le champ de Casabe en Colombie [3,4], aucune enflure ni ramollissement n'ont été observés sur la doublure en PE installée après 12 mois de service. Ces propriétés font du HDPE un matériau polyvalent et fiable pour de nombreuses applications industrielles et meilleur candidat pour remplacer les matériaux classiques.

La défaillance des tubes souterrains en PE représente un processus complexe où le vieillissement du matériau et la propagation des fissures de contrainte jouent des rôles prépondérants Fig.I.1. Dans ce contexte, la paroi extérieure des tubes est soumise à la pression du sol environnant tandis que la paroi intérieure est exposée à la pression due à la distribution d'eau ou de gaz naturel. A long terme, l'état de défaillance ultime des conduites en PE indique

un comportement fragile à grande échelle dû au phénomène de vieillissement. La rupture des tubes en PE est le résultat d'une combinaison de mécanisme ductile et fragile.

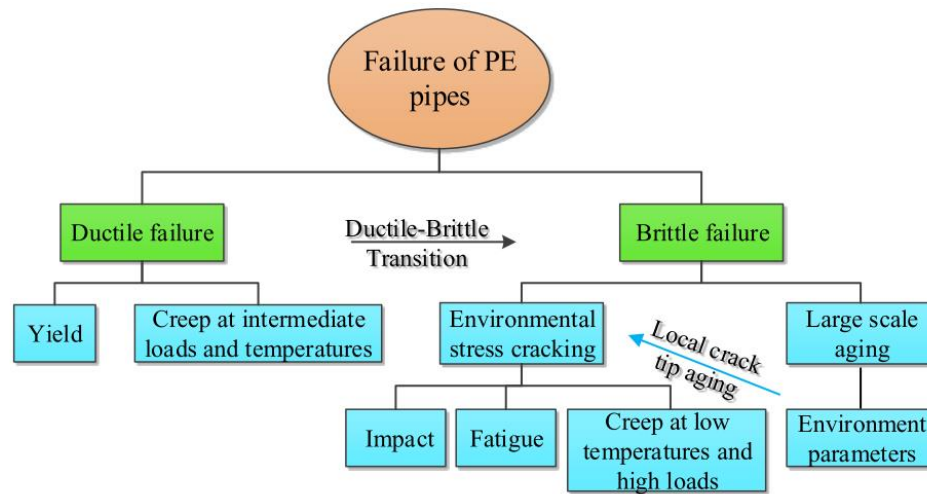


Figure I.1. Défaillances des tubes en PE dans les différents spectres de chargement et de conditions environnementales [4].

L'une des propriétés les plus attractives du polyéthylène est sa durabilité. Il résiste à la décoloration et à l'écaillage, tout en étant imperméable à de nombreuses substances chimiques, telles que les acides et les solutions caustiques. Les facteurs qui affectent la durabilité des PE sous différents spectres de charge et conditions environnementales peuvent être résumés, comme le montre la Fig.I.2 [4]. Ce chapitre présente une analyse bibliographique du matériau polymère, de ses différents types, ainsi que des diverses défaillances qui peuvent survenir. Un accent particulier est mis sur les canalisations fabriquées à partir de ce matériau.

I.2. Histoire et développement du polyéthylène

Selon PPI [9], le polyéthylène haute densité (HDPE) a été initialement développé en Angleterre en 1933 par la société Imperial Chemical Company (ICI). Les premières méthodes de polymérisation impliquaient l'utilisation de réacteurs à autoclave haute pression, opérant à des pressions allant de 965 à 3030 bars et des températures comprises entre 93°C et 315°C. La production de HDPE était réalisée par une réaction en chaîne radicalaire libre, consistant à combiner du gaz éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) sous haute pression avec du peroxyde ou une faible



Figure I.2. Différents facteurs de la durabilité.

quantité d'oxygène [5-8]. La **Figure I.3** récapitule les principales avancées dans l'évolution des améliorations apportées à la production du polyéthylène [5].

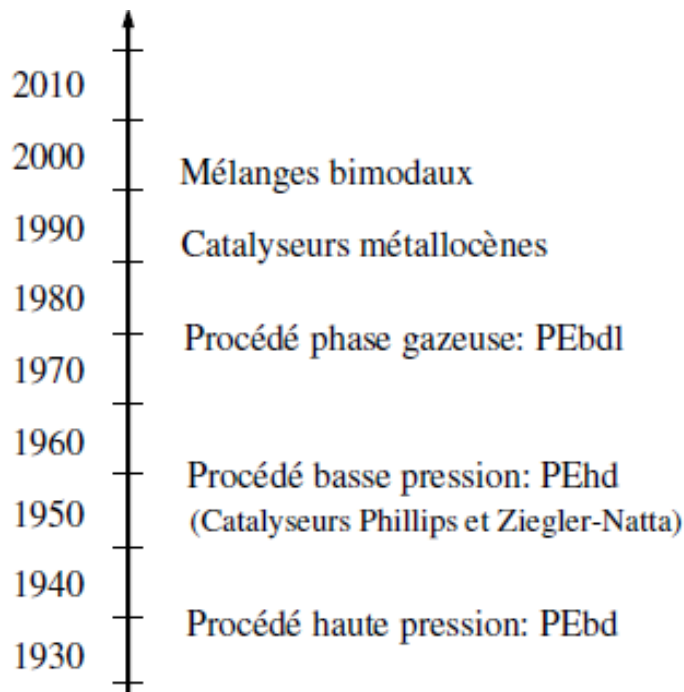


Figure I.3.Évolution des technologies de production du PE [6].

Dans les années 1950, le polyéthylène à basse densité a fait son apparition. La densité du polyéthylène varie, avec une densité moyenne oscillant entre 0,935 et 0,941 g/cm³, et une densité élevée allant de 0,941 à 0,945 g/cm³. L'expérience industrielle a démontré que les densités des résines de base se situent généralement dans la plage de 0,936 à 0,945 g/cm³. Les tuyaux en polyéthylène à densité plus élevée, telles que 0,952 g/cm³, associés à un poids moléculaire accru et à une distribution de poids moléculaire bimodale, sont réputés pour offrir des niveaux de performance supérieurs conformément aux normes de Organisation Internationale de Normalisation (ISO).

I.3. Structure et morphologie du polyéthylène

Les propriétés physiques et thermiques des matériaux polymères résultent de la forme et de l'organisation des molécules à l'état solide. La morphologie est une conséquence des interactions moléculaires qui contrôlent l'auto-assemblage des molécules pour former une phase finale solide. Les scientifiques depuis de nombreuses années, cherché à établir des relations structure-propriété qui permettent de prédire diverses propriétés physiques à partir des informations sur la structure chimique du polymère. Le concept général d'auto-assemblage entre dans l'organisation des molécules à l'échelle micro et macroscopique lorsque les polymères s'agrègent pour former des structures plus ordonnées. Les propriétés physiques d'un matériau sont le résultat de sa capacité à s'auto-assembler pour former des phases cristallines.

Il est essentiel de distinguer entre les phases cristallines et amorphes (Fig.I.4) dans les matériaux polymères, puis d'illustrer comment ces phases peuvent coexister dans le produit final [7,8]. Par définition, les thermoplastiques deviennent souples lorsqu'ils sont chauffés et reprennent leur solidité lorsqu'ils sont refroidis [7,8].

Les thermoplastiques peuvent être classés en matériaux amorphes et semi-cristallins. Les thermoplastiques amorphes, comme le PVC, ont une structure moléculaire aléatoire tandis que les matériaux semi-cristallins, comme le PE ou le polypropylène (PP) ont une phase amorphe ainsi qu'une chaîne moléculaire structurée ou une « phase cristalline » appelée « sphérulite », la phase amorphe fournit la résistance tandis que la phase semi-cristalline fournit la ductilité[11,12].

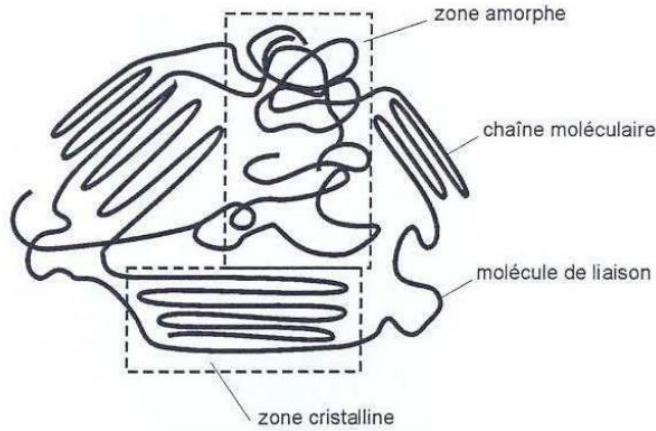


Figure I.4. Représentation des phases amorphe et cristalline du PE [8].

I.4. Relation structure-propriétés des polymères

De la liaison chimique à la morphologie, en passant par le nombre de composants, les dimensions, le poids moléculaire et les transformations, chaque aspect influence à sa manière les propriétés finales d'un polymère. C'est pourquoi les polymères sont souvent qualifiés de matériaux complexes. Pour comprendre comment la structure affecte ces propriétés, il est important de noter que tout commence par la structure de la chaîne, laquelle détermine les propriétés attendues d'un polymère homogène, sans l'intervention d'additifs tels que les charges ou les plastifiants [6]. La Figure I.5 montre la disposition des lamelles cristallines à différents niveaux de densité [4,5]. Lorsque la densité augmente, la rigidité, la dureté et la résistance augmentent également, l'augmentation de ces propriétés mécaniques est généralement considérée comme bénéfique

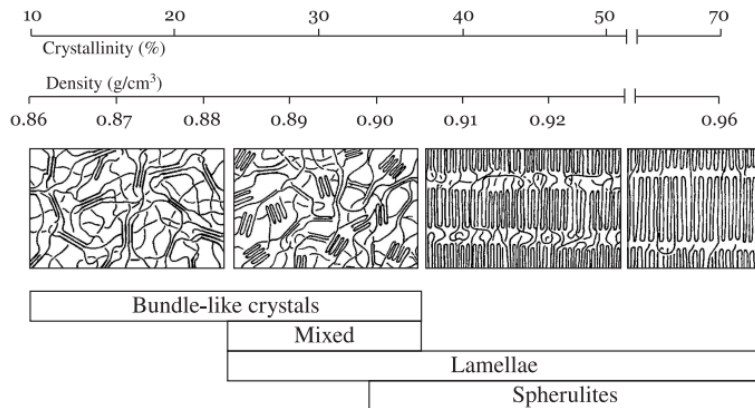


Figure I.5. Classification de la structure cristalline des polymères [5].

dans un certain but, mais l'augmentation de la densité présente également certains inconvénients. Par exemple, en augmentant la densité, le matériau polymère devient moins ductile, plus sensible aux chocs et plus sensible à la fissuration ; aucune caractéristique souhaitée pour certaines applications pratiques [6,7]. Certaines structures de squelettes de chaînes et de groupes latéraux typiques avec la caractéristique chimique essentielle ainsi que la réponse de torsion de liaison sont représentées dans le [Tableau I.1](#).

I.5. Différentes résines de polyéthylène

Contrairement à d'autres composés chimiques, les polymères n'ont pas de poids moléculaire unique, mais plutôt une distribution de poids moléculaires. Selon la manière dont un polymère est produit, les molécules résultantes diffèrent non seulement par leur degré de ramification ou leur composition, mais également par leur poids moléculaire. Une distribution de poids moléculaire désigne la distribution statistique des poids de molécules dans un matériau et caractérise le nombre ou le poids de chaînes avec n monomères répétitifs. Les distributions de poids moléculaires peuvent être étroites, larges, asymétriques ou multimodales [10,12]. Le [Tableau I.2](#) résume les caractéristiques distinctives des types les plus courants de PE.

Tableau I.1. Influence de certains groupes chimiques sur les polymères [7].


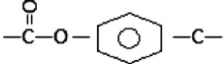
Exemple de groupes	Caractéristique chimique	Propriété mécanique	Exemples de polymères
$-C-C-$	Thermooxydabilité	Barrière basse	PE
$-C=C-$	Sensible à l'oxydation et aux attaques chimiques	Mobilité en torsion de liaisons simples adjacentes	PB
$-c-$  $-c-$	Résistant à l'attaque thermooxydante	Rigidité/énergie de torsion élevée	Polyesters aromatiques
$-C-O-C-$	susceptible à se dépolymériser	Flexibilité	Poly(oximéthyl)
 $-c-$	Liaison hydrogène élevée	Rigidité et résistance thermique	PET
$\begin{matrix} F & O \\ & \\ -N & -C- \end{matrix}$	Cristallinité améliorée	Rigidité	Polyamides

Tableau I.2. Gamme de propriétés de différent polyéthylène [13].

PE	Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	Cristallinité (%)	Densité (g cm ⁻³)	Indice de fluidité à chaud g/10min	Module de Young (GPa)
LDPE	30 000–50 000	30–40	0.910–0.925	0.3-2.6	0.29
LLDPE	45 000–60 000	50-65	0.915-0.945	0.6	1.5
MDPE	60 000–100 000	50–60	0.926–0.940	1-2.0	0.3
HDPE	200 000–500 000	70–90	0.941–0.980	0.2-3.0	1.5
UHMWPE	4–6 million	45–60	0.925–0.935	0.126	0.9

Le polyéthylène se forme par une réaction de polymérisation d'addition avec le monomère d'éthylène [-C₂H₄-] se répétant le long de la chaîne. Le polymère peut être réticulé soit chimiquement soit par des moyens énergétiques, élargissant ainsi la gamme des propriétés structurales et mécaniques du polyéthylène. C'est pourquoi il est classé en différentes catégories telles que LLDPE, LDPE, MDPE, HDPE et UHMWPE (voir [Tableau I.2](#)). Il est donc important de bien caractériser les détails du traitement, de la structure et des propriétés mécaniques lors de l'utilisation du polyéthylène dans des applications critiques telles que les implants médicaux [9-11].

I.5.1. PE à poids moléculaire ultra élevé

L'UHMWPE possède une chaîne moléculaire linéaire sans ramification latérale comme montré sur la [Fig.I.6](#). Il présente une excellente résistance à l'abrasion, il est extrêmement résistant, ces caractéristiques en font un choix approprié pour les applications industrielles ainsi que pour les prothèses médicales. Aussi, il possède des chaînes moléculaires continues beaucoup plus longues que les autres polyéthylènes, d'où la désignation de «poids moléculaire ultra élevé» [8-12].

Ce matériau possède des propriétés physiques et chimiques remarquables qui le distinguent particulièrement dans son application aux prothèses articulaires [9-12]. De plus, il offre une résistance significative aux chocs et à la fatigue, un faible coefficient de frottement,

des propriétés autolubrifiantes, ainsi qu'une capacité importante à absorber l'énergie mécanique [12].

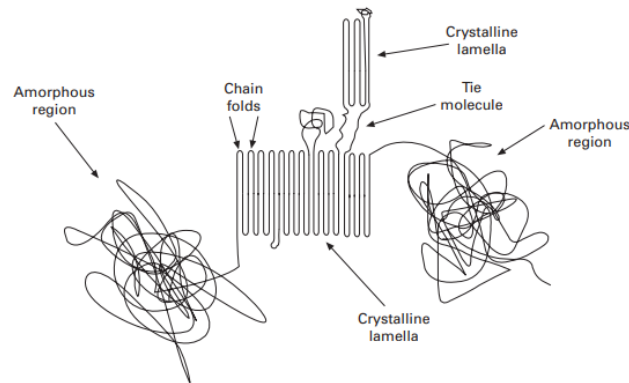


Figure I.6.Caractéristiques morphologiques de l'UHMWPE [9].

Du point de vue structurel, l'UHMWPE compte en trois phases différentes : cristalline orthorhombique, en proportion d'environ 60 %, monoclinique, cristalline, environ 10 % du matériau, et une phase amorphe, qui représente environ 30 %. Contrairement aux chaînes relativement courtes du HDPE, des longues chaînes entravent la formation de couches cristallines, limitant ainsi la quantité de matériau cristallin [13].

I.5.2. Polyéthylène de haute densité

Le Polyéthylène de haute densité (HDPE) se distingue par sa structure moléculaire linéaire sans ramifications importantes, lui permettant de se plier de manière compacte. Comparé au Polyéthylène de basse densité (LDPE), le HDPE offre une meilleure capacité de compression et une cristallinité accrue. Il est rigide, avec d'excellentes propriétés mécaniques et une apparence opaque, ce qui le rend utile dans de nombreux domaines industriels [12,13]. Il est largement utilisé dans la fabrication de bouteilles d'eau en raison de sa robustesse, particulièrement dans les procédés de moulage par soufflage. Sa capacité à protéger contre les infiltrations et son recyclage en font une option respectueuse de l'environnement pour les produits à usage unique. De plus, il préserve la couleur et la qualité des objets exposés aux rayons UV, ce qui est nécessaire pour les produits exposés à la lumière du soleil [12-14].

I.5.3. Polyéthylène de densité moyenne

Le polyéthylène de densité moyenne (MDPE) est souvent préféré au LDPE dans de nombreuses applications où la résistance ou la rigidité, en plus de la facilité de traitement, est

nécessaire. Comparé au LDPE, le MDPE présente des chaînes latérales moins abondantes et plus courtes. Par conséquent, les MDPE ont généralement des densités comprises entre environ 926 kg/m³ et 940 kg/m³, avec des niveaux de cristallinité situés entre 50 % et 60 %. Ce matériau présente une résistance à la fissuration environnementale (ESCR) supérieure au LDPE, avec une durée de vie typique de plus de 1000 heures dans un environnement de 10% Igepal. Ses formulations typiques sont conçues pour le moulage par injection, ce qui donne des indices de fusion allant de 1 à environ 20 [12,13].

I.5.4. Polyéthylène de basse densité

Le LDPE parmi les polyéthylènes synthétiques, est fabriqué à travers un procédé à haute pression, mettant en œuvre des initiateurs de radicaux libres comme l'oxygène ou le peroxyde. Sa particularité réside dans la présence de longues ramifications latérales sur environ 1,5 à 2,5 % des atomes de carbone, conférant ainsi une structure principalement amorphe, avec une cristallinité pouvant descendre jusqu'à 45 % et une densité variant de 0,91 à 0,93 g/cm³. En raison de ses coûts de production avantageux et de ses performances convenables, le LDPE occupe une place prépondérante dans l'industrie plastique. Souple, solide et résistant aux produits chimiques, il est principalement employé dans les secteurs des emballages alimentaires et industriels [12].

I.5.5. Polyéthylène linéaire de basse densité

Le Polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE) présente une structure moléculaire proche du LDPE, mais avec des ramifications notablement plus courtes (voir Fig.I.7). Cette caractéristique réduit l'emmêlement des chaînes moléculaires. Le LLDPE se distingue par sa résistance à la traction et son allongement considérable.

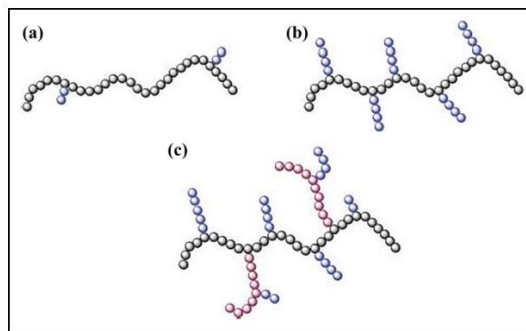


Figure I.7. Structures de (a) HDPE, (b) LLDPE, et (c) LDPE [12].

La production de films d'emballage minces représente l'un des principaux débouchés du (LDPE/ LLDPE). Parmi ses autres applications, on compte la fabrication de bouteilles en plastique, de jouets, de sacs de transport, d'isolants à haute fréquence, de revêtements intérieurs pour réservoirs chimiques, de grands sacs de transport, et plus généralement dans le domaine de l'emballage [12,13].

I.6. Propriétés des polyéthylènes

Les propriétés des PE sont principalement influencées par trois paramètres structuraux : la cristallinité, la masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires. La cristallinité varie en fonction de la structure moléculaire, étant faible dans le cas du LDPE en raison de ses ramifications qui limitent le rapprochement des molécules, et élevée dans le cas du HDPE homopolymère grâce à la linéarité de ses chaînes [9,10]. L'introduction de branches courtes favorise l'encombrement stérique, réduisant ainsi la cristallinité et la densité, mais améliorant certaines propriétés mécaniques. En général, des chaînes polymériques plus longues entraînent une viscosité plus élevée à l'état fondu, une mise en œuvre plus difficile mais de meilleures propriétés mécaniques. L'indice de fluidité à chaud (IF) fournit une estimation de la masse moléculaire, étant inversement proportionnel à la viscosité [18]. La distribution des masses moléculaires influe également sur les propriétés du polyéthylène : une distribution étroite favorise une cristallisation rapide et uniforme, offrant une rigidité élevée et peu de torsion, tandis qu'une distribution large facilite la mise en œuvre et confère une bonne résistance aux chocs et à la fissuration sous contraintes [20-22].

I.6.1. Propriétés mécaniques

La rigidité et la dureté du PE augmentent proportionnellement à sa densité, ce qui est corrélé à une plus grande cristallinité. Le module d'élasticité, mesurant la rigidité, varie de 200 MPa pour le polyéthylène basse densité (BDPE) à 1600 MPa pour le polyéthylène haute densité (HDPE), tandis que la dureté (Shore D) oscille entre 40 et 60 dans les mêmes cas [10,11].

Les effets de la conformation sur le HDPE, l'UHMWPE et le PEX à différentes vitesses de déformation et de températures ont été étudiés [22-34], les résultats montrent que l'UHMWPE et le PEX avaient un comportement très similaire qui différait sensiblement de celui du HDPE (Fig.I.8).

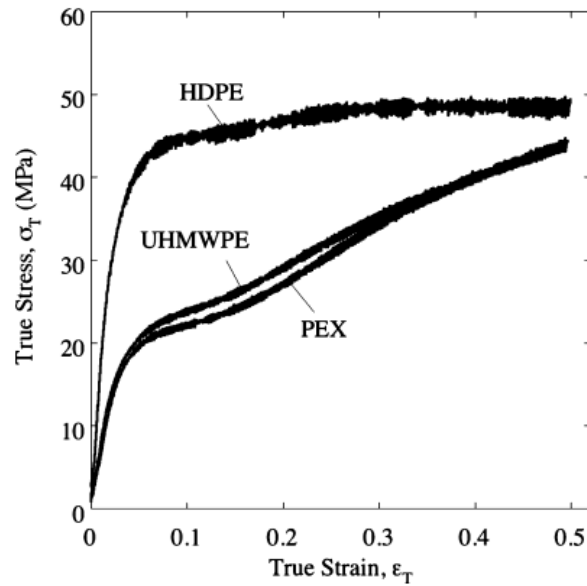


Figure I.8. Comparaison de contrainte-déformation du HDPE, de l'UHMWPE et du PEX [10].

De plus, ces mêmes matériaux ont été soumis à diverses conditions de chargement, notamment le chargement par choc et l'extrusion par traction dynamique [23-27]. De manière similaire, des résultats d'une autre étude [11] ont confirmé que le HDPE présentait la résistance la plus élevée (Fig.I.9), confirmant ainsi les conclusions précédentes de Brown et al. [10].

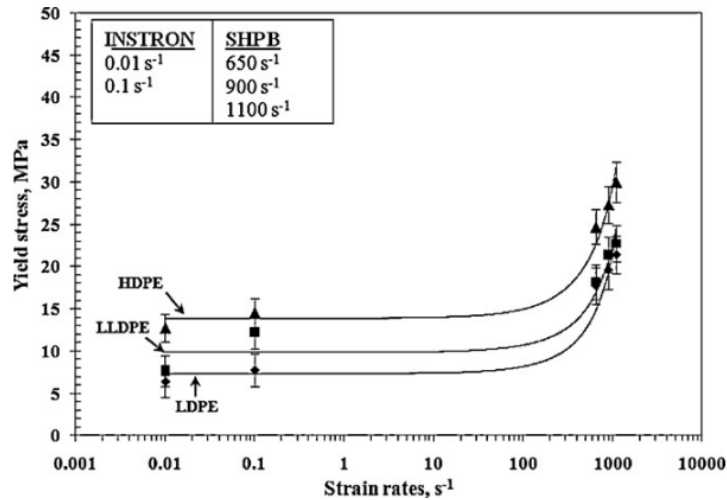


Figure I.9. Limite d'élasticité des échantillons, de LDPE, LLDPE et HDPE [28].

I.6.1.1. Viscoélasticité

L'étude du comportement viscoélastique des matériaux polymères est essentielle pour comprendre leurs propriétés mécaniques [28]. Ce comportement révèle comment les polymères réagissent aux contraintes, en retrouvant leur forme initiale ou en présentant un fluage. La viscoélasticité d'un polymère se réfère à la réorganisation de ses molécules après avoir été déformé par une contrainte, comme indiqué dans la référence [29]. Les polymères sont des matériaux viscoélastiques fascinants car ils combinent les caractéristiques d'un solide élastique et d'un liquide visqueux [19-21]. Ces propriétés dépendent de la température et de l'échelle de temps [12]. Lorsqu'un matériau viscoélastique est soumis à une contrainte, les déformations sont observables immédiatement, ce qui diffère des matériaux élastiques qui retrouvent instantanément leur forme initiale après avoir été sollicités [13].

En revanche, dans le cas des matériaux visqueux, les déformations dépendent linéairement du temps lorsqu'une contrainte est appliquée. Les solides élastiques emmagasinent l'énergie provenant de forces extérieures lors de la déformation, puis la restituent pour retrouver leur forme originale après la suppression de la charge. Les liquides visqueux, quant à eux, n'ont pas de forme définie et coulent irréversiblement sous l'influence de forces externes [29-31].

I.6.2. Propriétés thermiques

Le comportement mécanique dépendant de la température des systèmes polymères est extrêmement important car les polymères tels que le caoutchouc et les plastiques présentent de grands changements dans leur comportement mécanique avec des changements de température [31-34]. La dépendance à la température temporelle est une procédure bien reconnue souvent utilisée pour étudier les propriétés rhéologiques dépendantes de la température des polymères liquides ou pour augmenter la région de temps ou de fréquence à une température particulière à laquelle le comportement du polymère est étudié [17,18]. Le mouvement thermique est l'un des facteurs qui contribuent à la déformation des polymères. En raison du mouvement thermique, les liaisons secondaires des chaînes polymères se cassent régulièrement et réforment régulièrement.

La [Figure.I.10](#) montre la comparaison d'un module typique par rapport à la courbe de température d'un polymère complètement amorphe et d'un polymère semi-cristallin. On peut voir que pour le polymère semi-cristallin, une perte minimale dans le module a été observée au

T_g et la perte maximale du module a été observée près de la température de fusion (T_m). D'un autre côté, le polymère amorphe a montré un comportement contrastant avec une perte maximale de module à T_g [23].

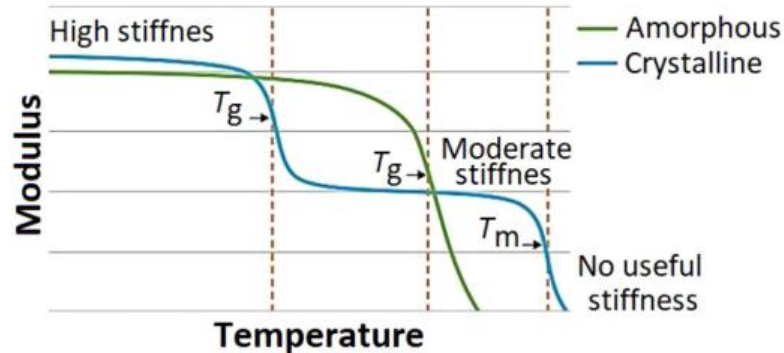


Figure I.10. Influence de la température sur le module du PE amorphe et cristallin [31].

En général, le comportement des matériaux polymères passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux à mesure que la température est augmentée ou l'échelle de temps d'une expérience est prolongée. Aux basses températures à l'état vitreux, une rigidité élevée est observée en raison de changements dans l'énergie élastique causée par des déformations liées aux petits mouvements de molécules de leur position d'équilibre [19]. D'un autre côté, à haute température à l'état de frottement, les chaînes moléculaires sont suffisamment flexibles pour adopter des conformations, conduisant à une entropie maximale à l'état non déformé. Ainsi, les déformations élastiques survenant à l'état vitreux sont associées à des conformations moléculaires [19,24].

I.7. Estimation de la durée de vie des tubes en HDPE

Les différentes classes de HDPE sont définies en fonction de leur comportement lors de l'essai de fluage [37,38]. Les premières versions correspondaient au PE 63, avec une résistance au fluage d'au moins 6,3 MPa après 50 ans à 20°C (lors du transport d'eau) [37]. Par la suite, de nouvelles générations ont été développées en combinant des chaînes moléculaires de différentes longueurs, ce qui a amélioré la résistance et la rigidité [39,40]. Le matériau PE-100 offre une résistance accrue, ce qui présente deux bénéfices comparativement au PE80 : il permet d'augmenter la pression de service tout en conservant la même épaisseur de paroi, ou

bien de réduire l'épaisseur de paroi tout en maintenant une pression équivalente. Ainsi, il offre une amélioration du facteur de sécurité en tant qu'option alternative [38,41].

L'évolution continue des matériaux éprouvés en PE-100 en termes de résistance au fendillement par contrainte répond aux besoins spécifiques des techniques d'installation alternatives [37,38]. Ces matériaux spéciaux se distinguent par leur performance lors du test FNCT (Full Notch Creep Test) ou du test de charge ponctuelle à 80°C, sous une contrainte Sigma de 4 N/mm² et en présence d'Arkopal N-100 à raison de 2 % pendant au moins 8760 heures [37]. En comparaison, l'exigence minimale pour l'homologation du PE100 par l'Institut allemand de la technique de construction (Deutsches Institut für Bautechnik) est légèrement supérieure à 300 heures dans des conditions de test similaires. Le PE-RT (Polyéthylène à résistance élevée aux températures) représente une avancée significative. Contrairement au polyéthylène réticulé (PE-X), qui modifie la structure des macromolécules, le HDPE conserve son caractère anti-fissuration et sa résistance améliorée [38,39].

I.7.1. Base théorique

Pour évaluer les performances à long terme des tubes en plastique, deux normes ont été élaborées et validées : l'ASTM D-2837, qui se concentre sur les tests hydrostatiques (Hydrostatic Design Basis), et l'ISO 9080, qui spécifie la résistance minimale requise (Minimum Required Strength ou MRS) [13]. Le calcul de la durée de vie, ou du temps de rupture (t) en heures, lors des essais expérimentaux, est décrit par l'équation (Eq.I.1) [13-15]. Cette équation tient compte de la contrainte circonférentielle (σ en Pa), de la température de l'essai (T en K) et de trois constantes, A, B, C [14]:

$$\text{Log } t = A + \frac{B}{T} + \frac{C \text{ Log } \sigma}{T} \quad (\text{I.1})$$

La durée de vie est souvent présentée sous la forme d'une courbe de régression, illustrant comment la contrainte circonférentielle évolue en fonction du temps jusqu'à la rupture [14-16]. En général, il existe trois modes de défaillance à prendre en compte pour les performances et la durabilité à long terme des tuyaux en HDPE : (1) les limites de performances structurelles (par exemple, la conception et le produit, l'effet du processus d'installation, le flambement des murs et la déflexion) ; (2) dégradation des matériaux (effet des conditions environnementales) ; et (3) d'autres limites de performance du système (par exemple, les joints et les connexions) [14] comme montré sur la Fig.I.11.

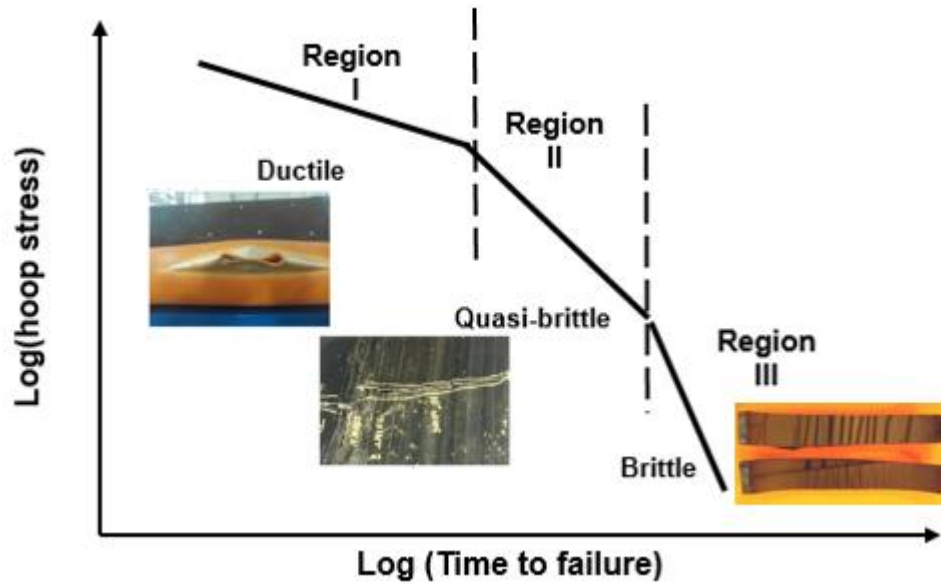


Figure I.11. Types de rupture du PE [4].

I.7.1.1. Rupture ductile

La défaillance ductile se produit généralement sur une courte période de temps à des niveaux de contraintes élevés. La défaillance ductile en traction résulte de l'observation de déformations visibles, comme l'étranglement, dans l'échantillon de polymère. La nature semi-cristalline du polyéthylène influence son comportement en traction ductile [39]. La Fig. I.12 illustre la courbe contrainte-déformation pour la déformation ductile en traction et ce qui se produit à l'échelle micro dans la matrice de polyéthylène, respectivement.

Au début de la courbe contrainte-déformation, avant le point de limite élastique, il n'y a pas de déformation visible dans le matériau.

Pendant cette phase de limite élastique et de durcissement par déformation, la charge demeure presque stable [37-39]. La réorganisation de la phase amorphe et le glissement des lamelles cristallines les unes sur les autres induisent une déformation dans cette zone, tout en conservant l'intégrité des cristaux. À mesure que les valeurs de contrainte et de déformation s'élèvent, l'orientation des phases cristallines et amorphes dans le sens de l'étirement s'intensifie, comme montré dans la Fig. I.12, menant au durcissement par déformation [39].

Ce processus contribue au comportement ductile de l'échantillon de polyéthylène, lui permettant de subir une déformation significative sans subir de défaillance soudaine, en particulier lors d'une courte période à des niveaux de stress élevés [39].

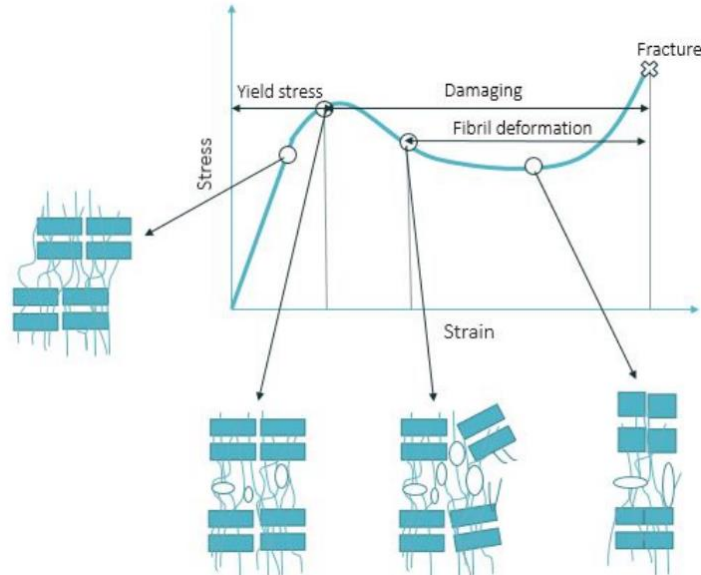


Figure I.12. Étapes de déformation d'un polymère semi-cristallin [39].

La phase amorphe atteint sa pleine extension pendant le durcissement de la déformation. La poursuite de la déformation du polymère à cette étape est due à la rupture et au dépliement des lamelles. Sous le microscope électronique à balayage (MEB), on observe que la rupture des lamelles en morceaux plus petits conduit à la surface fibreuse rugueuse caractéristique d'une défaillance ductile [39,40].

I.7.1.2. Rupture fragile

En comparaison avec la défaillance ductile, la défaillance fragile des polymères se caractérise par une rupture rapide avec peu de déformation matérielle. La surface de rupture semble lisse à l'œil nu, mais le microscope électronique à balayage (MEB) révèle que la surface est en réalité composée de courts déchirements aléatoires [14,39]. La défaillance fragile se produit avec l'application d'une faible contrainte sur une longue période de temps [4]. Comme illustré dans la Fig.I.13, lors des premières étapes de la fracture fragile, la contrainte provoque l'étirement des matériaux amorphes, les liaisons entre les lamelles commencent à se relâcher et à se dénouer les unes des autres avec le temps, jusqu'à ce que le nombre de liaisons restantes devienne très faible [4,15]. Après l'étirement, les rares liaisons

inter-lamellaires restantes atteignent leur limite et ne sont plus capables de séparer les lamelles. Ainsi, une rupture fragile du polymère se produit[38,39].

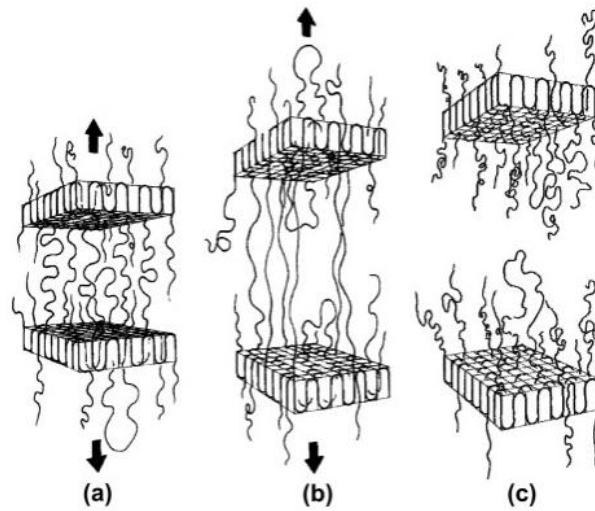


Figure I.13 .Différents stades de la fracture fragile : (a) La lamelle commence à se détacher, (b) Étirement serré des molécules d'attache, et (c) Rupture nette des lamelles [4].

I.7.1.3. Durcissement par déformation

Le durcissement par déformation est observé dans les polymères entièrement étirés à froid. L'étirage à froid est un phénomène qui se produit lorsqu'un polymère thermoplastique est soumis à une contrainte continue supérieure à son point de limite élastique [4,15, 39]. Lors de l'étirement de la phase amorphe du polyéthylène jusqu'à sa limite d'extensibilité maximale, le durcissement par déformation se produit. Le nombre de points de jonction portant des charges dans le système affecte l'extensibilité d'un réseau de polymères. Ces points de jonction contiennent des réticulations et des enchevêtrements de chaînes dans un polymère réticulé [40]. Les points de jonction du réseau consistent en des enchevêtrements physiques et des structures cristallines dans le polymère semi-cristallin, comme le polyéthylène haut-densité. Cependant, lorsque le rapport d'étirage est élevé, les points de jonction formés à partir de structures cristallines sont temporaires dans les cas d'étirage à froid. Une réorganisation intense de la morphologie se produit dans les polymères semi-cristallins, et la structure cristalline est détruite dans les déformations à haute déformation, comme le durcissement par déformation [14]. Par conséquent, le rôle des points de jonction repose uniquement sur les enchevêtrements physiques des chaînes. Ainsi, le nombre d'enchevêtrements de chaînes

influence considérablement le comportement de durcissement par déformation du polyéthylène.

I.7.2. Essais de comportement mécanique à long terme : cas du fluage

La résistance limite au fluage se définit comme la contrainte appliquée entraînant la rupture d'un matériau sur une durée spécifiée [30]. Les courbes de contrainte maximale en fonction du temps présentent généralement deux segments linéaires connectés par une portion plus courbe, appelée « genou ». La Fig. I.14 montre la contrainte de rupture en MPa d'un HDPE à trois températures différentes (ambiante, 50°C et 80°C), révélant une réduction notable de la contrainte supportée dans la seconde portion de la courbe [41,42].

Les thermoplastiques peuvent subir une rupture par fluage à n'importe quelle température, même à température ambiante, en fonction de leur température de transition vitreuse. Comprendre l'évolution des dommages causés par le fluage est essentiel pour évaluer la capacité portante des composants polymères au fil du temps, surtout étant donné que les ruptures par fluage surviennent à des contraintes bien inférieures à la résistance ultime à la traction [42]. De plus, pour économiser du temps et des coûts d'essais, il serait très utile d'estimer le comportement de fluage à long terme en extrapolant les données d'essais à court terme obtenues dans des conditions d'essai accélérées, telles qu'une température et une contrainte plus élevées. Cette approche permettrait de prédire plus précisément le comportement à long terme des matériaux et de leurs composants, tout en optimisant le processus d'évaluation et de conception [42,43].

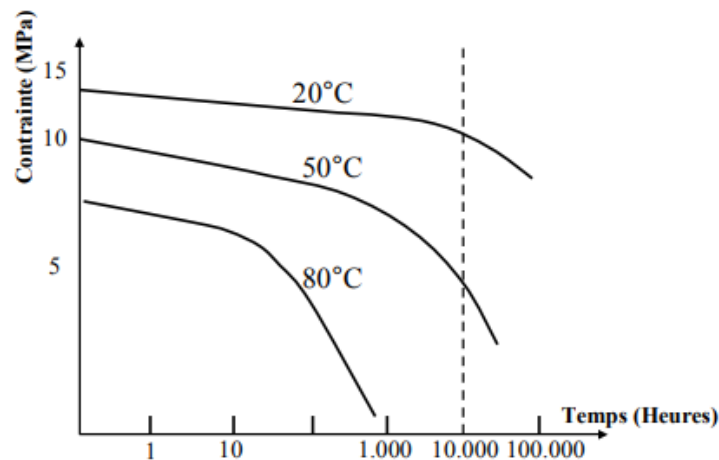


Figure I.14. Rupture par fluage du polyéthylène [42].

L'effet de différentes morphologies sur le comportement au fluage du HDPE a été examiné le premier c'est un échantillon de moulage par injection conventionnel (CIM) et l'autre un échantillon de moulage par injection par cisaillement oscillatoire (OSIM) [42,43,46,48]. Il a été observé que les conditions de traitement pendant le processus de moulage par injection peuvent influencer la cristallinité, la densité moléculaire et l'orientation de la chaîne du matériau, à la même température, quelle que soit la déformation instantanée, la vitesse de fluage et la déformation finale des éprouvettes CIM étaient considérablement supérieures à celles trouvées pour les éprouvettes OSIM comme montré sur la (Fig.I.15).

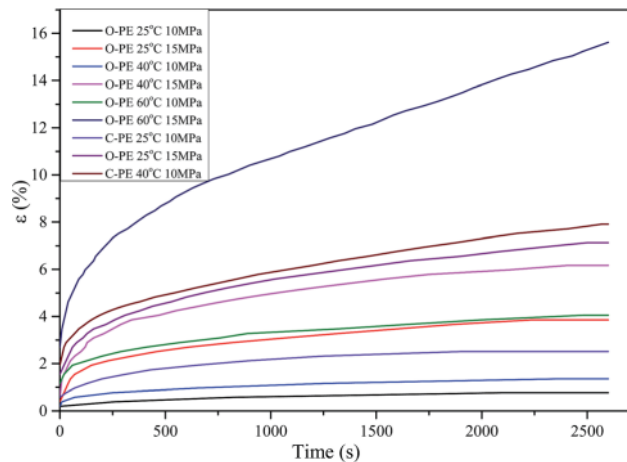


Figure I.15. Courbes de déformation en fonction du temps (O-OSIM et C-CIM) [42].

Il a été constaté que la résistance au fluage était optimale lorsque la morphologie permettait un alignement entre les régions cristallines et amorphes, avec les lamelles cristallines groupées dans la phase amorphe [42-45].

I.8. Durabilité des canalisations en PE

La définition la plus élémentaire de la durabilité est la capacité à durer longtemps pendant laquelle les propriétés originales du matériau sont conservées [47-49]. Cela inclut la capacité à résister aux impacts dus à des conditions environnementales ou à d'autres conditions de service, ainsi que la capacité à résister à l'érosion, à la dégradation des matériaux (par exemple, résistance à la corrosion et résistance mécanique) et à la perte de fonction. En général, il existe trois modes de défaillance à prendre en compte pour les performances et la durabilité à long terme des tuyaux ondulés en HDPE : (1) les limites de performances structurelles (par exemple, la conception et le produit, l'effet du processus d'installation, le

flambage des parois et la déflexion) ; (2) dégradation des matériaux (effet des conditions environnementales) ; et (3) d'autres limites de performances du système (par exemple, joints et connexions) [50].

La dégradation comprend toutes les modifications chimiques et/ou physiques qui entraînent la perte de propriétés mécanique, la couleur et la forme, sous l'influence des conditions de traitement, ou une ou plusieurs facteurs environnementaux (p. ex. chaleur, lumière ou exposition à des produits chimiques) [4,18]. Une telle perte de propriétés peut se produire par la rupture des molécules de polymère, ou par la fragmentation du polymère en morceaux qui peuvent être suffisamment petits pour disparaître mais qui sont toujours similaires au matériau d'origine [52,53]. La perte de propriétés dans un produit fini est indésirable et doit être évitée ou retardée, mais dans d'autres cas, la perte de propriétés à un taux donné est souhaitable comme cela se produit dans la production de polymères biodégradables [8].

I.8.1. Méthodes de prévision de la durabilité des tubes en HDPE

Les tests de certification permettant de caractériser les types de défaillance des tuyaux en HDPE [47-51] mais derniers sont coûteux et prennent du temps. Plusieurs méthodes considèrent les facteurs de température élevée comme méthode accélérée pour prédire la défaillance ductile à long terme des tuyaux en HDPE. Ces méthodes raccourcissent la durée des tests et extrapolent les résultats des tests à basses températures, alors que les tests seraient autrement longs. Ces méthodes sont la superposition temps-température (TTS) et la méthode isotherme par étapes (SIM). Au niveau de contrainte intermédiaire (stade II), la rupture se produit de manière fragile. Ce résultat implique une fissuration fragile due à une croissance lente des fissures. Le processus de formation lente de fissures est largement influencé par l'emplacement du site d'initiation. Le temps d'amorçage de la fissure varie de 20 à 80 % de la durée de vie totale [52]. La fissuration par corrosion sous contrainte (SCC) et la fissuration sous contrainte environnementale (ESC) résultent d'une exposition à long terme du tuyau à un environnement chimique [53-55]. Les résines HDPE entièrement linéaires (sans comonomère) sont très fragiles et sujettes à la fissuration sous l'effet des contraintes environnementales.

Pour évaluer les performances à long terme du matériau, les propriétés et les méthodes d'essai ont été sélectionnées comme présenté dans le **Tableau I.3**.

Tableau I.3.Récapitulation des tests de durabilité pour à long terme pour les tubes en HDPE.

Méthode	Norme	Type de dégradation	Référence
Essai conventionnel	ASTM D5262	Mécanique	[56]
Test d'encoche de Pennsylvanie (PENT)	ASTM F1473		[57]
Stress ligamentaire constant entaillé (NCLS)	ASTM F2136		[58]
Florida Test Method	FM 5–573		[54]
Résistance à long terme à la fissuration sous contrainte (stade II)(ESCR)	ASTM D1693	Chimique	[59]
Méthode isotherme par étapes (SIM)	ASTM D6992	Thermique	[60]
Superposition Temps-Température (TTS)	-	Mécanique /Thermique	[61]
Analyse mécanique dynamique (DMA) /TTS	-		[62]
OIT _{time}	ASTM D3350	Thermique /Oxidative	[17]

I.9. Conclusion

Nous avons examiné en détail la structure moléculaire du polyéthylène dans la première partie de ce chapitre, mettant en lumière ses chaînes polymériques, sa densité variable et sa cristallinité, autant de facteurs qui influent sur ses propriétés chimiques, mécaniques, physiques et rhéologiques. La souplesse de ce matériau en termes de manipulation de ses propriétés a conduit à son utilisation répandue dans une gamme diversifiée de secteurs, allant de l'emballage aux dispositifs médicaux en passant par l'ingénierie. L'analyse de l'élaboration et de la structure cristalline du polyéthylène, telle que discutée dans la deuxième section, a permis de comprendre les bases moléculaires de ses performances. En abordant ensuite le mode de fabrication des canalisations en HDPE, ce chapitre a mis en évidence l'application

concrète de ce polymère dans des infrastructures, assurant ainsi la distribution fiable des fluides. La fiabilité intrinsèque des conduites en HDPE a été évoquée, illustrant leur capacité à résister aux contraintes environnementales et mécaniques. Enfin, la durabilité du polyéthylène dans le temps, discutée dans la dernière section.

Références Bibliographiques

- [1] American Water Works Association, Infrastructure Needs for the Public Water Supply Sector, Denver, Colorado, December 2001.
- [2] U. PPI Handbook of Polyethylene Pipe, 2008. The Plastics Pipe Institute, 2nd Edition, Irving, Texas, vol. 14327, no. September, 2008
- [3] GRTG, la Société Algérienne de Gestion du Réseau de Transport du Gaz ; 2020.
- [4] Zha S, qing Lan H, H. Huang. Review on lifetime predictions of polyethylene pipes: Limitations and trends, *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 198, p. 104663; 2022 <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104663>
- [5] Alimi L, Chaoui K. Compatibility study of high-density polyethylene grade 80 gas pipe with synthetic polyglycol-based brake oil. *Journal of Elastomers & Plastics* 2024, Vol. 56(4):405-433. <https://DOI:10.1177/00952443241238451>
- [6] Kennedy P. J. P., *Polymer Fracture*. ISBN-13: 978-3-642-96462-6, e-ISBN-13: 978-3-642-96460-2. <https://DOI:10.1007/978-3-642-96460-2>
- [7] Jasso-Gastinel C. F. and. Kenny J. M, *Modification of Polymer Properties*. 2016.
- [8] Report: The United States Nuclear Regulatory Commission. Review of Literature on the Use of Polyethylene (PE) Piping in Nuclear Power Plant Safety-Related Class 3 Service Water Systems. No. 614, 2007.
- [9] M. A. Mateos-Timoneda, *Polymers for bone repair*. Woodhead Publishing Limited, Chap.8, P. 231-251, institute for Bioengineering of catalonia (iBec), ciBer-BBn, Spain 2009.
- [10] Brown, E.N., Willms, R.B., Gray, G.T. et al. Influence of Molecular Conformation on the Constitutive Response of Polyethylene: A Comparison of HDPE, UHMWPE, and PEX. *Exp Mech* 47, 381–393 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11340-007-9045-9>
- [11] Pruitt L. A., Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 8, pp. 905–915, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.03.022>
- [12] Zakaria N. S, Z. Merican M. A, and Hamza M. F. Performance and critical issues of polymer liners in pipeline industry: A review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 16, pp. 2389–2397, 2019, [doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.143](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.143).

- [13] Turell M. B, A. Bellare, A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene, *Biomaterials*, vol. 25, no. 17, pp. 3389–3398, 2004, <https://doi:10.1016/j.biomaterials.2003.10.027>
- [14] Erdmann M., Niebergall U., Wachtendorf V., Böhning M., Evaluation of UV-induced embrittlement of PE-HD by Charpy impact test, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 36, pp. 1–14, 2020, <https://doi.org/10.1002/app.49069>
- [15] Berkas K. and Chaoui K., Damage-Reliability Approach for Fatigue Crack Propagation in MDPE Gas Pipe, *Int. J. Appl. Mech. Eng.*, vol. 28, no. 3, pp. 42–52, 2023, <https://doi:10.59441/ijame/172897>
- [16] Randová A. New approach for description of sorption and swelling phenomena in liquid + polymer membrane systems, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 179, pp. 475–485, 2017, <https://doi:10.1016/j.seppur.2017.02.032>
- [17] Weon J. II, Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low-density polyethylene pipe, *Polym. Degrad. Stab.* vol. 95, no. 1, pp. 14–20, 2010, <https://doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.016>
- [18] Ibrahim Khan, Muhammad M, and Mohammad A Jafar M., Polymer Blends Polymer Blends, vol. 1, no. August. 2018. <https://DOI:10.1007/978-3-319-92067-2>
- [19] Erbetta, C.D., Manoel, G.F., Oliveira, A.P., Silva, M.E., Freitas, R.F., & Sousa, R.G. (2014). Rheological and Thermal Behavior of High-Density Polyethylene (HDPE) at Different Temperatures. *Materials Sciences and Applications*, 05, 923-931.
- [20] La Mantia, F.P., Valenza, A. & Acierno, D. A comprehensive experimental study of the rheological behaviour of HDPE. *Rheol Acta* 22, 308–312 (1983). <https://doi.org/10.1007/BF01359131>
- [21] Brockmeier N. F. Westphal S. P. Viscometric behavior of high-density polyethylene solutions at high temperatures, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 14, no. 11, pp. 782–790, 1974, <https://doi.org/10.1002/pen.760141109>
- [22] Siviour, C. R and J. L. Jordan, High Strain Rate Mechanics of Polymers : A Review High Strain Rate Mechanics of Polymers : A Review, *J. Dyn. Behav. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 15–32, 2016, <https://doi:10.1007/s40870-016-0052-8>
- [23] Jevan F. Carl P. T, Daniel T. Martinez, George T. Gray III, Eric N. Brown Dynamic-Tensile-Extrusion for investigating large strain and high strain rate behavior of polymers, *Polym. Test.*, vol. 31, no. 8, pp. 1031–1037, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.07.011>
- [24] Millett, J.C.F., Brown, E.N., Gray, G.T. et al. The Effects of Changing Chemistry on the Shock Response of Basic Polymers. *J. dynamic behavior mater.* 2, 326–336 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40870-016-0068-0>

- [25] Rae, P.J., Brown, E.N. Some Observations on Measuring Sound Speeds in Polymers Using Time-of-Flight. *Exp Tech* 40, 1085–1097 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40799-016-0109-6>
- [26] N. K. Bourne, J. C. F. Millett, E. N. Brown, and G. T. G. Iii, Effect of halogenation on the shock properties of semicrystalline thermoplastics Effect of halogenation on the shock properties of semicrystalline, vol. 063510, no. 2007, 2011, doi: 10.1063/1.2778746.
- [27] Brown E. N, High-density polyethylene damage at extreme tensile conditions. 2014, <https://doi:10.1088/1742-6596/500/11/112011>
- [28] Firdaus M., Akil H. Arifin Z., Effect of molecular structures on dynamic compression properties of polyethylene,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 538, pp. 125–134, 2012, <https://doi:10.1016/j.msea.2011.12.111>
- [29] Z. Yang, *Viscoelasticity of Polymers*. Volume 241 ISBN : 978-94-017-7562-5, 2016.
- [30] Caceres, P.G., & Antonio, J. (2020). Characterization of the viscoelastic and flow properties of High Density Polyethylene Resins for Pipes in the Solid and Melt State.
- [31] Deshmukh, K., Kovářík, T., Muzaffar, A., Ahamed, M.B., & Pasha, S.K. (2020). Mechanical analysis of polymers.
- [32] Aboulkas A., El harfi K., A. El Bouadili, Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms, *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1363–1369, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2009.12.017.
- [33] Ibos L., Tlili R., Boudenne A., Fois M., Candau Y.. Caractérisation thermophysique de matériaux polymères en fonction de la température en utilisant une méthode périodique, pp. 4–11, 2013.
- [34] Degiovanni A., *Techniques de l’Ingénieur, traité Mesures et Contrôle*, R 2850 1994. <https://doi.org/10.51257/a-v1-r2850>
- [35] Boudenne A., Ibos L., Candau Y., *Handbook of multiphase polymer systems*, Chapitre 10, John Wiley and Sons Ltd, 2011, p. 2011, 2011.
- [36] Tubes PEHD pour les réseaux de distribution de Gaz Naturel.pdf.
- [37] Mukrimaa S. S., Eftekhari M., A. Fatemi, Creep behavior and modeling of neat, talc-filled, and short glass fiber reinforced thermoplastics, *Compos. B Eng.* 97 (2016) 68–83., *J. Penelit. Pendidik. Guru Sekol. Dasar*, vol. 6, no. August, p. 128, 2016.
- [38] Hensen, F. *Plastic extrusion Technology*, 1997.
- [39] Y. Zhang, P. Jar, X. Shifeng, and L. Li. Quantification of strain-induced damage in semi-crystalline polymers: A review, *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 1, 2019. doi: 10.1007/s10853-018-2859-2.

- [40] Alimi L, Chaoui K. Compatibility study of high density polyethylene grade 80 gas pipe with synthetic polyglycol-based brake oil. *Journal of Elastomers & Plastics* 2024, Vol. 0(0) 1–29. <https://DOI:10.1177/00952443241238451>
- [41] Zhou H., Garth L. Wilkes. Creep behaviour of high density polyethylene films having well-defined morphologies of stacked lamellae with and without an observable row-nucleated fibril structure, *Polymer* 39 (16) (1998) 3597–3609.
- [42] Behjat Y., Behjat Y., Relationship between Short-Term and Long-Term Creep, and the Molecular Structure of Polyethylene, 2009. p. 2009, 2009, <https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/4682>.
- [43] Nitta K.h., Maeda H. Creep behavior of high-density polyethylene under a constant true stress, *Polym. Test.* 29 (1) (2010) 60
65 <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.09.005>
- [44] Lai J., Bakker A. Analysis of the non-linear creep of high-density polyethylene, *Polymer* 36 (1) (1995) 93–99.,” vol. 36, no. 1. DOI: [10.1016/0032-3861\(95\)90680-Z](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90680-Z)
- [45] A. B. J. Lai, J. Lai, A. Bakker, Non-linear creep and recovery behaviour of high-density polyethylene, *Scripta Metall. Mater.* 28 (11) (1993) 1447–1452., vol. 1, no. August, pp. 117–125, 1993.
- [46] Bounamous B., Chaoui K. Degradation and Failure of Some Polymers (Polyethylene and Polyamide) for Industrial Applications. *Damage and Fracture Mechanics, Failure Analysis of Engineering Materials and Structures*, 2009, pp. 183 – 194.
- [47] K. F. Makris, J. Langeveld and F. H. L. R. Clemens, (2020) *A review on the durability of PVC sewer pipes: research vs. practice*, *Structure & Infrastructure Eng.*, 16(6): 880-897. <https://doi.org/10.1080/15732479.2019.1673442>
- [48] S. A. Mruk, (1990) *The Durability of Polyethylene Piping*, Chapter 3 (pp. 21-39) in: ASTM STP 1093 (Selected Technical Papers), Buried Plastic Pipe Technology, Editors: G. S. Buczala and M. J. Cassady, Publisher: ASTM International, 415 p.
– Mruk Chapter: <https://doi.org/10.1520/STP42111S>
– ASTM STP: <https://doi.org/10.1520/STP1093-EB>
- [49] ASTM; Durability of Nonmetallic Material Standards. <https://www.astm.org/products-services/standards-and-publications/standards/durability-of-nonmetallic-material-standards.html>
- [50] Parsons, M., Stepanov, E.V., Hiltner, A. et al. Correlation of fatigue and creep slow crack growth in a medium density polyethylene pipe material. *Journal of Materials Science* 35, 2659–2674 (2000) <https://doi.org/10.1023/A:1004789522642>
- [51] Maurice Lemaire, Alaa Chateaneuf and Jean-Claude MitteauM. Lemaire, *Structural Reliability*. ISBN: 978-1-84821-082-0

- [52] Jasso-Gastinel C. F., Soltero-Martínez J. F. A, and Mendizábal E. Introduction: Modifiable Characteristics and Applications, *Modif. Polym. Prop.*, pp. 1–21, 2017 <https://doi:10.1016/B978-0-323-44353-1.00001-4>
- [53] Visser R., (2009). Residual lifetime assessment of upvc gas PIPES. PhD Thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands.
- [54] Timothy B., Plastic part failure caused by environmental stress cracking. Curbell Plastics, Inc. Buchanan June 2022.
- [55] Najafi, M. Durability and Reliability of Large Diameter HDPE Pipe for Water Main Applications Subject Area: Infrastructure, 2015, [Online]. Available: www.WaterRF.org
- [56] Conventiennel test Yeo S-S, Hsuan YG. Evaluation of creep behavior of high density polyethylene and polyethylene-terephthalate geogrids. *Geotext Geomembr* 2010;28(5):409–21. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2009.12.003>.
- [57] Domínguez C, García RA, Aroca M, Carrero A. Study of the PENT test conditions for reducing failure times in high-resistance polyethylene resins for pipe applications. *Mech Time-Depend Mater* 2012;16(1):105–15. <https://doi.org/10.1007/s11043-011-9151-z>
- [58] Schilling M. S., Environmental Stress Cracking (ESC) and Slow Crack Growth (SCG) of PEHD induced by external fluids 2019. <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/11544>
- [59] Robeson, Lloyd M. Environmental stress cracking: a review. *Polymer Engineering and Science*, vol. 53, no. 3. <http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/%28ISSN%291548-2634>
- [60] Hsuan Y. G. and McGrath T., Protocol for Predicting Long-term Service of Corrugated High Density Polyethylene Pipes,” Florida Department of Transportation, vol. 92, 2005.
- [61] Kanters, M. J. W. (2015). Prediction of long-term performance of load-bearing thermoplastics. Technische Universiteit Eindhoven.
- [62] Feldman D. Polymer Weathering: Photo-Oxidation, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 10, No. 4, October 2002

CHAPITRE II :
**COMPORTEMENTS DES POLYMERES
SOUS UN ATMOSPHERE AGRESSIF**

II.1. Introduction

Les matériaux en HDPE ont subi des avancées significatives les derniers temps, les rendant aptes à répondre à des normes de performance plus exigeantes. Certaines évaluations de performance, qui étaient autrefois rapides, prennent désormais beaucoup plus de temps avec les résines actuelles, parfois des mois. Un indicateur clé de cette performance est la résistance aux fissures sous contrainte environnementale (ESCR). Étant donné que les méthodes standard de test pour mesurer l'ESCR des plastiques sont longues (pouvant aller jusqu'à plusieurs mois), la qualité du matériau est souvent jugée acceptable si le temps de défaillance dépasse un certain seuil, sans parvenir à déterminer un temps de rupture absolu. Ces délais de test prolongés ont conduit au développement de nouveaux tests et normes pour mieux distinguer ces matériaux améliorés.

Un environnement chimique offre l'un des tests les plus exigeants de la durabilité d'un polymère [1,3]. Les interactions entre les plastiques et les produits chimiques offrent de nombreux exemples illustrant leur diversité. Par exemple, les acides exercent une influence sur le polyéthylène (PE), entraînant des altérations significatives dans les caractéristiques mécaniques [2-4]. Il est essentiel de considérer ces interactions lors du travail avec des plastiques, car l'exposition aux produits chimiques peut avoir un impact significatif sur leurs propriétés. Ce chapitre explicite la fissuration sous contrainte environnementale (ESC) et la résistance à la fissuration sous contrainte environnementale (ESCR), en mettant en évidence l'importance de cette dernière propriété pour la résine. Il présente également certains des tests utilisés pour évaluer l'ESCR dans les produits HDPE, ainsi que l'influence des propriétés de la résine sur ces tests.

II.2. Effet des paramètres météo sur le HDPE

Lorsque le polyéthylène est soumis à des intempéries en environnement frais, plusieurs phénomènes peuvent se produire. L'exposition à la lumière du soleil, notamment aux rayons ultraviolets (UV), peut entraîner la dégradation des chaînes polymériques du PE [4]. Cela peut conduire à une réduction de la résistance mécanique, à une augmentation de la fragilité et à une perte de flexibilité du matériau [4]. De plus, l'exposition à l'humidité et à la pluie peut provoquer une absorption d'eau par le polyéthylène, ce qui peut entraîner un ramollissement, une dégradation chimique et une augmentation de la vulnérabilité aux contraintes mécaniques [5].

Les variations de température, en particulier les cycles de gel et de dégel, peuvent également aggraver l'altération du polyéthylène en environnement frais. Les cycles répétés de contraction et d'expansion thermique peuvent provoquer des fissures, une dégradation de la structure et une détérioration des propriétés mécaniques du matériau [6].

Gulminea et al. [6] ont examiné l'effet de l'altération artificielle sur différentes qualités de polyéthylène, en se concentrant particulièrement sur le HDPE. Ils ont constaté que le HDPE présentait la meilleure résistance aux intempéries [6]. Au cours de l'exposition, ils ont observé une augmentation de la dureté et de la densité attribuée à l'augmentation de la cristallinité du PE. Mendes et al. [7] ont étudié l'altération naturelle du HDPE stabilisé et non stabilisé. Les résultats ont montré une dégradation environnementale sévère des échantillons non stabilisés. La résistance aux chocs a considérablement diminué tandis que le module de Young a augmenté. De plus, le pourcentage d'allongement à la rupture a fortement diminué après 2520 heures d'altération. En revanche, les propriétés du HDPE avec des additifs sont restées stables pendant la même période d'exposition aux intempéries. L'effet du vieillissement UV sur la contrainte d'écoulement du LDPE a été étudié par Rodriguez et al. [8], les courbes contrainte-déformation obtenues comme présentées sur la Fig.II.1

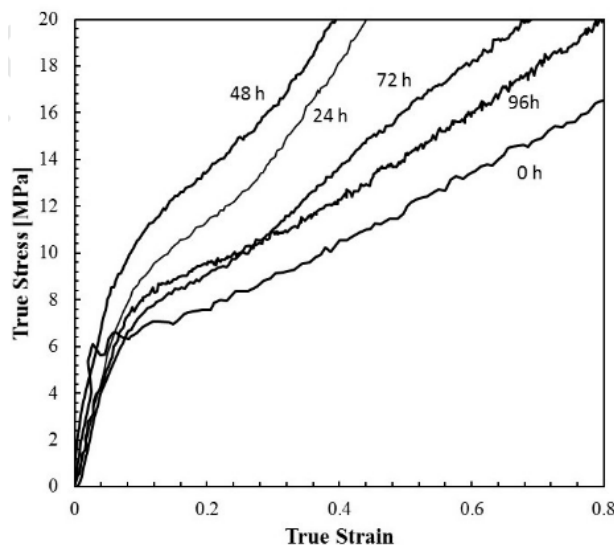


Figure II.1. Courbes contrainte-déformation réelles du LDPE vieilli aux UV [8].

montrent que le taux d'écrouissage suit la même tendance que la contrainte d'écoulement il augmente avec le vieillissement aux UV jusqu'à 48 h et diminue avec les temps d'exposition aux UV plus élevés.

Dans une autre étude menée par *Siddiqui et al.* [8], les propriétés thermiques et viscoélastiques du HDPE rempli d'asphaltène sont étudiées, avec différents rapports de charge. Ils ont conclu que la quantité optimale d'asphaltènes ajoutée au HDPE était d'environ 2,5 % en poids. Cela a entraîné une meilleure dispersion dans la matrice polymère, une cristallinité relativement plus élevée [9].

II.3. Facteurs mécanique affectant ESC

La "fissuration sous contrainte" (SC) désigne le processus de fissuration et de rupture du matériau soumis à des contraintes mécaniques externes ou internes [4]. Les deux principaux modes de défaillance associés à ce phénomène sont la croissance lente des fissures (SCG) et la propagation rapide des fissures (RCP), qui sont vues comme les principales raisons de la diminution de la longévité des applications [1-3]. Ces mécanismes de propagation des fissures doivent être pris en compte pour évaluer, prioriser et ajuster avec précision la résistance des matériaux face à ces types de dégradations. Il convient de souligner que la classification des mécanismes d'endommagement est complexe [1]. Le terme "croissance lente des fissures" (SCG) désigne un mode fondamental de propagation des fissures, notamment par opposition à la propagation rapide des fissures (RCP), qui résulte de contraintes de choc soudain (impact) [2,5]. Il est à noter que le terme "croissance lente des fissures" (SCG) est également utilisé pour différencier le processus d'endommagement de la "fissuration sous contrainte environnementale" (ESC) [2] tant le SCG que l'ESC sont liés au mécanisme fondamental de propagation lente des fissures. Lorsque ce mécanisme doit être abordé, "SCG/ESC" sera utilisé conjointement dans cette étude. En revanche, les termes SCG et ESC seront utilisés séparément pour une considération et une clarification distinctes [1,10].

II.3.1. La croissance lente des fissures (SCG)

Les expressions SCG et ESC décrivent les processus menant à une rupture fragile des polymères, souvent liée à une faible déformation ou à un écoulement de matière. Ces phénomènes ont été initialement observés chez les polymères amorphes dès les années 1950 [9,10]. Plus tard, un autre type de rupture fragile a été observé pour le PE. Initialement, seule la rupture ductile associée à des déformations importantes par striction et phénomènes de plastification était considérée comme pertinente pour le PE [10]. Cela a été supposé contraster avec la rupture par impact instantané (RCP), qui représente un mécanisme de rupture entraînant

généralement une rupture fragile des polymères. Cependant, il a été révélé que la rupture fragile du PE pourrait également résulter d'une charge statique à long terme à de faibles niveaux de contrainte (SCG). Un tel mécanisme d'endommagement conduisant à une rupture fragile est significativement accéléré dans les liquides ou les gaz [11,12]. Une différenciation entre les termes subordonnés «SCG» et «ESC» est donnée précédemment en combinaison avec une description de leurs différences [13].

Étant donné que le HDPE est appliqué dans des domaines qui nécessitent de longues durées de service [12,13], Il est essentiel de comprendre la relation entre les structures polymères et leurs propriétés mécaniques afin d'optimiser les produits en HDPE [11-13]. La ténacité des matériaux est généralement définie comme la quantité d'énergie absorbée lors d'un essai mécanique. La mécanique de la rupture définit la « ténacité » comme la résistance à la propagation des fissures mesurée dans un test dédié [9-12]. Les polymères se rompent soit par déformation sans changement de volume et création de surfaces internes (cisaillement), soit par déformation accompagnée d'augmentation de volume (crazing) [12,13].

En revanche, « crazes » émergent, se propagent et échouent en se transformant en une fissure, ce qui est désigné sous le nom de mécanisme craze-crack. Ce mécanisme de craze-crack dans le HDPE conduit à SCG et ESC. Le craquelage a été mentionné et décrit pour la première fois morphologiquement en 1973 [12,13] par microscopie électronique à transmission (MET) sur couches minces [13,14]. Au cours du processus typique d'endommagement par le mécanisme Craze-Crack, la contrainte réelle agissant sur un matériau PE est constamment augmentée. En conséquence, le mécanisme de craquelure se transforme généralement en déformation de cisaillement lorsqu'une certaine valeur de contrainte est atteinte.

II.3.2. Crazing, craze-crack transition

Dans les mécanismes SCG/ESC, des craquelures sont initiées dans le matériau HDPE lorsque la contrainte externe provoque l'ouverture de vides microscopiques à des concentrations de contraintes locales. Ces derniers résultent d'inhomogénéités dans le réseau moléculaire, de défauts, de rayures, d'entailles pré-crées ou d'un enrichissement en pigments. La probabilité que de tels micro-vides (microfissures) se produisent dépend de la situation de contrainte locale. Selon les modèles de mécanisme de nucléation de craze, les conditions de déformation plane sont considérées comme plus susceptibles de conduire à l'émergence de micro-vides que les

contraintes planes [12]. Émanant de ces micro-vides, des vides plus grands se développent dans un plan perpendiculaire à la contrainte principale la plus élevée (zone de déformation plastique). En conséquence, des fibrilles sont formées à partir du matériau inter-vide hautement orienté. Cette étape est appelée engouement [13]. Lorsque les fibrilles commencent à se rompre en cassant ou en démêlant les chaînes polymères en raison de la contrainte locale élevée, une transition craquelure-fissure se produit et une rupture macroscopique est initiée. Par conséquent, la croissance des fissures résulte d'une défaillance récurrente des fibrilles dans la zone de craquelure. 50 % du volume de craquelure est supposé être du matériau étiré (fibrilles) et 50 % est du vide. Contrairement aux fissures, les craquelures ont des capacités portantes [14]. Cette condition est illustrée à titre d'exemple pour une encoche préformée d'un spécimen FNCT typique (Fig.II.2).

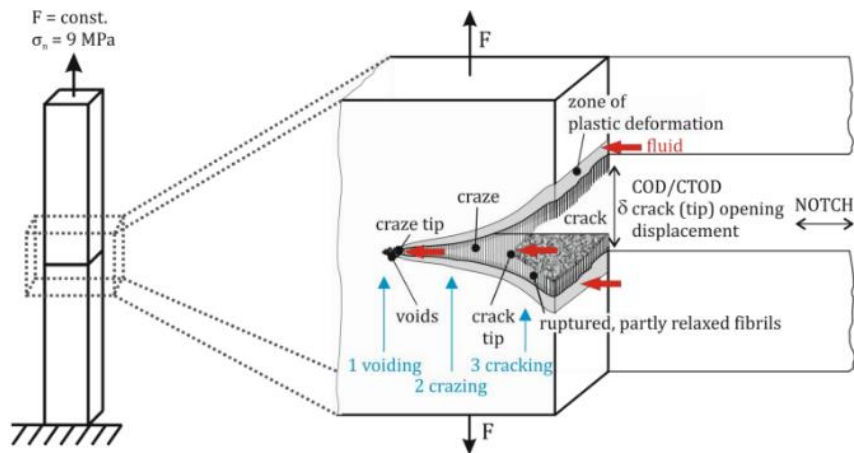


Figure II.2.Schéma d'une zone de fissure [14].

Lorsque la pièce représentée est considérée comme la pointe de l'entaille initiale dans un échantillon égal à une fissure préformée, la distance d'ouverture de fissure (COD) indiquée est équivalente à la distance d'ouverture de pointe de fissure (CTOD) des modèles classiques. La contrainte macroscopique requise pour que les craquelures se propagent est appelée «contrainte de craquelure».

II.4.Impact du processus d'extrusion

L'influence du procédé d'extrusion sur la fabrication des tuyaux en HDPE réside dans plusieurs aspects essentiels qui affectent la qualité et les propriétés du produit final. La plupart des propriétés du matériau des tuyaux en HDPE sont affectées par les résines HDPE. Les

dernières recherches sur les résines HDPE ont abouti au développement du PE100 qui est le plus utilisé pour transporter les fluides sous pression. Le processus d'extrusion est utilisé pour la fabrication des tuyaux en HDPE. Les propriétés du HDPE peuvent être influencées par le processus d'extrusion [15]. Les contraintes résiduelles dans les tuyaux en HDPE ont fait l'objet de nombreuses études. La direction longitudinale du revêtement avec la propagation des fissures à partir de la surface extérieure à travers l'épaisseur du revêtement est fortement affectée par les contraintes résiduelles. Ceci suggère que l'une des raisons qui ont conduit à des fissures dans les tuyaux sur le terrain pourrait être les contraintes résiduelles. Une solution aux problèmes de contraintes résiduelles dans les tuyaux en HDPE est l'opération d'écrouissage [16].

Selon [17], la précision des fabricants dans l'extrusion des tuyaux n'est pas exacte et limite la classe de pression des tuyaux en HDPE. Selon PPI (2008), l'extrusion de tuyaux comprend le chauffage, la fusion, le mélange et le transport du matériau vers la filière pour façonner une section de tuyau. La Fig.II.3 illustre la ligne typique d'extrusion de tuyaux en HDPE (*unité TUBOGAZ Annaba*).



Figure II.3. Ligne d'extrusion de tuyaux en HDPE (SARL TUBOGAZ Annaba).

Des études ont été menées pour introduire des résines de polyéthylène haute densité fabriquées selon le processus en boucle de suspension (réacteur unique) [15-17]. Ils ont utilisé un catalyseur à base de chrome sur un phosphate alumino-modifié. Une structure unique adaptée aux applications de tuyaux haute performance a été mise en place développé en utilisant son propre processus, le PE100 satisfait aux exigences de performance spécifiées grâce aux tuyaux fabriqués à partir de ces copolymères d'éthylène et d'hexane. Étant donné l'utilisation répandue des conduites en HDPE, Chevron Phillips Chemical a développé un catalyseur et un système de polymérisation permettant de produire des résines PE100 dans un seul réacteur avec un seul

catalyseur [16,18]. Ces résines de polyéthylène ont démontré une résistance adéquate à la propagation rapide des fissures, comme le montre le test Charpy standardisé pour une déformation rapide [18-20], qui mesure l'énergie absorbée par le matériau lors de la rupture [16,18]. De plus, ces résines présentent une large distribution de poids moléculaire. Elles sont fabriquées à partir de catalyseurs chrome/alumino-phosphate.

II.5. Phénomène de sorption des fluides dans les PE

La sorption est un processus qui implique la pénétration et la dispersion d'une substance dans un polymère. Ce terme englobe plusieurs mécanismes : (i) l'adsorption, (ii) l'absorption, (iii) la diffusion, et (iv) la dispersion de la substance à l'intérieur du matériau solide [18,19]. L'absorption se produit lorsque la substance pénètre dans le volume ou la masse d'une autre substance, tandis que l'adsorption se produit à la surface du substrat.

L'adsorption implique des forces intermoléculaires qui retiennent les molécules à la surface, tandis que l'absorption implique l'imprégnation du liquide ou du gaz dans le solide, sans nécessairement que toutes les forces intermoléculaires soient appliquées aux molécules [16-20]. Par conséquent l'absorption d'un pénétrant dans un polymère provoquera un gonflement de la surface. Cette augmentation forcée de volume peut provoquer une contrainte de traction interne qui facilite encore le craquelage (travaillant parallèlement à l'effet de plastification), en particulier dans les polymères vitreux. La quantité de gonflement dépend de la compatibilité du pénétrant et du polymère. Le contact avec l'humidité ou des produits chimiques solubles dans le polymère peut provoquer un gain de masse appréciable et des changements dimensionnels [1-2].

Dans une récente étude [20] la cinétique de gonflement du PE dans deux solvants : (i) orthodichlorobenzène (l'ODCB) ; (ii) orthoxylyène (l'OX) a été étudié afin de détecter la diversité des propriétés mécaniques du PE lors du gonflement, leurs résultats montrent le gonflement et un changement des propriétés mécaniques [20]. Les résultats de calcul de la cinétique de gonflement des disques PE présentent une croissance typique pour un gonflement limité (Fig.II.4 (a) et (b)). Comme la figure (a) montre les spécimens d'une épaisseur de 5, 10, 15 et 20 mm ont été gonflés dans l'ODCB jusqu'à l'équilibre pendant environ 9, 23, 35 et 46 jours, respectivement. Les mêmes spécimens ont été gonflés dans OX jusqu'à l'équilibre pendant environ 7, 21, 28 et 38 jours, respectivement (Fig.II.4 (b)) [20].

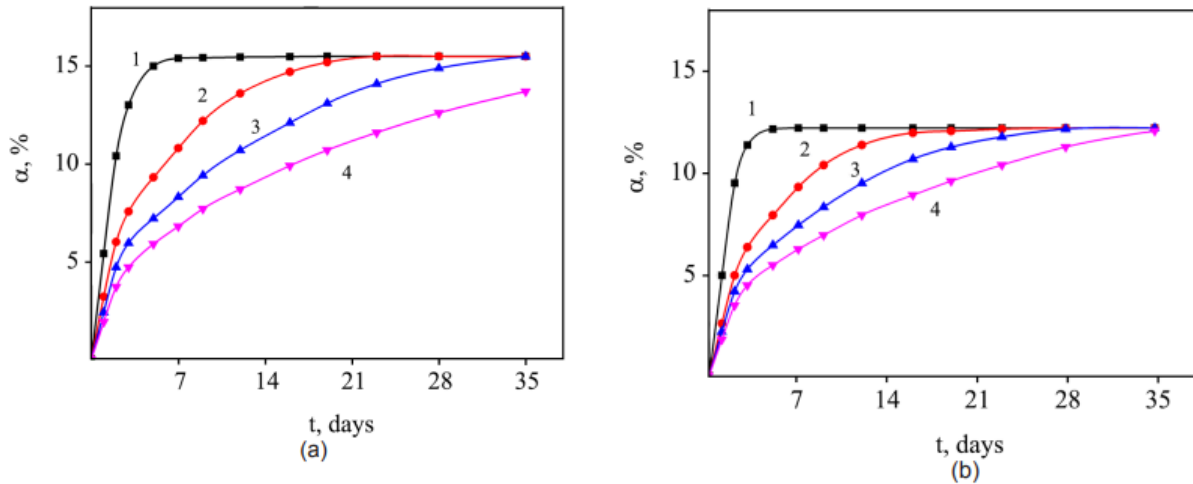


Figure II.4. Présentation de la cinétique de gonflement des disques PE dans : (a) ODCB et (b) OX [20].

Une corrélation qualitative entre la température T , l'activité du pénétrant a et les formes de pénétration du fluide dans les polymères est présenté sur (Fig.II.5).

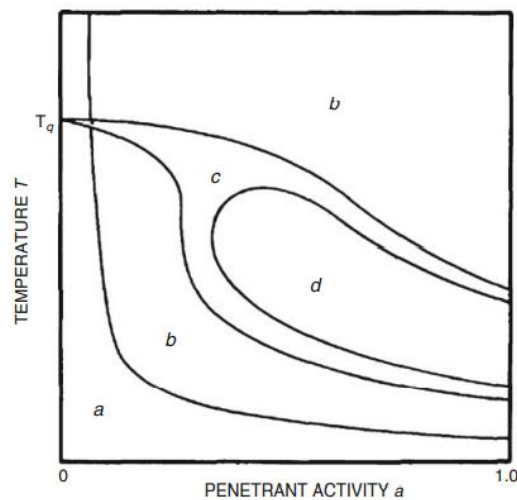


Figure II.5. Effet de la température sur la cinétiques de sorption (a) diffusion Fickienne, (b) diffusion dépendante de la concentration, (c) relaxation et diffusion combinées (d) relaxation [21].

Après examen d'une grande quantité de données, il est devenu possible de relier la sorption de fluide dans les polymères et les composites polymères au moyen de six courbes schématiques reliant le gain de poids à \sqrt{t} comme illustré à la (Fig.II.6) ci-dessous. Les échelles marquées dans cette figure s'appliquent uniquement au tracé Fickien linéaire (LF) [21]. Les courbes « A » et « B

» concordent avec les données recueillies pour les polymères et les composites. Parmi ceux-ci (Fig II.7):

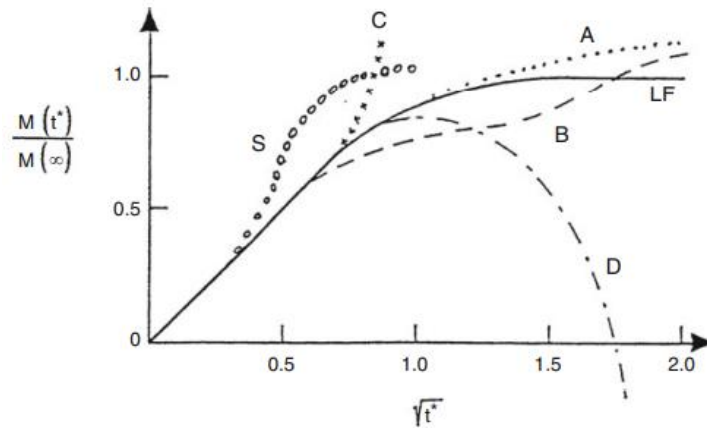


Figure II.6. Courbes schématiques représentant quatre catégories de sorption de gain de poids non fickienne enregistrée. Le trait plein, désigné par LF, correspond à la diffusion fickienne linéaire [20].

- "A" correspond à un cas où le gain de poids n'atteint jamais l'équilibre, comme pour la diffusion en deux phases ;
- "B" représente la circonstance de la diffusion en deux étapes. Les données de gain de poids compatibles avec ces courbes sont associées à des effets fluides bénins qui sont essentiellement réversibles lors du séchage ;
- Les données représentées par les courbes « C » et « D » sont enregistrées principalement pour les composites polymères. Parmi ceux-ci, « C » représente le cas d'une augmentation rapide de la teneur en fluide, qui s'accompagne généralement d'une croissance des dommages qui entraîne une rupture du matériau, de grandes déformations, ainsi qu'une défaillance occasionnelle ;
- La courbe « D » correspond à la perte de poids attribuable à la ou physique du matériau. Les circonstances qui correspondent aux données de gain de poids le long des courbes "C" et "D" représentent une réponse irréversible associée à une perte d'intégrité du matériau, laissant présager une défaillance structurelle possible [21].

II.6. Phénomène de la fissuration sous contrainte environnementale

Selon la norme ASTM D 883, la fissuration sous contrainte est définie comme « une fissure externe ou interne dans un plastique causée par des contraintes de traction inférieures à sa résistance mécanique à court terme » [12,13]. Ce type de fissuration est généralement caractérisé

par une rupture fragile du matériau polymère, avec peu ou pas d'étirement ductile observé à partir des surfaces de rupture adjacentes [1]. Les agents tensioactifs n'attaquent pas chimiquement le polymère et ne produisent aucun effet autre que des fractures d'apparence microscopiquement fragile. En l'absence d'environnement tensioactif, ces fractures ne se produiraient pas dans un délai raisonnable dans les mêmes conditions de contrainte. On pense généralement que ces fissures commencent au niveau d'imperfections microscopiques et se propagent à travers les régions cristallines de la structure du polymère [12]. Certaines qualités de HDPE ont une très bonne résistance à l'ESC, tandis que d'autres ont une résilience marginale. Certains polymères, comme le polypropylène, ne sont pas affectés ce phénomène.

Le vieillissement physique du HDPE est lié à la fissuration sous contrainte, lorsque de petites molécules pénètrent dans le matériau, elles ont un effet de plastification sur le HDPE. Lorsqu'une contrainte est appliquée, les molécules se réorientent, ce qui augmente localement le taux de cristallinité du matériau. Cela rend le HDPE plus fragile et susceptible de se fissurer [22-24]. Si cette fissuration survient sous l'effet de contraintes environnementales, elle peut causer une défaillance soudaine et catastrophique des structures en polyéthylène, sans signe visible d'avertissement préalable. L'ESC peut se produire à des niveaux de contrainte relativement bas, généralement associés aux charges de service normales [16]. Cependant, l'influence des conditions environnementales peut accélérer la croissance lente des fissures (SCG), ce qui crée des risques significatifs dans les structures réelles [11-12]. Les conduites, notamment celles en HDPE, sont particulièrement sensibles à l'ESC, même sous de faibles contraintes, surtout lorsqu'elles sont exposées à des environnements défavorables tels que les gaz ou les eaux usées [17]. La fissuration sous contrainte environnementale (ESC) des canalisations enterrées (en HDPE) est un processus complexe influencé par divers facteurs et mécanismes physico-chimiques (voir Fig.II.8) :

- Agents agressifs : Les gaz, liquides et solides en contact avec les canalisations peuvent agir comme des agents agressifs contribuant à l'ESC [12,13].
- Température : La température influence de manière significative l'ESC des conduites. En règle générale, une hausse de la température accélère le rythme de fissuration [18].

- Contraintes : Les efforts appliqués sur les conduites peuvent également favoriser l'ESC [1], ces contraintes peuvent provenir de charges externes, de fluctuations de pression, de variations de température [18].
- Contraintes résiduelles : Les contraintes résiduelles générées pendant la fabrication ou l'installation des canalisations peuvent également jouer un rôle dans l'ESC [1].
- Matériau : La composition chimique et la structure cristalline du matériau de la canalisation peuvent également influencer l'ESC. Par exemple, le taux de cristallinité du HDPE peut affecter la vitesse de fissuration [12].
- Interactions physico-chimiques : Les interactions entre les agents agressifs, la surface de la canalisation [19], les contraintes appliquées et les conditions environnementales peuvent également contribuer à l'ESC des canalisations enfouies [22,23].

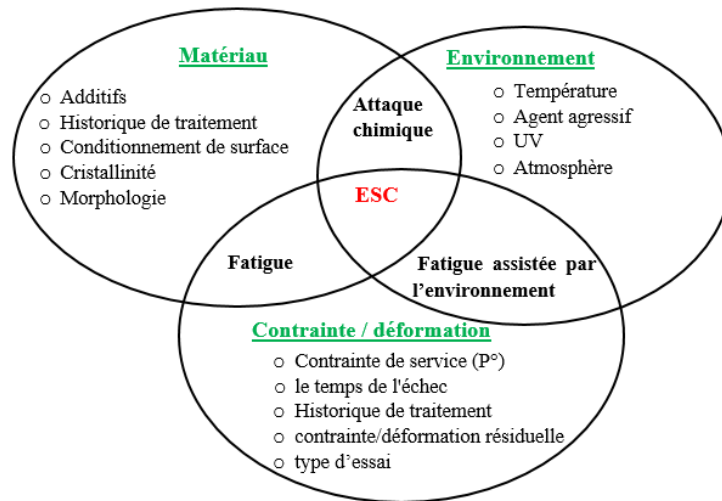


Figure II.7.Exigences de la fissuration sous contrainte environnementale du tube en HDPE.

Typiquement, la conjonction de divers facteurs et mécanismes peut favoriser la fragilisation par environnement des canalisations enterrées, pouvant entraîner des défaillances imprévues et potentiellement risquées.

II.7.Effet des substances chimique dans le sol

La détérioration d'un matériau polymère dans le domaine tuyauterie dépend de comment et dans quelle mesure il interagit avec son environnement. La dégradation des plastiques en service dépend de plusieurs paramètres : la chaleur, le rayonnement (ultraviolet et infrarouge), la pluie,

l'humidité, les contaminants atmosphériques, le cycle thermique et la teneur en oxygène de l'air contribuent tous à la dégradation des plastiques exposés à l'extérieur. Aucun de ces facteurs n'est constant dans n'importe quel endroit, et les conditions météorologiques varient considérablement selon l'emplacement. La durée de vie utile des plastiques doit être prédite pour planifier leur entretien et leur remplacement [24-26]. Les thermoplastiques semi-cristallins tels que les conduites en HDPE posée en fouille sont susceptibles de se rompre lorsqu'ils sont exposés à des conditions environnementales défavorables, leur structure moléculaire amorphe (désordonnée) permet la propagation de microfissures - émanant généralement d'attaches mécaniques, d'angles internes pointus ou d'autres zones de forte contrainte. Ce mode de défaillance caractéristique peut être facilité par les intempéries extérieures, les vibrations ou, le plus souvent, par la combinaison de contraintes mécaniques et de contacts chimiques accidentels [26]. La figure II.8 expose les quatre étapes nécessaire du mécanisme de fissuration, les produits chimiques s'absorbent préférentiellement dans les surfaces polymères aux points de forte contrainte tels que les encoches, les pointes de fissures, les inhomogénéités ou d'autres défauts de surface (étape 01).

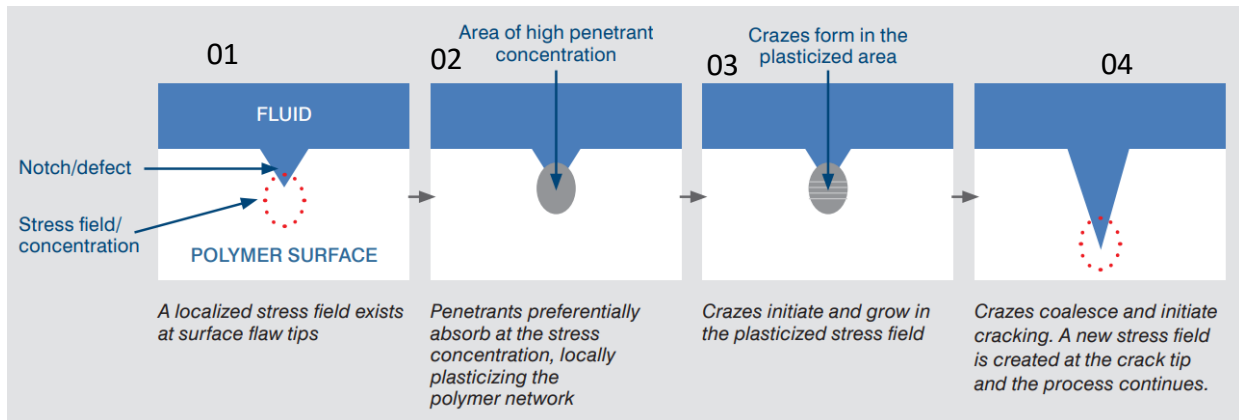


Figure II.8. Mécanisme de fissuration sous contrainte environnementale via l'absorption de fluide au niveau d'une encoche de HDPE [1].

Les molécules pénétrantes relativement petites plastifient le réseau polymère, entraînant une réduction localisée des propriétés mécaniques et une mobilité accrue de la chaîne polymère (étape 02) [25-27]. Les chaînes polymères tendent à se réaligner dans le sens de la déformation maximale au niveau du front de fissure ou de défaut. Des micro-vides planaires apparaissent entre les chaînes fortement orientées, créant la « zone de craze » (étape 03) [13]. Dans un processus dépendant du temps, les vides fusionnent pour former des fissures qui se rompent ensuite pour former des fissures (étape 04) [10].

II.7.1. Interaction du PE avec l'eau

Pour l'eau, un environnement chimiquement actif, son passage à travers le polyéthylène se réalise de deux manières : la sorption et la diffusion (voir Fig.II.9) [17]. La sorption correspond à l'entrée des molécules d'eau dans la résine, tandis que la diffusion se produit par le mouvement aléatoire des molécules à travers toute la résine [18]. Ce processus entraîne le gonflement et la plastification du matériau [19].

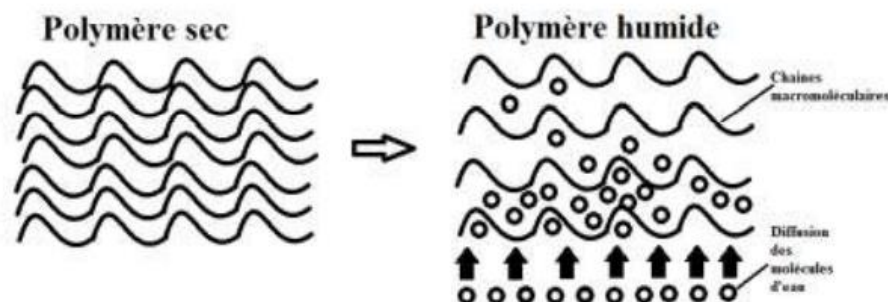


Figure II.9. Schéma de phénomène de Diffusion dans un matériau polymère [19].

Le rapport technique TR-19 du Plastics Pipe Institute [26], indique que les plastiques sont sensibles aux attaques chimiques par des oxydants puissants. Les oxydants peuvent rompre les liaisons chimiques au sein des polymères et altérer les propriétés du plastique. Les oxydants puissants attaquent la plupart des plastiques, y compris le HDPE. La présence d'oxydants puissants dans l'eau potable à des fins de désinfection se fait à une très faible concentration, ce qui ralentit le taux d'attaque chimique sur une large plage de températures de service. Les conduites en HDPE contiennent des additifs qui protègent le tuyau des effets oxydants des désinfectants.

Mitroka et al. [4] ont étudié la dégradation du matériau HDPE dans une solution d'eau chlorée, 37 C, 50-Cl₂, 250-Cl₂ et 500-Cl₂, pendant 160 jours, les résultats montrent la présence de groupe carbonyle dû à une oxydation direct du polyéthylène, en plus des nouveaux produit ont été détecté. Un mécanisme proposé pour la dégradation du HDPE est l'abstraction H initiée par Cl ou HO pour produire un radical à centre de carbone qui réagit avec l'oxygène triplet pour former un peroxyde. Une autre étude a démontré que le chlore peut accélérer la croissance lente des fissures dans les canalisations en MDPE [28,29].

II.7.2. Interaction du PE avec les acides

Plusieurs rapports sont divulgués sur la résistivité à la corrosion des matériaux polymères comme revêtement et matériau de construction [3]. L'acide sulfurique H₂SO₄, l'acide chlorhydrique HCl à haute températures ont des systèmes corrosifs assez courants qui sont bien étudiés. Plusieurs études ont été menées sur l'interaction entre l'acide sulfurique et l'HDPE [1-3]. Ces études ont examiné divers aspects, allant de la modification du polymère par sulfinisation pour améliorer des propriétés telles que l'hydrophobicité, l'adhérence, la biocompatibilité et la biodégradabilité de sa surface, à l'évaluation de sa résistance en service et à l'analyse de ses effets en tant que résidu de polymérisation [18,19]. La présence d'acide sulfurique en contact avec le polyéthylène peut avoir différentes origines, que ce soit par contamination du sol et des eaux souterraines ou par l'activité bactérienne [19].



Le schéma réactionnel Fig.II.10 illustre comment le groupe SO₂-OH est incorporé dans la chaîne latérale du polyéthylène par substitution électrophile à un atome de carbone.

Dans une étude menée par *Kazimi et al.*, il a été constaté que l'exposition à l'acide sulfurique entraîne une réduction significative de la cristallinité (χ_c) du LDPE. Dans une autre étude de vieillissement, un HDPE exposé à différentes concentrations d'acide sulfurique pendant 480 heures a montré une augmentation notable de T_m (température de fusion) après un traitement à 50 % d'acide sulfurique (Fig.II.11). Cette augmentation pourrait être attribuée à une augmentation du degré de cristallisation induite par l'acide sulfurique chaud. Cependant, avec une concentration d'acide sulfurique encore plus élevée, le point de fusion du PE a progressivement diminué après le traitement à 70 °C pendant 480 heures, suggérant que la structure moléculaire du PE peut être affectée par des concentrations élevées d'acide sulfurique [28].

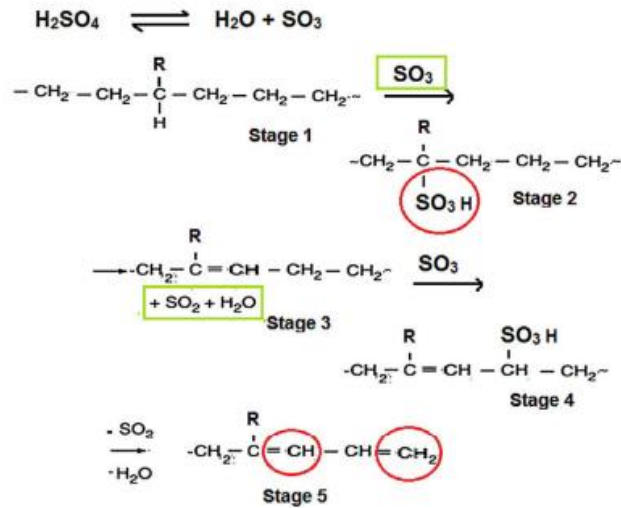


Figure II.10. Réaction entre l'acide sulfurique et le matériau PE [4].

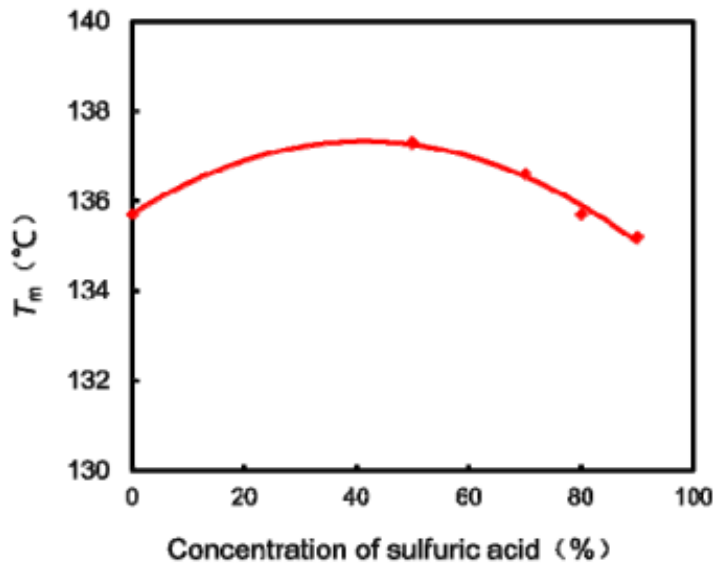


Figure II.11. Température de fusion du PE traité à diverses concentrations de H₂SO₄ [28].

Le changement de structure moléculaire a été exploré à l'aide des expériences de FTIR (Fig.II.12). Les résultats montrent que le mécanisme de vieillissement du PE dans de telles conditions a été supposé être: la rupture des chaînes PE à un point faible a lieu induite par l'acide sulfurique, formant ainsi le point de réaction, la réaction de déshydrogénation a lieu à une partie du point de réaction, conduisant à l'apparition de liaison insaturée, tandis que l'oxydation ou la réticulation se produit à un autre site réactionnel [28].

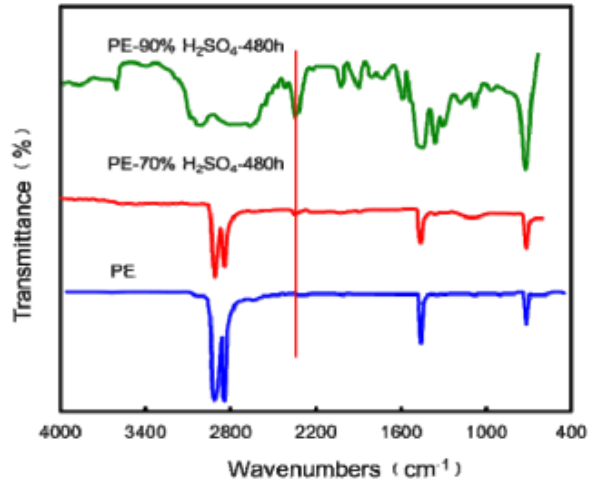


Figure II.12. Spectres FTIR du PE vierge et du PE traité à 70%, 90% d'acide sulfurique pendant 480 heures [28].

II.8. Conclusion

Le présent Chapitre a été dédié à une revue bibliographique des travaux réalisés sur les divers aspects liés à la durabilité des canalisations en HDPE enfouies. Au cœur de cette exploration se trouve la compréhension approfondie des facteurs et mécanismes physico-chimiques qui influent sur la durée de vie de ces infrastructures. L'amorce du processus analytique s'est effectuée par une investigation approfondie des éléments fondamentaux impactant la résistance à la fissuration sous contrainte environnementale (ESC) des canalisations en HDPE. Les facteurs physico-chimiques, tels que la composition du sol, les réactions avec les acides et l'eau, ont été scrutés méticuleusement, offrant une synthèse des connaissances établies par la communauté de chercheurs. Une évaluation rigoureuse de l'influence du processus d'extrusion sur la durabilité des tuyaux en HDPE a été entreprise, exposant des informations importantes sur les phases de fabrication sujettes à optimisation pour une performance à long terme. Une attention particulière a été portée à l'examen détaillé des substances chimiques présentes dans le sol, soulignant l'importance de la compréhension de l'interaction du polyéthylène avec ces composés. Le phénomène significatif de sorption des fluides dans le polyéthylène a été identifié, ajoutant une nouvelle dimension à la compréhension des mécanismes responsables de la dégradation des canalisations en HDPE, comme dévoilé par les études préexistantes. Par ailleurs, les chercheurs ont abordé les facteurs mécaniques, en mettant particulièrement l'accent sur la croissance lente des fissures (SCG), afin d'offrir une vision holistique des défis potentiels rencontrés par les canalisations enfouies en HDPE. L'exploration

approfondie des effets des paramètres météorologiques, tels que le weathering, a permis de mettre en lumière les conséquences de l'exposition aux conditions environnementales extérieures sur la durabilité des infrastructures en HDPE, consolidant ainsi les connaissances existantes.

Références bibliographiques

- [1] Timothy B., Plastic part failure caused by environmental stress cracking. Curbell Plastics, Inc. Buchanan June 2022.
- [2] Najafi, M. Durability and Reliability of Large Diameter HDPE Pipe for Water Main Applications Subject Area: Infrastructure, 2015, [Online]. Available: www.WaterRF.org
- [3] Agrawal S, Ingle N, Maity U, Jasra RV, Munshi P. Effect of Aqueous HCl with Dissolved Chlorine on Certain Corrosion-Resistant Polymers, 2018; ACS Omega, 3, 6692 – 6702. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00515>
- [4] Mitroka S.M., Smiley T.D., Tanko J.M. Dietrich A.M, 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>
- [5] Fairbrother A., Hsiang-Chun H., Jae Hyun K. Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene, Polym. Degrad. Stab., vol. 165, pp. 153–160, 2019, <https://doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.002>
- [6] Gulmine V.J., Janissek P.R., Heise H.M, Akcelrud L., Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering, vol. 79, pp. 385–397, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00338-5)
- [7] Mendes L.C.,Rufino E. S, De Paula F. O. C., A. C. Toress Jr. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City,vol. 79, pp. 371–383, 2003.[https://doi:10.1016/S0141-3910\(02\)00337-3](https://doi:10.1016/S0141-3910(02)00337-3)
- [8] Siddiqui M.N, Redhwi H.H, Younas M., Alghizzi A.G., Suliman M.H, D. S. Achilias, Effect of Natural Macromolecule Filler on the Properties of High-Density Polyethylene (HDPE, vol. 1800072, pp. 1–8, 2018, <https://doi:10.1002/masy.201800072>
- [9] Boudrahem M., Belbah A., Kirati O. Etude de Vieillissement d'un Polyéthylène de haute Densité (HDPE 100) Utilisé dans les Conduites à Gaz Sous Pressions. Journal of Materials, Processes and Environment May edition. Vol.2. No1. (2014), ISSN: 2335-1020.
- [10]Robeson, Lloyd M. Environmental stress cracking: a review. Polymer Engineering and Science, vol. 53, no. 3.<http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/%28ISSN%291548-2634>
- [11]Contino M., Andena L., Rink M., Environmental stress cracking of high-density polyethylene under plane stress conditions, Eng. Fract. Mech., vol. 241, no. December 2021,

<https://doi.10.1016/j.engfracmech.2020.107422>

- [12] Kennedy P. J. P, Polymer Fracture. ISBN-13: 978-3-642-96462-6, e-ISBN-13: 978-3-642-96460-2. <https://DOI:10.1007/978-3-642-96460-2>
- [13] Taylor P., Donald A. M., Kramer E. J, Athene R., Donald M., and Kramer J., The mechanism for craze-tip advance in glassy polymers,” no. May 2015, pp. 37–41, 2006, <https://doi:10.1080/01418618108239496>
- [14] Wolfgang G. Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials Springer Series in Materials Science Vol.247 ISSN 0933-033X, Livre <https://DOI10.1007/978-3-319-418797>
- [15] Jeffery T., Park, K., Patel, H., Stivala, S., Plochocki, A. Extrusion Process for Polyethylene Pipe: Dependence of Morphology on the Process Parameters.1987 Advances in Polymer Technology, 7(2), 201-207. vol. 1, no. 2, pp. 70–71, 1987. <https://doi.org/10.1002/adv.1987.060070209>
- [16] T. Palgrave, Nie M., Wang Q. ,Bai S., The Effect of Cooling Mode on Slow Crack Growth Resistance of Polyethylene Pipe, J.Macro.Sc., Part B: Physics, 2010, 49:4, p.640–651, <http://dx.doi.org/10.1080/00222341003595782>
- [17] Alimi L, Chaoui K. Compatibility study of high density polyethylene grade 80 gas pipe with synthetic polyglycol-based brake oil. Journal of Elastomers & Plastics 2024, Vol. 0(0) 1–29. <https://DOI:10.1177/00952443241238451>
- [18] Randová A. New approach for description of sorption and swelling phenomena in liquid + polymer membrane systems, Sep. Purif. Technol., vol. 179, pp. 475–485, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.02.032.
- [19] Kuryndin I., Kostromin S., Mamalimov R., A. Chervov, A. Grebennikov, Bronnikov S, Organic solvents effect on the physical and mechanical properties of polyethylene, 2022, <https://doi.10.22063/POJ.2021.3005.1199>
- [20] Weitsman YJ. Fluid effects in polymers and polymeric composites. Chapter 4, pages 31- 32, Mechanical Engineering Series, Frederick F. Ling Editor-in-Chief, Springer, 2012; New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1059-1>
- [21] Technical inquiries: Battleground Manufacturing Complex. Environmental Stress Crack Resistance of Polyethylene, ineos-op.com
- [22] Wang, H.T., Pan, B., Du, Q., & Li, Y.Q. (2003). The strain in the test environmental stress cracking of plastics. Polymer Testing, 22, 125-12
- [23] Heng Z., Chen Y., Zou H. & M. Liang (2015) Investigations of environmental stress cracking resistance of LDPE/UHMWPE and LDPE/EVA blends, Plastics, Rubber and Composites, 44:6, 218-225, <https://DOI:10.1179/1743289815Y.0000000017>
- [24] D1693 – 15. Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics,

2015.

- [25] Reza, Kazimi Mohib, M. Faizal C.K., Jamari Saidatul Shima, Shah Tahir and D. Naqvi Mumtaz. Sulfonation of Polyethylene Improves Functionality for Fabricating Technical Textiles. 2014.
- [26] Liu C, Tang C, Wang S. Ageing of polyethylene thermoplastic liner exposed to sulfuric acid corrosive environments. ICAMMT'21, J. of Physics: Conference Series 1885(3):1-8. 2021.

CHAPITRE III :
MATERIAUX ET METHODES
EXPERIMENTALES

III.1. Introduction

L'objectif de ce troisième chapitre est de présenter la partie expérimentale ainsi que les équipements utilisés pour la préparation des échantillons, la réalisation des essais et l'analyse des résultats après rupture. Comme évoqué précédemment (chapitre I et II), le HDPE est un matériau attractif pour diverses applications mécaniques [1-3], hydrauliques et géotechniques [3-5] en raison de ses caractéristiques remarquables telles que sa densité, sa résistance mécanique, sa durabilité et son coût abordable. Ces conduites peuvent subir des déformations et des altérations de leurs propriétés en raison de contraintes internes et externes pendant leur utilisation, lesquelles sont influencées par leur environnement d'installation. La perméabilité des polymères constitue également un défi [6], avec la possibilité de diffusion de gaz, de vapeurs ou de liquides à travers ces conduites. Toutefois, la gestion de ce risque est généralement efficace pour les applications courantes, bien que pour certains liquides hydrocarbonés, cela puisse entraîner des altérations à long terme des propriétés physiques du matériau [7]. En outre, les tubes en HDPE présentent une certaine hétérogénéité structurelle à travers leur paroi cylindrique, résultant de divers facteurs discutés en détail dans le chapitre précédent [7,8].

Ce chapitre examine également les techniques d'usinage des échantillons ainsi que la description des essais visant à caractériser les différentes formes de dégradation du matériau, y compris (i) le matériau étudié, (ii) la méthode d'obtention des échantillons, (iii) les conditions de dégradation des échantillons dans des environnements agressifs et (iv) les essais adoptés pour caractériser ces différentes formes de dégradation.

III.2. Matériaux d'étude

Ce travail de thèse utilise deux variétés de tubes en polyéthylène, le premier est un HDPE-100 fabriqué et offert par Chiali sous forme de tubes pour transport du gaz naturel, son rapport dimensionnel standardisé (SDR) et sa contrainte minimale requise (MRS) sont respectivement 17.6 mm et 50 MPa. Le deuxième type est un copolymère d'éthylène hexène MDPE, son diamètre extérieur et leur SDR sont respectivement de 115mm et 11mm. Le [Tableau III.1](#) récapitule les principales propriétés des deux matériaux à l'état solide et à température ambiante (20°C) [9].

Tableau III.1. Propriétés du matériau HDPE-100 et MDPE [9].

Propriété	HDPE	MDPE	Standard ISO
Densité, (g/cm ³)	0.95–0.98	0.9322	1183
MFI at 190°C; 21.6 kg, (g/10min)	0.75	0.253	1133
OIT at 200°C, (min)	10-55	10-21	11357-6
Température de cristallisation (°C)	126-144	112-114	
Module d'élasticité, (MPa)	550 – 1300	172–379	527-1
Contrainte au seuil d'écoulement, (MPa)	20 – 30	12.4–19.3	
Déformation à la rupture, (%)	≥ 350	100–150	
Dureté Shore D , (at 20°C)	57-120	55-65	868
ESCR (Heure)	300-600	4-1000	(ASTM D-1693)
Charpy Impact, Notched (J/cm ²)	2.00-1000	1.80 - 15.0	179-2

III.3. Mode de chargement

Pour pouvoir utiliser raisonnablement les matériaux destinés à la distribution de l'eau et du gaz naturelle, il est nécessaire d'établir les conditions de déformation et de rupture de ces matériaux. Pour évaluer comment un matériau réagit sous l'effet de forces extérieures qui induisent des contraintes et des déformations, on utilise divers essais mécaniques. Ces tests doivent mettre en œuvre des conditions de contrainte claires et bien définies, avec une interprétation sans équivoque et une reproductibilité garantie. C'est pourquoi les organismes nationaux et internationaux tels que l'AFNOR, l'ISO et le CEN établissent des normes pour ces essais. La normalisation des procédures concerne la forme et la préparation de l'éprouvette, l'étalonnage des équipements d'essai, les méthodes expérimentales employées, ainsi que l'analyse et la présentation des résultats.

III.3.1. Essai de traction uniaxiale

III.3.1.1. Préparation des spécimens

La répartition des caractéristiques mécaniques à travers la paroi des tubes extrudés dans des conditions spécifiques a été abordée en relation avec les variations de morphologie et les contraintes résiduelles internes [10]. Pour mettre en œuvre l'idée sur la distribution de l'hétérogénéité des caractéristiques mécaniques dans des tubes en HDPE, il est essentiel d'adopter des techniques d'usinage spécifiques dans des environnements de travail appropriés.

Cela permet de minimiser les déformations du matériau et la génération de chaleur par friction, afin de prévenir toute altération [11,12]. Dans la première phase, de longs filaments en HDPE ont été usinés de manière orthogonale dans des conditions spécifiques, dans le but de préserver l'historique thermique et structural inhérent à la paroi du tube résultant du processus de fabrication (c'est-à-dire qu'un filament s'étend de la surface extérieure du tube vers l'intérieur), comme illustré dans la Fig.III.1. Il a été démontré que cette approche a révélé l'existence d'une répartition des caractéristiques mécaniques, corrélée à la morphologie de la paroi du tube, en utilisant la cristallinité comme indicateur.

Cet essai, largement répandu, implique la création d'une contrainte de traction uniforme et uniaxiale dans une éprouvette, à une vitesse constante, suivie de l'enregistrement de l'allongement résultant jusqu'à ce que le matériau se rompe [13]. En analysant les courbes force-allongement obtenues, cet essai permet de déduire plusieurs propriétés mécaniques essentielles des matériaux, telles que la limite d'élasticité, la contrainte à la rupture (σ_f) et l'allongement à la rupture (ϵ_f), entre autres. De plus, la forme de ces courbes permet de caractériser le comportement du matériau, qui peut être qualifié de fragile, ductile avec seuil d'écoulement, ductile sans seuil d'écoulement, ou caoutchouteux [1,2].

Pour étudier l'hétérogénéité à travers la paroi du pipe nous avons utilisé des éprouvettes sous forme de filament Fig.III.2 pour accéder aux propriétés mécaniques dans chaque couche du cylindre, les éprouvettes sont extraites directement du tube par usinage pour ne pas perdre l'historique thermomécanique intrinsèque, cette opération exige une reproductibilité.

Plusieurs conditions de coupe ont été essayées avec un programme d'usinage afin d'obtenir la section de filament la plus régulière pour un tournage traversant, ces conditions sont discutées dans le travail de [11,12, 15]. Dans le but d'étudier les propriétés mécaniques localement c'est à

dire à travers la paroi du tube des filaments réguliers sont usinés par gorgeage. L'idée est d'obtenir un filament continu qui représente la matière format l'épaisseur du tube de la surface externe (diamètre extérieur) jusqu'à la surface interne (diamètre interne).

L'usinage des éprouvettes en filaments d'un tube de gaz en HDPE selon la norme ISO 527 ont été préparées on utilisant un outil de gorgeage d'une largeur de 4 mm, doté d'une partie active en arrête de coupe. Cet outil, à tranchant unique, est à la fois un outil de tournage et de rabotage. Le procédé de fabrication consistait à réaliser une gorge dont la profondeur correspondait approximativement à l'épaisseur du tube, les conditions d'usinage pour l'obtention du filament sont présentées dans le [Tableau III.2](#).

Tableau III.2. Paramètre de coupe pour l'obtention de filament [11].

Facteur	Vc (m/min)	f (mm/tr)	ap (mm)	T (°C)	Ra (µm)	Rt (µm)
Valeur	137.194	0.4	4	36.448	0.223	1.100

Ainsi, un filament d'une longueur considérable, de 12 mètres, avec une épaisseur de 0,4mm, et une largeur de 4 mm a été obtenu. La surface était lisse et la géométrie régulière.

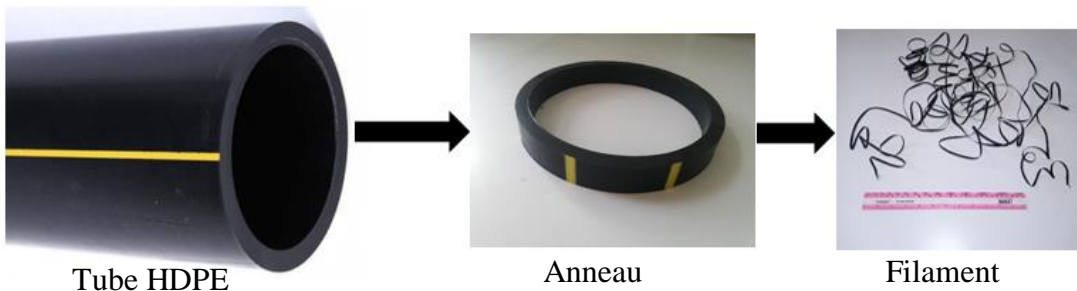


Figure III.1. Étape d'obtention de filament.

L'annexe A, présente en détail les différentes couches qui composent l'épaisseur de la paroi du tube, ainsi que les couches perdues lors de l'opération d'usinage.

Les tests sur des éprouvettes sous forme de filament ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction de type Zwicki 1120 (Ulm, Allemagne) au LR3MI ([Fig. III.2](#)).

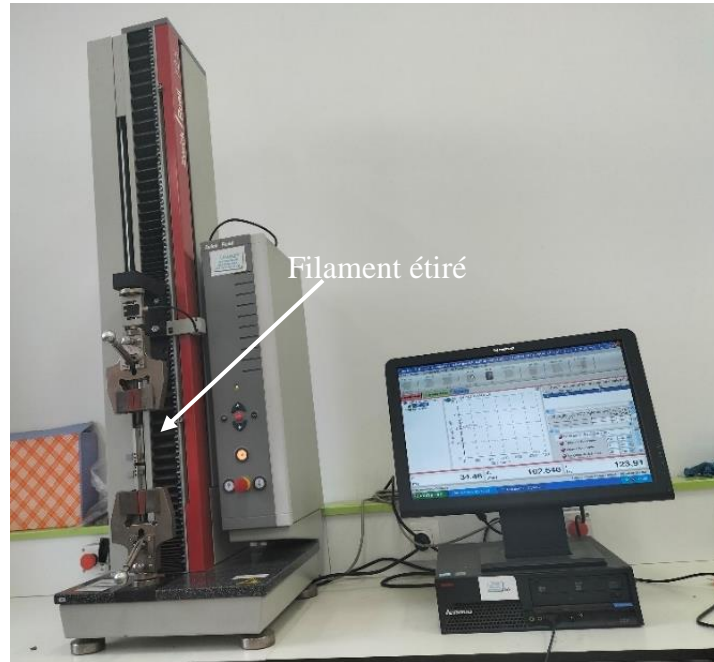


Figure III.2. Machine de traction Zwick.

Cette machine conçue particulièrement pour la caractérisation des polymères, équipée d'une cellule de charge de 5kN. Les données sont traitées en temps réel par le logiciel testXpert (TechnosidZwick, 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.

III.3.1.2. Protocole et condition de vieillissement

Il demeure complexe de conduire des études longitudinales sur la durabilité des matériaux dans des conditions naturelles, rares étant celles qui excèdent cinquante ans pour les tubes en HDPE. Ainsi, une évaluation réaliste du vieillissement exige le recours à des tests accélérés. Cependant, il est impératif de bien appréhender le concept d'accélération, en identifiant le paramètre à accélérer et la méthode d'accélération appropriée. La maîtrise du processus de vieillissement accéléré s'avère donc ardue. Après avoir sélectionné un indicateur adapté à un matériau spécifique dans des conditions environnementales particulières, il est nécessaire de trouver un moyen d'accélérer le vieillissement sans altérer son mécanisme intrinsèque. En laboratoire, les paramètres d'accélération sont généralement obtenus en augmentant la température de travail, les concentrations d'agents agressifs (pression d'oxygène, pH), ou en intensifiant les niveaux d'exposition usuels, notamment dans le contexte des tubes polymères utilisés à des fins domestiques le [Tableau III.3](#) présente les environnements de conditionnement

choisis dans ce travail. Pour l'essai de traction deux milieux acide ont été utilisés englobent (i) une solution d'acide sulfurique à 20% (H₂SO₄), (ii) une solution d'acide hydrochlorique à 20 % (HCl) (Fig.III.3).



Figure III.3.(a) Balance de précision, (b) éprouvette immergée dans les milieux de vieillissement.

À travers des périodes de vieillissement échelonnées sur 7, 28, 90 et 210 jours, les échantillons ont évolué au sein de conditions de laboratoire, maintenues à une pression atmosphérique standard et une température d'environ 25°C.

Tableau III.3. Caractéristiques des liquides de conditionnement.

Milieu	Formule chimique	Fabricant	Concentration	pH
Eau d'ionisée	H ₂ O	Sarl. AA Ain-Smara25140 (Algeria)	-	5.7
Acide Acétique	CH ₃ COOH	NAIDJA Co., Annaba (Algeria)	5%	4.0
Acide Hydrochlorique	HCl	CARLOERBA REAGENTS (France)	20%	0.5
Acide Sulfurique	H ₂ SO ₄	Lab. Honeywell (Allemagne)		0.1

II.3.2. Essai de Charpy

II.3.2.1. Préparation des éprouvettes d'essais

La compréhension des caractéristiques mécaniques issues des essais de traction peut être limitée, car des ruptures peuvent se produire en dessous de la limite d'élasticité. Un moyen fréquemment utilisé pour caractériser la fragilisation d'un matériau sous l'impact est l'essai de

résilience (Charpy) [3], largement adopté à l'échelle mondiale comme norme pour évaluer la fragilité des matériaux. Dans ce test, l'impact résulte de l'application d'une charge mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde), ce qui entraîne la rupture d'un échantillon en une fraction de seconde. Il permet d'évaluer, dans des conditions expérimentales spécifiques, la fragilité d'un matériau, où la fragilité est principalement liée à un faible allongement plutôt qu'à une faible énergie de rupture. Ce test mesure l'énergie totale nécessaire pour propager une fissure dans un échantillon normalisé lors d'un impact calibré [5].

Lorsque le matériau d'étude est vraiment soumis au choc en service, des essais ont été réalisées dans ce travail sur des éprouvettes non standard en forme d'arc conçues selon la norme ASTM E399 Fig.III.4 [16].

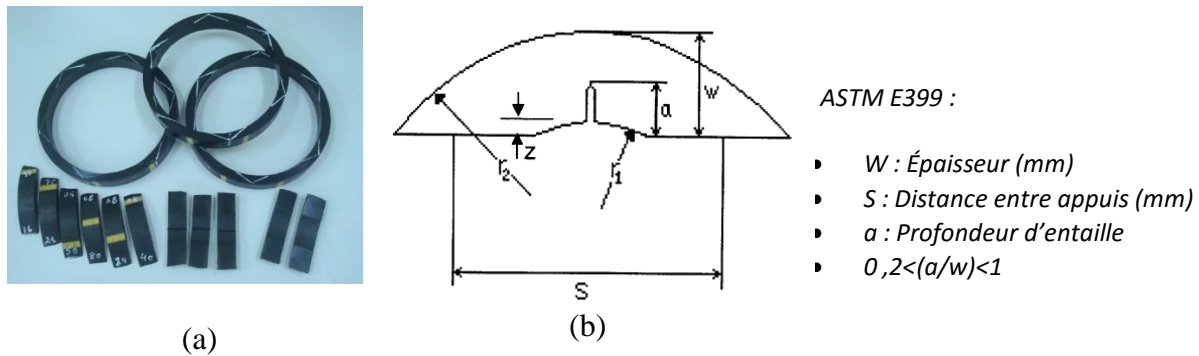


Figure III.4.(a)Spécimens d'arc découpés et fraisés à partir d'anneaux de tube ; (b) Proportions standard pour l'échantillon en forme d'arc [16].

Les éprouvettes en forme d'arc sont préparées directement à partir du tube afin d'incorporer toutes les variations morphologiques issues du processus de fabrication. La coupe est réalisée à l'aide d'un tour TOKADA 16D20 à une vitesse de coupe de 380 mm/min. tandis que l'entaille de 2 mm de profondeur est fraisée sur une fraiseuse M-HURON 55 à 486 mm/min. La largeur de l'arc est de 24 mm et l'encoche est affûtée avec une lame de rasoir en un seul passage.

II.3.2.2. Condition de vieillissement des échantillons en arc

Les milieux liquides vieillissants sont l'eau d'ionisée (DW), l'acide acétique (CH₃COOH, 5 %), l'acide chlorhydrique (HCl, 20 %) et l'acide sulfurique (H₂SO₄, 20%) comme indiqué dans le Tableau III.3. Les durées de vieillissement sont de 7, 14, 28 et 210 jours dans des conditions de laboratoire (pression atmosphérique et ~ 20°C). Chaque échantillon est soumis à une pesée effectuée à l'aide d'une balance électronique type OHAUS (max. 220 g ; ±10⁻³) puis conditionnés

dans des récipients en verre scellés dans une chambre contrôlée. Les essais sont réalisés sur un banc d'essai ZWICKI 5113 Charpy qui répond aux normes les plus connues (Fig.III.5). La machine est équipée d'un pendule de 25 joules, 05 échantillons ont été testés pour chaque composition et la valeur moyenne est rapportée. Tous les tests ont été effectués à température ambiante.

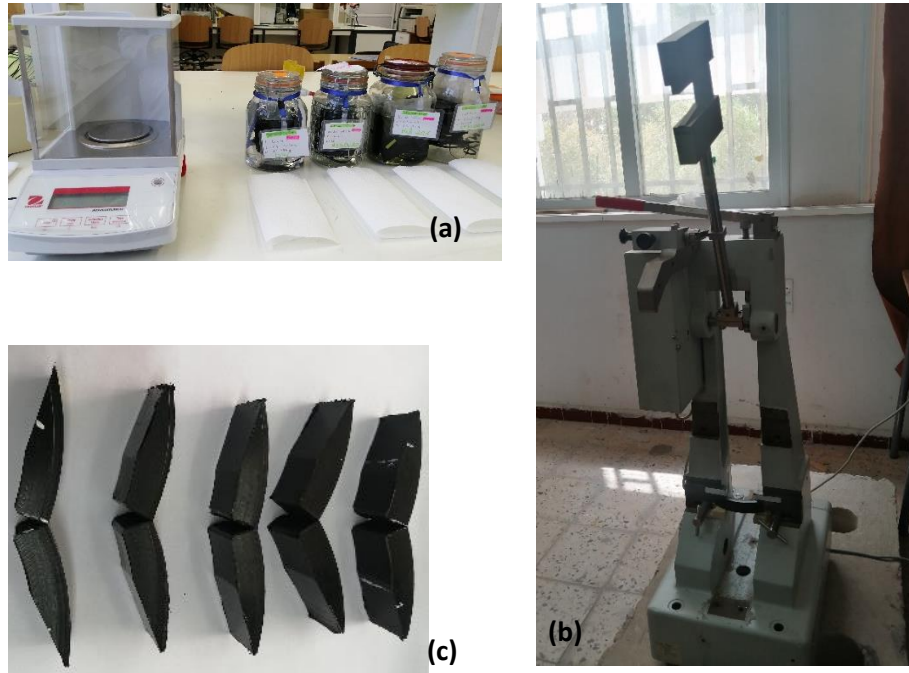


Figure III.5. (a) Récipients en verre pour le vieillissement chimique dans un environnement agressif, (b) instrument d'essai Zwick Charpy, (c) éprouvette après essais de choc.

L'énergie absorbée W , exprimée en joules, sert au calcul de la résilience, qui représente l'énergie en joules par mètre carré nécessaire pour induire la rupture de l'éprouvette. De plus, d'autres caractéristiques telles que la cristallinité (taux de rupture fragile) ou l'expansion latérale mesurée sur chaque éprouvette après l'essai peuvent être déterminées à partir de cette méthode. Les progrès réalisés dans les analyseurs transitoires ont permis de moderniser l'essai de résilience et de mesurer d'autres paramètres significatifs du comportement des matériaux à la température d'essai.

III.4. Caractérisation structurale

III.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique repose sur la détection des modes de vibrations spécifiques des liaisons chimiques pour analyser de manière qualitative et quantitative les fonctions chimiques présentes

dans le polymère [17]. Parmi les méthodes infrarouges, celle utilisant la transformée de Fourier est jugée la plus performante. Pour identifier les changements et les modifications de la structure chimique du polymère dégradé [1,2]. Deux modes principaux sont utilisés pour obtenir les spectres infrarouges : la transmission (où le faisceau traverse l'échantillon) et la réflexion totale atténuée (ATR) [2]. Pour notre étude, nous avons opté pour le mode ATR (voir Fig.III.6) afin d'identifier les groupements chimiques présents à la surface des échantillons, étant donné que cette technique permet une analyse qualitative [18].

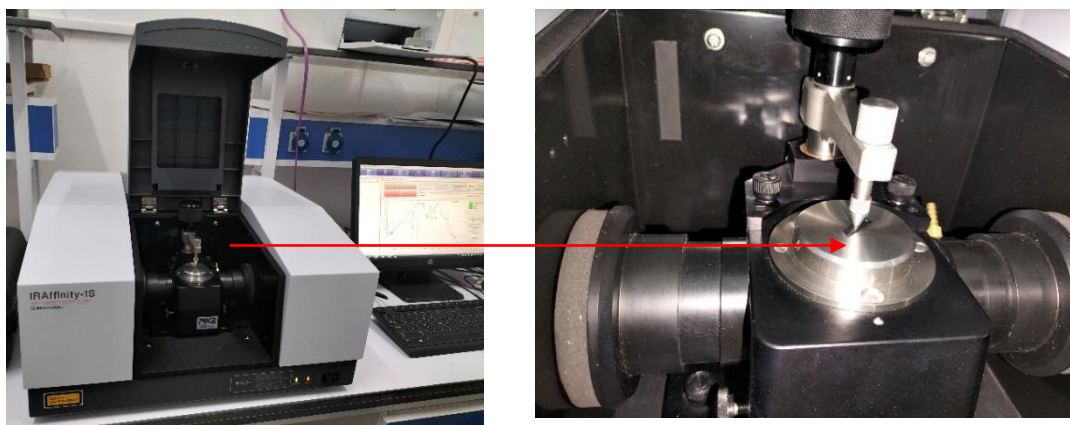


Figure III.6. Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier SHIMADZU de type IRAffinity-1S.

Les mesures spectrales ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre infrarouge SHIMADZU de modèle IRAffinity-1S. Tous les spectres ont été enregistrés en absorbance dans une plage de nombre d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} [17].

III.4.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Cette technique est utilisée pour identifier et quantifier les phénomènes endothermiques et exothermiques associés à un changement d'état physique ou à une réaction chimique [1,2]. Le fonctionnement du calorimètre implique la mesure du flux de chaleur nécessaire pour maintenir le matériau à la même température que l'échantillon de référence, en enregistrant un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments, on peut déterminer, dans le cas du PE par exemple, l'enthalpie de fusion qui reflète la quantité de phase cristalline présente dans l'échantillon [17,18].

Le temps d'induction à l'oxydation (OIT) et la température sont mesurés à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC) de type NETZSCH DSC 200PC (voir Fig.III.7). Cette

méthode d'essai standard simple permet de caractériser la stabilité à l'oxydation des huiles, graisses, carburants et polymères[5], ces informations sont essentielles car divers facteurs externes tels que la lumière, des substances chimiques ou biologiques, ainsi que le rayonnement et la température peuvent altérer significativement les propriétés physiques d'un matériau[5,6,8]. Dans cette méthode statique, l'échantillon est chauffé dans une atmosphère protectrice d'azote à un débit de 50 ml/min, à une température comprise entre 190 et 230 °C[5].



Figure III.7. Machine Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

III.4.2.1. Calcul de la cristallinité

Le calcul de la cristallinité des polymères, tels que le polyéthylène haute densité (HDPE), à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) type *Perkinelmer DSC 600*, est une méthode courante pour évaluer la quantité de matière cristalline présente dans un échantillon. La DSC mesure les changements de chaleur associés aux transitions thermiques, telles que la fusion et la cristallisation, ce qui permet de déterminer la fraction de matière cristalline dans le matériau. Les enthalpies ont été mesurées à l'aide du logiciel *Universal Analysis* [6,10,17]. Le calcul du taux de cristallinité a été effectué de la manière suivante [6,17] pour illustrer cette méthode, un exemple de thermogramme est présenté sur la [Fig.III.8](#).

$$x = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où : χ_c correspond au taux de cristallinité (%),

ΔH_f à l'enthalpie de fusion du polyéthylène (J/g),

ΔH_f^0 à l'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100% cristallin (J/g).

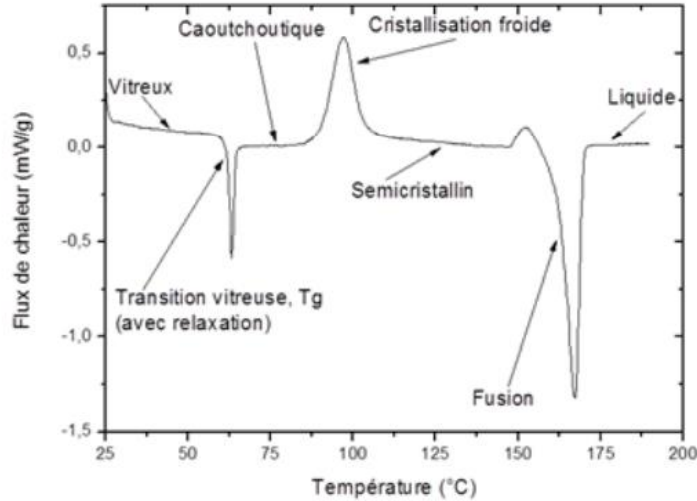


Figure III.8. Thermogramme DSC d'un échantillon de PLA. Les pics orientés vers le bas représentent des phénomènes endothermiques et vers le haut ceux exothermiques [18].

La proportion de cristallinité dans les tubes en HDPE peut varier selon le grade de HDPE utilisé, ainsi que les conditions de traitement et de refroidissement du matériau [10]. Le HDPE est généralement semi-cristallin, ce qui signifie qu'il possède une structure partiellement cristalline[9], la quantité de cristallinité est influencée par le processus de fabrication, les conditions de refroidissement et la composition chimique du matériau, en règle générale, la cristallinité des tubes en HDPE se situe entre 50 et 80 %, avec une moyenne d'environ 60 %, ce qui peut affecter les propriétés du matériau [10,17]. La taille du cristal L_c , peut être mesurée à partir de son point de fusion selon l'équation suivante [17] :

$$L_c = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f (T_m^0 - T_m)} \quad \text{(III.1)}$$

La stabilité thermodynamique d'un cristal lamellaire est déterminée par son épaisseur minimale (l_{min}) en fonction de l'énergie libre de surface où σ_e est l'énergie libre de surface basale lamellaire (pour PE : $\sigma_e = 9 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^2$ [17], h_f est la chaleur de fusion par unité de volume ($h_f = 293 \text{ J/cm}^3$), T_m^0 est la température de fusion à l'équilibre extrapolée (418 K telle qu'estimée pour des cristaux d'épaisseur infinie dans du PE de poids moléculaire infini [17]. La dimension des cristaux de HDPE peut influencer ses propriétés mécaniques et thermiques, y compris la résistance à la traction, la résistance à la flexion et la résistance à la chaleur [9,10,17]. Des cristaux plus grands peuvent renforcer la résistance mécanique et la stabilité thermique du matériau, tandis que des cristaux plus petits peuvent améliorer sa résistance aux chocs et sa

flexibilité, en général, cette taille se situe dans la plage de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres [17,18].

III.4.2.2. Mesure de l'OIT

La détermination de l'OIT vise à mesurer le temps nécessaire pour démarrer l'oxydation d'un matériau en présence d'oxygène pur dans des conditions isothermes [16-18]. Des échantillons pesant environ (13 ± 2) mg sont placés dans des capsules en aluminium, puis chauffés de manière isotherme sous azote à un taux de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à ce que la température atteigne une valeur constante. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire de contrôle/qualité du TUBOGAZ à Annaba, en Algérie, en utilisant un calorimètre à balayage différentiel NETZSCH DSC 200PC. Le temps d'oxydation, noté t_1 , est défini comme l'intervalle entre l'introduction de l'oxygène et le moment où la courbe présente une pente maximale, marquée par l'intersection du prolongement de la ligne de base avec celui de la tangente tracée sur le thermo gramme, correspondant à t_2 [9,10,18]. La réaction d'oxydation se déroule généralement en deux étapes, comme illustré sur la Fig.III.9:

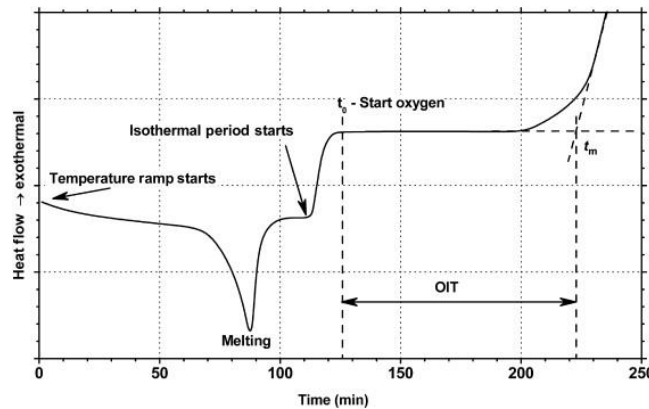


Figure III.9. Courbe expérimentale pour la détermination de l'OIT : processus en deux étapes [19].

Il y a deux phases distinctes dans le processus d'oxydation thermique du polymère :

- Une première phase appelée « période d'induction », durant laquelle les propriétés du polymère évoluent peu, avec des changements inférieurs au seuil de détection des appareils de mesure [9,14,18].
- Une seconde phase marquée par le début de l'oxydation, caractérisée par un « taux d'oxydation en régime permanent » [14,18]. Le temps d'oxydation thermique (OIT)

correspond au laps de temps nécessaire pour que toutes les fonctions stabilisantes (antioxydants : AO) soient épuisées [18].

III.6. Conclusion

En conclusion de ce chapitre dédié à la présentation des méthodes de caractérisation mécanique et physicochimique du polyéthylène haute densité (HDPE), nous avons exploré avec minutie les fondements qui sous-tendent l'analyse approfondie de ce matériau. En mettant en lumière les aspects mécaniques et physicochimiques du HDPE, nous avons jeté les bases nécessaires pour comprendre ses propriétés intrinsèques. Les méthodes de caractérisation mécanique nous ont permis de sonder la résistance, la flexibilité et la durabilité du HDPE, tandis que les analyses physicochimiques ont éclairé sa composition moléculaire, sa cristallinité et d'autres caractéristiques clés. Cette étape importante de la recherche nous positionne désormais de manière privilégiée pour interpréter les résultats obtenus à travers ces analyses.

Dans les chapitres à venir, nous aborderons en détail les résultats de ces caractérisations, approfondissant notre compréhension des nuances spécifiques du comportement du HDPE. En analysant ces données avec rigueur. Ainsi, Ce chapitre marque le début d'une exploration approfondie, fournissant ainsi une base solide pour aborder les résultats à venir.

Références bibliographiques

- [1] Timothy B., Plastic part failure caused by environmental stress cracking. Curbell Plastics, Inc. Buchanan June 2022.
- [2] Munier C., Gaillard-Devaux E., Tcharkhtchi A., and Verdu J., Durability of cross-linked polyethylene pipes under pressure, *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 19, pp. 4159–4163, 2002, <http://doi:10.1023/A:1020091920606>
- [3] Alimi L, Chaoui K. Compatibility study of high density polyethylene grade 80 gas pipe with synthetic polyglycol-based brake oil. *Journal of Elastomers & Plastics* 2024, Vol. 0(0) 1–29. <https://DOI:10.1177/00952443241238451>
- [4] Majid F. Elghorba M. HDPE pipes failure analysis and damage modeling Fatima, *Eng. Failure Analysis*, 2016, <https://doi:10.1016/j.engfailanal.2016.10.002>
- [5] Jeffery T., Park, K., Patel, H., Stivala, S., Plochocki, A. Extrusion Process for Polyethylene Pipe: Dependence of Morphology on the Process Parameters. *1987 Advances in Polymer Technology*, 7(2), 201-207. vol. 1, no. 2, pp. 70–71, 1987. <https://doi.org/10.1002/adv.1987.060070209>
- [6] T. Palgrave, Nie M., Wang Q. , Bai S., The Effect of Cooling Mode on Slow Crack Growth

- Resistance of Polyethylene Pipe, J.Macro.Sc., Part B: Physics, 2010, 49:4, p.640–651, <http://dx.doi.org/10.1080/00222341003595782>
- [7] Bonds R. (2000). Ductile Iron Pipe Versus HDPE Pipe. Ductile Iron Pipe Research Association, Birmingham, Alabama.
- [8] Khalid, H.U. Ismail, M.C.; Nosbi, N. Permeation Damage of Polymer Liner in Oil and Gas Pipelines: A Review. *Polymers* 2020, 12, 2307. <https://doi.org/10.3390/polym12102307>
- [9] Tubes PEHD pour les réseaux de distribution de Gaz Naturel.pdf.
- [10] Fadda H., Mounia K., Hamlaoui N., Chaoui K., Détermination des déformations résiduelles dans les tubes HDPE-100 par la méthode d'enlèvement de couches, *Commun. Sci. Technol.* N° 14, no. January 2014.
- [11] Mammeri S, Bouacha K, Chaoui K, Ghabeche W, Berkas K. Filament manufacturing via external grooving of an HDPE pipe wall: RSM optimization and mechanical tests validation. *Res. Eng. Struct. Mat.* 2024 93-2817 <http://dx.doi.org/10.17515/resm2024.150me0714rs>
- [12] Kaddeche M., Chaoui K., Yallese M. A., Cutting parameters effects on the machining of two high density polyethylene pipes resins: Cutting parameters effects on HDPE machining, *Mech. Ind.*, vol. 13, no. 5, pp. 307–316, 2012, <https://doi:10.1051/meca/201202>
- [13] D. François, *Lois de comportement des métaux- Élastoplasticité*. Paris : Technique de l'ingénieur M4152, 2005.
- [14] Degallaix B., Ilschner S., *Caractérisation expérimentale des matériaux*, in Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007.
- [15] Mammeri S., Chaoui K., Bouacha K., Manufacturing of testing specimens from tough HDPE-100 pipe: Turning parameters optimization, *Res. Eng. Struct. Mater online.* 1–24, 2023, <https://doi:10.17515/resm2023.38ma0714rs>
- [16] Niglia J, Cisilino A, Seltzer R, Frontini P. Determination of impact fracture toughness of polyethylene using arc-shaped specimens. *Engineering Fracture Mechanics*, 2002; 69(12):1391-1399. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(02\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(02)00008-5)
- [17] J. Tireau. (2011), Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans thèse de doctorat. Arts et Métiers ParisTech. France. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00562683>
- [18] Mohamedou I., (2013). Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères. Thèse de doctorat Univ. Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France. <https://theses.hal.science/tel-01544592>

CHAPITRE IV :
**EFFET DU VIEILLISSEMENT EN
MILIEUX ACIDES SUR LE
COMPORTEMENT MECANIQUE (σ - ϵ) DE
FILAMENTS EN HDPE**

IV.1. Introduction

De nos jours, les tubes en matières plastiques sont devenus à la fois des solutions technologiques et économiques par rapport aux aciers et autres métaux pour un grand nombre d'applications courantes et collectives. Bien évidemment, l'un des avantages majeurs reste la durée de vie offerte par les polymères lorsqu'ils ont été correctement formulés à la conception en termes de résines, antioxydants, plastifiants, stabilisateurs thermiques et UV, retardateur de flammes, pigments et modificateurs d'impact. Ces adjuvants avec d'autres auxiliaires, quand ils sont bien sélectionnés, participent directement à l'établissement de la meilleure adéquation entre le plastique et l'application prévue dans le but d'enrayer les inconvénients possibles et contribuer à la durabilité des composants ou des structures [1-2].

Le premier but de ce Chapitre est de donner un aperçu sur l'obtention des courbes du comportement (σ - ϵ) locales dans la paroi d'un tube en HDPE. Ensuite, il s'agit d'identifier les distributions des propriétés suite aux vieillissements accélérés sous l'effet d'acides forts. En conséquence, l'étude doit nécessairement traiter deux aspects : (i) le phénomène de sorption des acides par le HDPE, et (ii) l'influence de ce phénomène sur l'évolution des propriétés mécaniques sur la base des filaments supposés conserver l'histoire thermomécanique du tube implantée depuis la phase d'extrusion.

IV.2. Méthodes expérimentales

Les méthodes des différents essais ont été présentées dans le Chapitre III. Dans cette partie, les courbes (σ - ϵ) sont identifiées par rapport à la position dans la paroi du tube ou par le rapport en % de l'épaisseur ciblée à l'épaisseur totale (t/t_0). Cette approche avec des filaments a été présentée la première fois dans les travaux de *Kiass et al.* (2006) [16,17]. *Mammeri et al.* [18] ont discutée dans une publication récente, la version améliorée de la méthode avec une mise à jour par rapport aux opérations d'usinage et d'identification des éprouvettes. Comme il a été expliqué auparavant, un lot de 74 éprouvettes, identiques et représentatives de l'épaisseur du tube, ont été soumises à des tests de traction avant et après vieillissement.

Comme les tubes en HDPE sont fabriqués par un processus d'extrusion suivi d'un refroidissement forcé, ceci entraîne dès l'origine des temps, des variances significatives dans l'état des contraintes internes (résiduelles) et dans la morphologie de la structure (Fig.IV.1)

comme discuté dans la littérature [19-22]. Ce processus de fabrication est déjà connu pour influencer la cristallisation et l'orientation des macromolécules, conduisant ainsi à la formation d'une structure trans cristalline due au contact entre la matière en solidification et la filière [23,24].

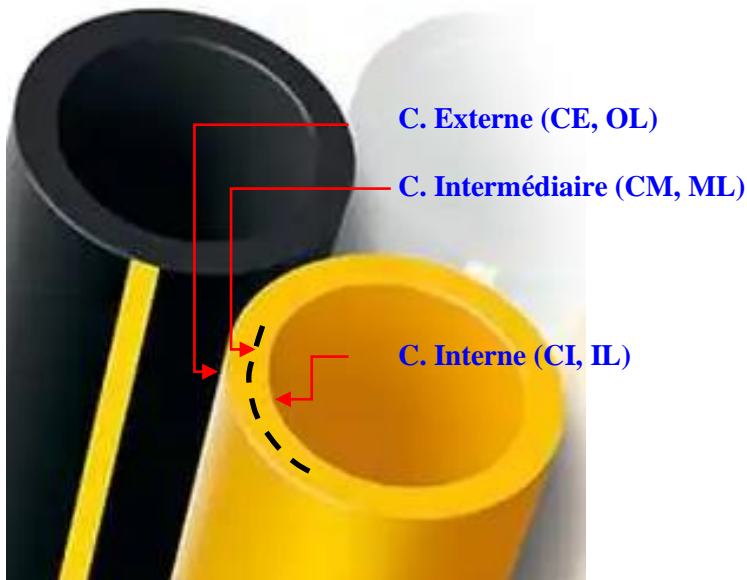


Figure IV.1. Identification des couches (externe, intermédiaire et interne pour l'étude de variabilité des propriétés à travers la paroi du tube.

La Fig.VI.2 montre une série type de vues d'un filament issu du tube HDPE et soumis à la traction monotone à une vitesse de 50mm/min et à température ambiante. Différentes situations sont décrites relatives au comportement en déformation du filament stressé. Il s'agit de la partie du domaine élastique, l'apparition de la striction, la propagation de la striction et enfin la rupture



Figure IV.2. Série de vues de illustrant l'étirement d'une éprouvette filament.

finale du filament. Chaque situation peut être décrite par des points caractéristiques avec des paramètres mécaniques déterminés de la courbe (σ - ϵ) pour une condition donnée, exemple cas non-vieilli (Fig.IV.3). Les autres cas sont récapitulés dans le [Tableau IV.1](#).

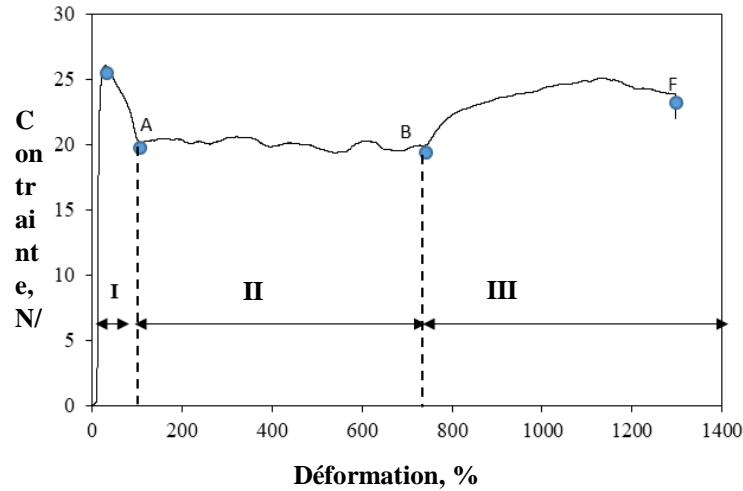


Figure IV.3.Exemple de courbe (σ - ϵ) d'un filament HDPE avec quelques points caractéristiques.

Le [Tableau IV.1](#) récapitule les différents cas étudiés dans ce Chapitre relatifs au vieillissement chimique des filaments HDPE dans les milieux H_2SO_4 et HCl pour les 4 durées 7, 28, 90 et 210 jours. Ces durées ont été choisies pour couvrir les courts et long termes de vieillissement et compléter les data d'études précédentes relatives aux effets des acides sur d'autres propriétés et avec différentes géométries [25-27].

Tableau IV.1.Récapitulatif des différents cas étudiés.

Cas des filaments	Durée vieilli. (Jours)	Nombre Total de Couches	Position Nombre de couches/Position			Nombre Eprouvette
			CE	CM	CI	
As-Received	0	21	7	6	7	74
H_2SO_4	7	10	3	4	3	40
	28	10	3	4	3	40
	90	11	4	3	4	44
	210	11	4	3	4	44
HCl	7	4	1	2	1	16
	28	4	1	2	1	16
	90	11	4	3	4	44
	210	11	4	3	4	44

IV.4. Résultats et discussion:

IV.4.1 Caractérisation en traction des filaments HDPE

La Fig.IV.1 illustre une courbe contrainte-déformation typique délivrée par le rapport du logiciel TestXpert© pour une couche composée dans ce cas de trois éprouvettes (même circonférence). Trois zones distinctes caractérisent le comportement : (I) une région élastique linéaire, (II) une région d'étirage à froid étalée entre les points A et B avec plus de 500 % de déformation, et (III) une zone de durcissement plastique et d'orientation de la structure menant à la rupture ultime.

La Fig.IV.4 illustre l'ensemble de courbes contrainte-déformation pour un filament complet (de la couche la plus externe à la couche la plus interne) en utilisant le nombre possible (réalisable) d'éprouvettes de 120mm de longueur et 40mm de longueur utile. Grâce à TestXpert, cet ensemble a été trié en 3 lots identifiés par trois couleurs distinctes (rouge, bleu et vert), correspondants respectivement à la (couche externe, médiane et interne) du tube en suivant une progression de l'extérieur vers l'intérieur. Les 3 zones caractéristiques sont identifiées : la zone I couvre moins de 25% de déformation, la zone II s'étend sur environ ~600% de déformation, et la zone III de sur-étirage plastique, s'étend sur environ 250% de déformation. La zone III se caractérise par une orientation maximale du matériau et se termine par une déchirure (Phénomène de « ultimate yielding » ou écoulement sans contraintes). Selon la littérature [4,28], la zone III du comportement mécanique du matériau est caractérisée par deux phases distinctes. Initialement, elle englobe une étape finale de l'étirage à froid, marquée par une contrainte relativement constante. Ensuite, elle évolue vers une phase comprenant un durcissement plastique et une augmentation significative de l'orientation des chaînes polymères. Cette évolution dans la zone III, telle que documentée dans la littérature, révèle des mécanismes clés qui influent sur les propriétés du matériau sous sollicitations de traction.

Ces résultats montrent clairement que les couches internes du matériau présentent une résistance nettement supérieure par rapport aux couches externes. Cette observation découle des c

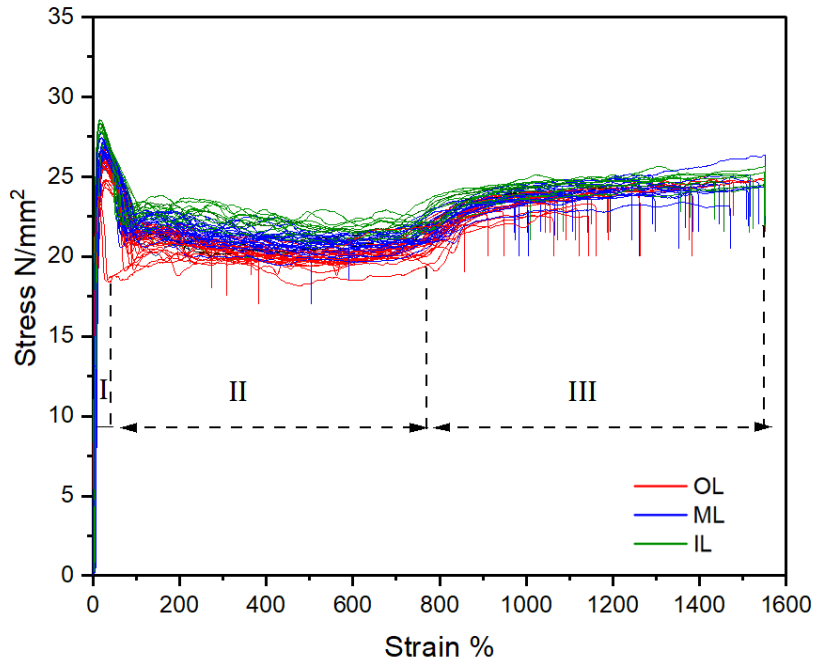


Figure IV.4. Ensemble de courbes contrainte-déformation pour un filament complet (de la couche la plus externe à la couche la plus interne) ; Cas : As-received (non-vieilli).

investigations approfondies sur les facteurs influençant l'hétérogénéité du HDPE. Les variations constatées sont attribuées au processus d'extrusion des tubes à cause du refroidissement rapide induit par des jets d'eau intenses lors de sa solidification. Cependant, ce processus ne permet pas une relaxation uniforme des contraintes du matériau. En d'autres termes, les couches internes restent relativement chaudes et subissent un refroidissement plus lent par convection naturelle par rapport aux couches externes. Ces conditions favorisent l'intégration de contraintes résiduelles internes ainsi que des variations morphologiques au sein de la structure du tube, tant au niveau des parties cristallines qu'amorphes, ce qui confirme les conclusions tirées dans les études précédentes [19, 20,23,24]. Aussi, il a été observé que l'allongement de l'échantillon suit le comportement de déformation typique du HDPE pour des éprouvettes standards [17,25]. La charge augmente avec l'augmentation du déplacement jusqu'à la limite d'élasticité (σ_y), puis la charge chute (point A sur Fig.IV.4) et l'échantillon d'essai subit une déformation ductile à une valeur de charge relativement constante (σ_{CD}) jusqu'au déclenchement du durcissement.

L'exploitation quantitative des courbes σ - ε permet d'identifier diverses propriétés mécaniques liées à la résistance, à l'élasticité et à la ductilité des matériaux. Pour cette étude, trois emplacements distincts dans la paroi du tube ont été sélectionnés avec des échantillons prélevés dans des couches correspondantes, afin d'examiner les disparités (Fig.IV.2). Les données présentées dans le **Tableau IV.2** représentent les moyennes de plusieurs essais pour chaque couche (OL : Couche externe, avec une épaisseur de 4 mm vers l'extérieur ; ML : Couche médiane, avec une épaisseur de 3 mm au centre ; IL : Couche interne, comprenant les 4 mm restants vers l'intérieur).

Tableau IV.2. Propriétés mécaniques du tube HDPE à travers la paroi (cas A-R).

Propriété mécanique	OL (CE)	ML (CM)	IL (CI)
E (MPa)	584.4±50.69	601±22.23	907±51.00
σ_y (MPa)	24.87±0.32	26.36±0.32	28.2±0.4
ε_y (%)	27.075±1.74	26.62±0.83	16.25±0.5
σ_{CD} (MPa)	19.906±0.45	20.61±0.35	20.70±1.38
$\Delta\varepsilon_{CD}$ (%)	348.5 ±35.7	486.30 ±146.9	542.86 ±67.53
σ_f (MPa)	20.925±0.85	22.533 ±1.85	23.80 ±0.75
ε_f (%)	641.08±374	919.7±311.61	1333.3±152

L'analyse de ces résultats à travers la paroi du tube, de l'enveloppe la plus externe à l'enveloppe la plus interne, révèle des tendances caractérisées par une augmentation de E, σ_y , σ_{CD} , $\Delta\varepsilon_{CD}$, ε_f et σ_f , tandis que ε_y montre une nette diminution. L'explicitation de ces caractéristiques usuelles est donnée la littérature pour les PE-80 et PE-100 pour d'autres conditions d'essai [4, 16, 25,27]. Les données issues de l'analyse des propriétés révèlent une variation significative de ces caractéristiques en fonction de la position à dans la paroi du tube. Ces variations seront discutées avec les données du vieillissement qui seront traitées dans les sections suivantes.

Les recherches menées par *Jurgen et al.* [29] ont mis en évidence l'influence notable de la vitesse de refroidissement sur le degré de cristallinité du HDPE. Cette relation est liée à la cinétique de cristallisation, où le degré de cristallinité diminue généralement à mesure que la vitesse de refroidissement augmente. Lorsque le refroidissement s'effectue de manière extrêmement rapide, la formation complète de la structure cristalline est entravée. Dans ces conditions de refroidissement ultrarapide, il est même possible qu'un polymère habituellement

semi-cristallin atteint un état complètement amorphe. En contraste, à l'intérieur du matériau, où le processus de refroidissement s'étale sur une période prolongée, une cristallisation plus exhaustive est susceptible de se produire. Il est à noter que dans le cas spécifique d'une géométrie en forme de cylindre, un gradient de température joue un rôle prépondérant en régulant le comportement du système thermodynamique transitoire pendant le processus de refroidissement, ce qui le distingue notablement d'autres configurations. Forts de ces données, nous pouvons formuler les équations polynomiales suivantes (Eq. IV.1 et Eq. IV.2) pour décrire la variation du module d'élasticité et de la contrainte d'écoulement à travers la paroi du tube.

Autre étude menée par *Tersélius et al.* [30] a révélé la morphologie sphérolitique différente dans les tuyaux en PE thermiquement oxydés : la couche externe présentait une structure non sphérolitique de cristallinité et de point de fusion très bas, tandis qu'une couche sphérolitique à grande échelle avec une cristallinité et un point de fusion élevés était présentée dans la couche interne. De plus, L'influence des champs de contrainte et de température lors du processus d'extrusion du PE sur la formation et l'évolution de sa structure hiérarchique a fait l'objet d'une étude approfondie menée par *Nai et al.* [31]. Les résultats expérimentaux ont révélé que la contrainte axiale induite par la machine de traction engendrait une orientation des chaînes moléculaires dans la direction axiale, prédisposant ainsi le tuyau en PE à des fissures dans cette direction. Par ailleurs, les disparités de vitesses de refroidissement à travers la paroi du tuyau ont créé un gradient de température incitant les lamelles à s'orienter radialement, formant une densité moléculaire plus faible dans la paroi interne. En conséquence, lors de l'extrusion du tuyau en PE, on peut anticiper que l'état de contrainte dévie de la direction axiale du tuyau extrudé, et un refroidissement rapide de sa paroi interne contribuerait à améliorer les performances globales du tuyau en PE.

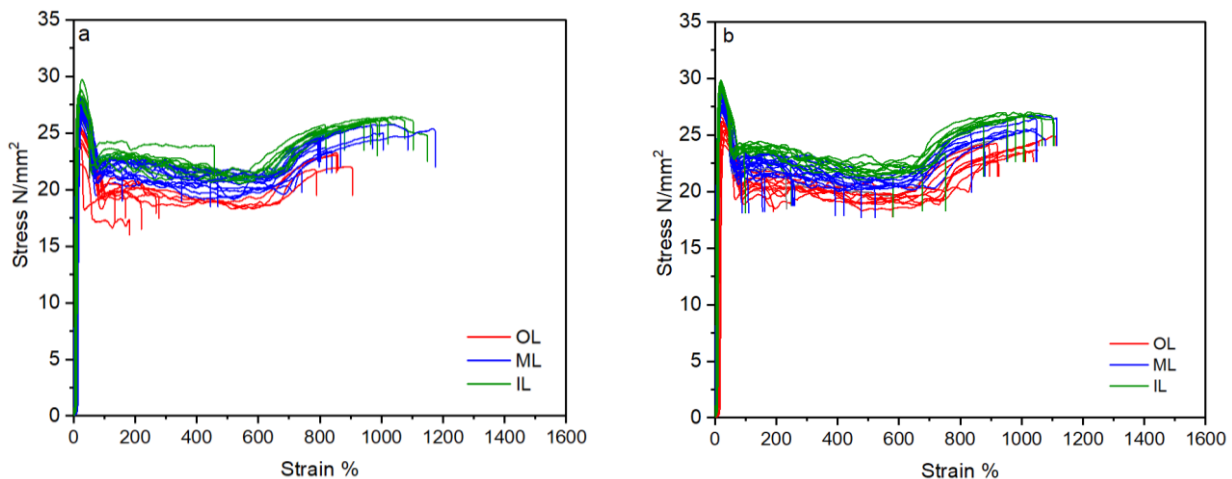
IV.4.2. Effet de milieux acides sur les propriétés mécaniques du HDPE

Cette étude se concentre particulièrement sur deux types d'acides forts comme références : (i) ceux à base de soufre et (ii) ceux à base de chlore. Le choix de ces deux acides découle de l'observation que leurs effets n'avaient pas été étudiés selon la méthode spécifique détaillée dans cette recherche. Ces acides ou leurs dérivés peuvent provenir du sous-sol au contact de matières (organiques ou non) pouvant contenir l'élément Soufre (S) ou l'élément Chlore (Cl). Du côté du fluide transporté, le cas de l'eau potable chlorée (ou javellisée) et ses impacts sur les tubes en

HDPE a été étudié dans la littérature [31]. Les acides, par leur nature corrosive, ont la capacité d'altérer significativement les caractéristiques mécaniques des tubes en HDPE. Ces altérations comprennent des modifications dans la résistance à la traction, la flexibilité et surtout la ténacité du matériau. En conséquence, ces tubes peuvent subir un affaiblissement structurel, compromettant ainsi leur performance et leur fiabilité au fil du temps.

IV.4.2.1 Effet de l'acide sulfurique sur les propriétés mécaniques du HDPE

Pour les échantillons vieillis chimiquement en H_2SO_4 , les résultats de contrainte-déformation en fonction du temps d'immersion sont représentés sur la Fig.IV.5. Un contraste important est dévoilé entre les échantillons A-R et ceux vieillis dans H_2SO_4 . Il est à noter que la divergence de traction s'élargit au contact des ions H^+ issus de l'acide sulfurique à mesure que le temps d'exposition s'allonge. Les propriétés mécaniques clés (E , σ_y , ϵ_y , σ_{CD} , $\Delta\epsilon_{CD}$, σ_f , ϵ_f) sont présentées successivement dans les Figs.IV.5-12. La Fig.IV.6 présente la variation du module d'élasticité (E) à travers la paroi du tuyau en fonction du temps d'exposition. Les résultats de cette courbe sont divisés en deux parties distinctes : la première partie (I) représente les couches externes du tuyau, où le module (E) augmente de manière monotone et significative en fonction du temps d'exposition à l'acide sulfurique (à 7, 28, 90 et 210 jours), une augmentation de 35 % est observée pour une durée de vieillissement égale à 210 jours, et le cas As-Received (non vieilli) demeure toujours inférieur au cas vieilli. En revanche, la deuxième partie (II), qui représente les couches internes du tuyau, présente des résultats opposés à ceux des couches externes. On observe



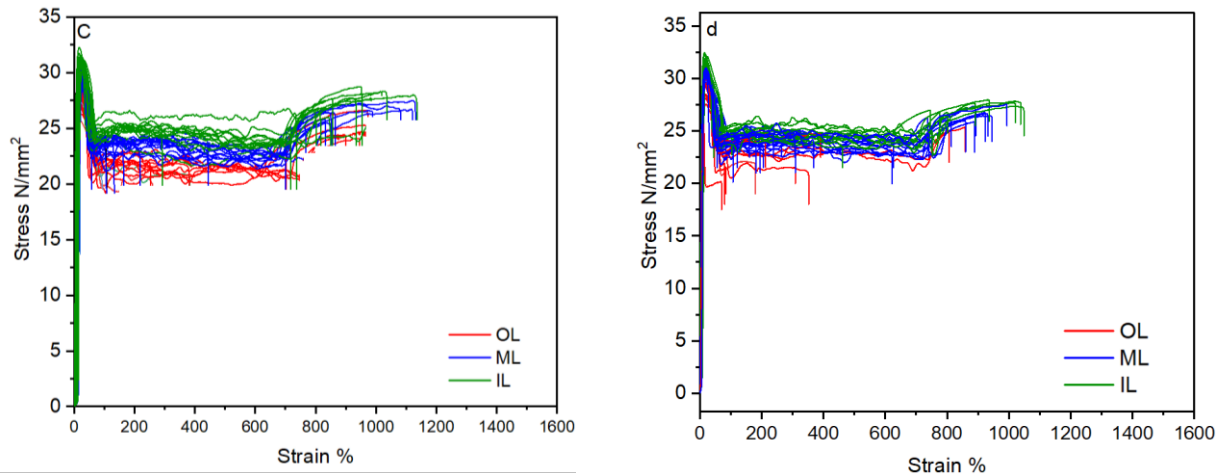


Figure IV.5. Effet de H₂SO₄ sur courbes contrainte-déformation de la résine HDPE : (a) 7 jours, (b) 28 jours, (c) 90 jours, (d) 210 jours.

une diminution du % du module E après 210 jours, et le cas non vieilli reste supérieur au cas vieilli. Cette observation suggère des comportements distincts dans les propriétés élastiques en fonction de la profondeur (direction radiale) à travers la paroi du tuyau.

Dans la [Fig.IV.7](#), une augmentation de la contrainte (σ_y) est observée après une exposition de 210 jours, avec un accroissement de 11 %, s'étendant de la couche externe à la couche interne. Cependant, aucune variation n'est discernable à court terme, soit après 7 et 28 jours d'exposition. Il est pertinent de souligner que cette augmentation de (σ_y) est accompagnée d'une diminution significative de la déformation (ϵ_y), comme démontré dans la [Fig.IV.8](#).

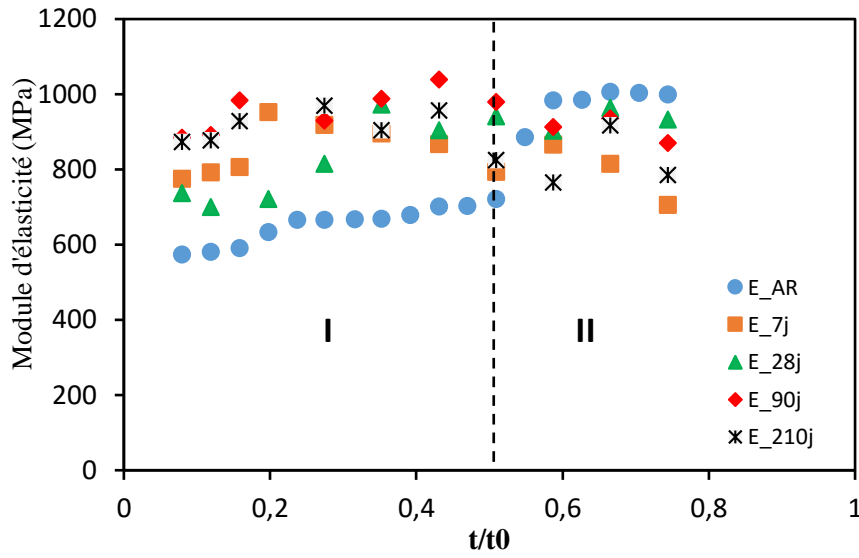


Figure IV.6. Effet de H_2SO_4 sur le module d'élasticité (E) en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

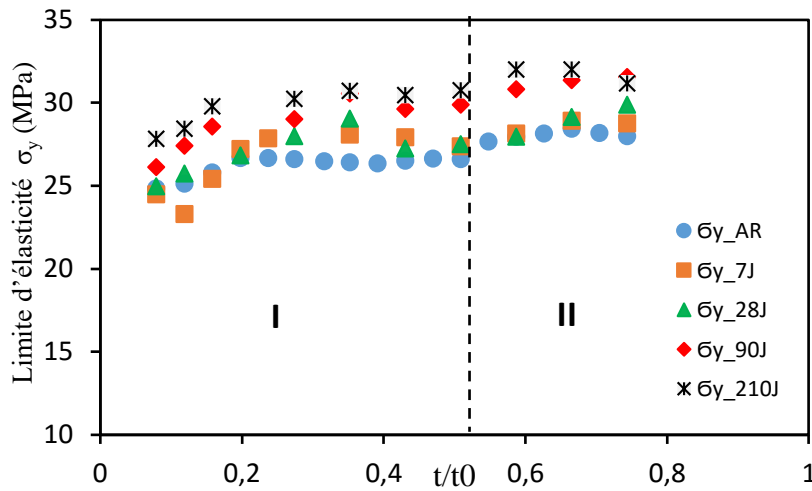


Figure IV.7. Effet de H_2SO_4 sur la limite d'élasticité en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

Bien que cette propriété soit plus réactive au vieillissement à court terme, elle diminue à travers l'épaisseur de la paroi d'environ 16 % au cours des quatre premières semaines, et de 30 % après 90 et 210 jours de vieillissement.

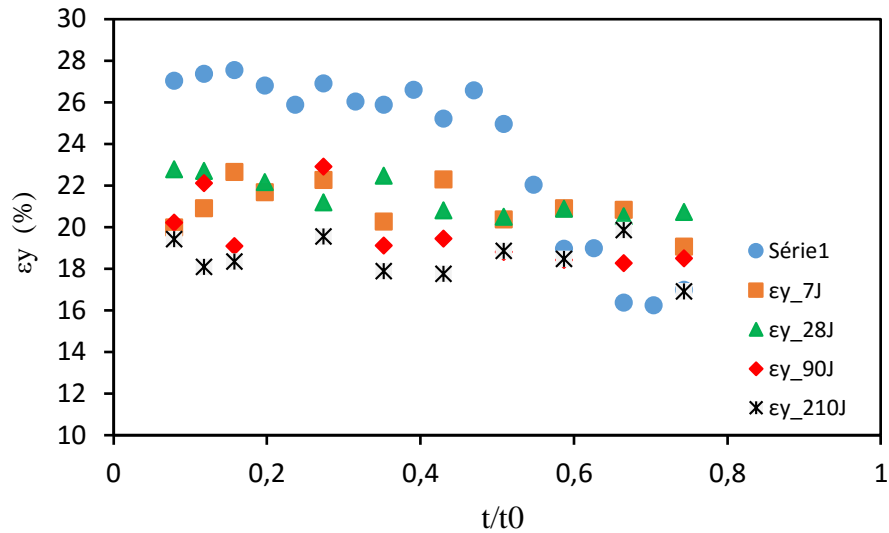


Figure IV.8. Effet de H_2SO_4 sur la déformation en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

La Fig.IV.9 révèle des observations analogues concernant la contrainte nominale d'étirage à froid (CD : Cold Drawing), indiquant une augmentation à travers la paroi du tuyau de l'extérieur vers l'intérieur pour les états As-Received et vieilli. Il est à noter que l'effet du temps d'exposition à l'acide sulfurique sur cette propriété à court-terme (7 et 28 jours) n'est pas significatif. En

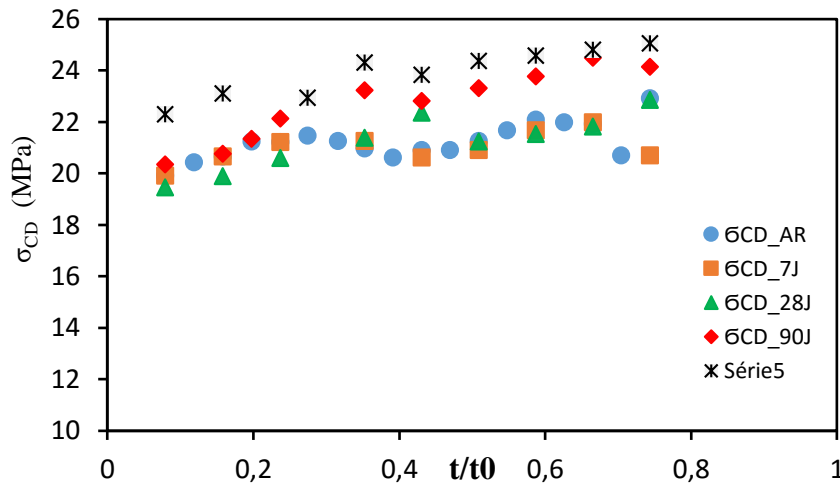


Figure IV.9. Effet de H_2SO_4 sur les valeurs nominales de la contrainte en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

revanche, sur le long terme, après 210 jours d'exposition, des variations substantielles sont observées, avec une augmentation de 15% dans la couche externe et de 20% dans la couche

interne. Ces résultats suggèrent une évolution significative des propriétés de la paroi du tuyau en réponse à des conditions d'exposition prolongées, mettant en évidence l'influence du temps sur la contrainte nominale d'étirage à froid.

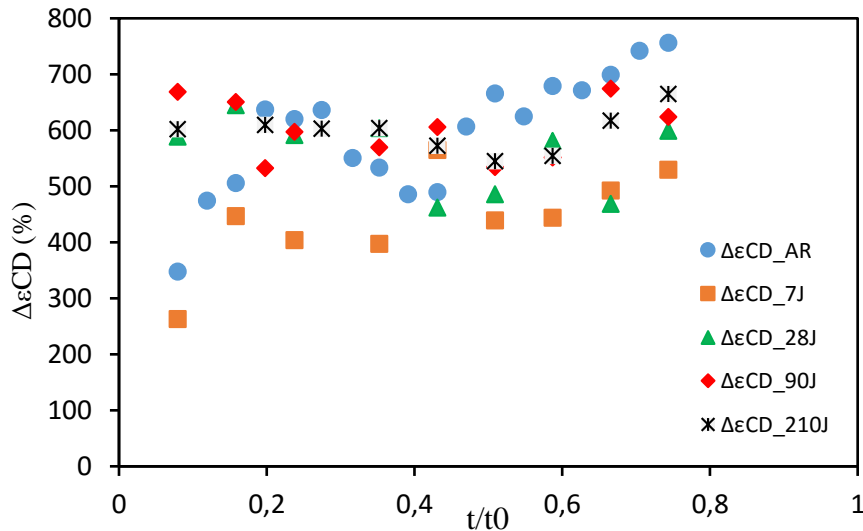


Figure IV.10. Effet de H₂SO₄ sur l'étendue du palier d'étirage à froid ($\Delta\epsilon_{CD}$) en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

La déformation à la rupture (ϵ_f) ainsi que l'amplitude du palier d'étirage à froid ($\Delta\epsilon_{CD}$) émergent comme des paramètres prééminents pour évaluer la ductilité résiduelle en corrélation avec la durée de vieillissement. Comme mis en évidence dans la Fig.IV.10, l'évolution de l'amplitude du ($\Delta\epsilon_{CD}$) présente une tendance opposée à celle observée pour la résistance à la traction et le module à travers l'épaisseur de la paroi, sur les quatre plages de durée d'exposition considérées. La position médiane de l'épaisseur du tube (t/t_0 : ~0.45 à 0.50) représenté un changement apparent pour les cas A-R, 90j et 210j. De manière analogue, les valeurs de (ϵ_f) diminuent également (Fig.IV.11). Toutefois, il convient de noter que la variation est relativement faible, avec un changement d'environ 15% pour $\Delta\epsilon_{CD}$ et 16% pour ϵ_f , respectivement, pour les trois couches considérées dans les quatre premières semaines. Après une durée de 210 jours, une diminution significative de ϵ_f (71%) pour les couches externes et de 67% pour les couches internes. Ce qui indique que la ductilité a diminué. Enfin, la contrainte nominale à la rupture en fonction de l'épaisseur adimensionnelle est illustrée dans la Fig.IV.12.

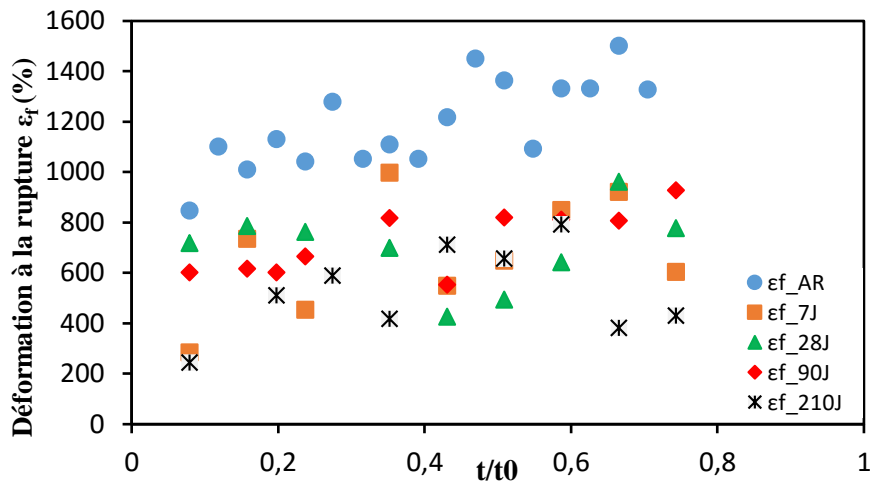


Figure IV.11. Effet de H_2SO_4 sur la déformation à la rupture (ϵ_f) en fonction t/t_0 et du temps de vieillissement.

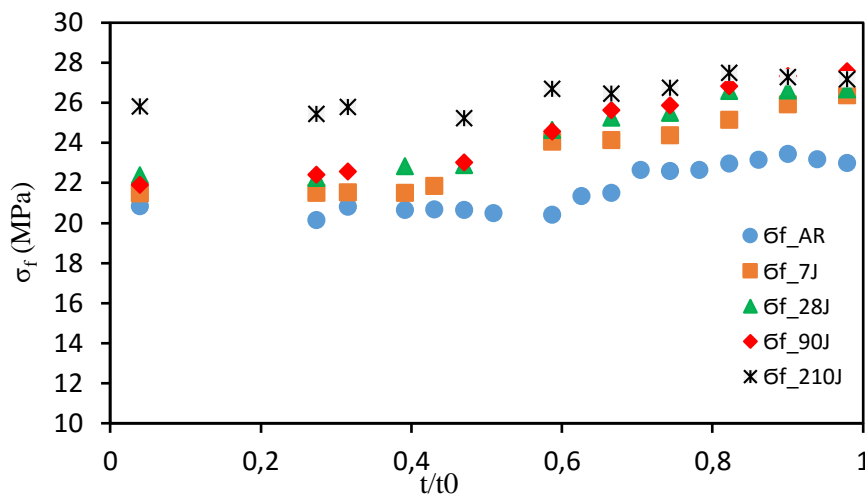


Figure IV.12. Effet de H_2SO_4 sur la contrainte nominale à la rupture (σ_f) en fonction t/t_0 et du temps de vieillissement.

Bien que les courbes (σ_f) en fonction (t/t_0) soient distinctes les unes des autres et qu'elles soient situées bien au-dessus des résultats du cas non-vieilli, les écarts entre ces valeurs nominales restent très différents (entre 20 et 28MPa). Mais, il est aussi remarqué qu'il y a une certaine évolution en allant de l'extérieur vers l'intérieur du tube. L'effet du temps d'immersion est très apparent, indiquant une augmentation de la contrainte à mesure que le vieillissement est plus long et en respectant l'ordre des durées.

IV.4.2.2 Effet de l'acide Chlorhydrique sur les propriétés mécanique du HDPE

Dans cette partie, les résultats des propriétés mécaniques du HDPE vieilli dans 20% HCl sont présentés et discutés sous la même optique que précédemment avec changement des ions sulfates vers les ions chlorures. Les couleurs indiquent toujours dans le même ordre les couches internes (Verte), les couches intermédiaires (Bleue) et les couches externes (Rouge). Les conséquences de cette exposition prolongée au milieu HCl incluent la formation de fissures et des changements (détériorations) dans la structure moléculaire du HDPE. Les graphes de contrainte-déformation en fonction du temps pour les échantillons soumis à un vieillissement chimique avec HCl sont illustrées dans la Fig.IV.13 (a, b, c et d). Bien que l'allure soit similaire

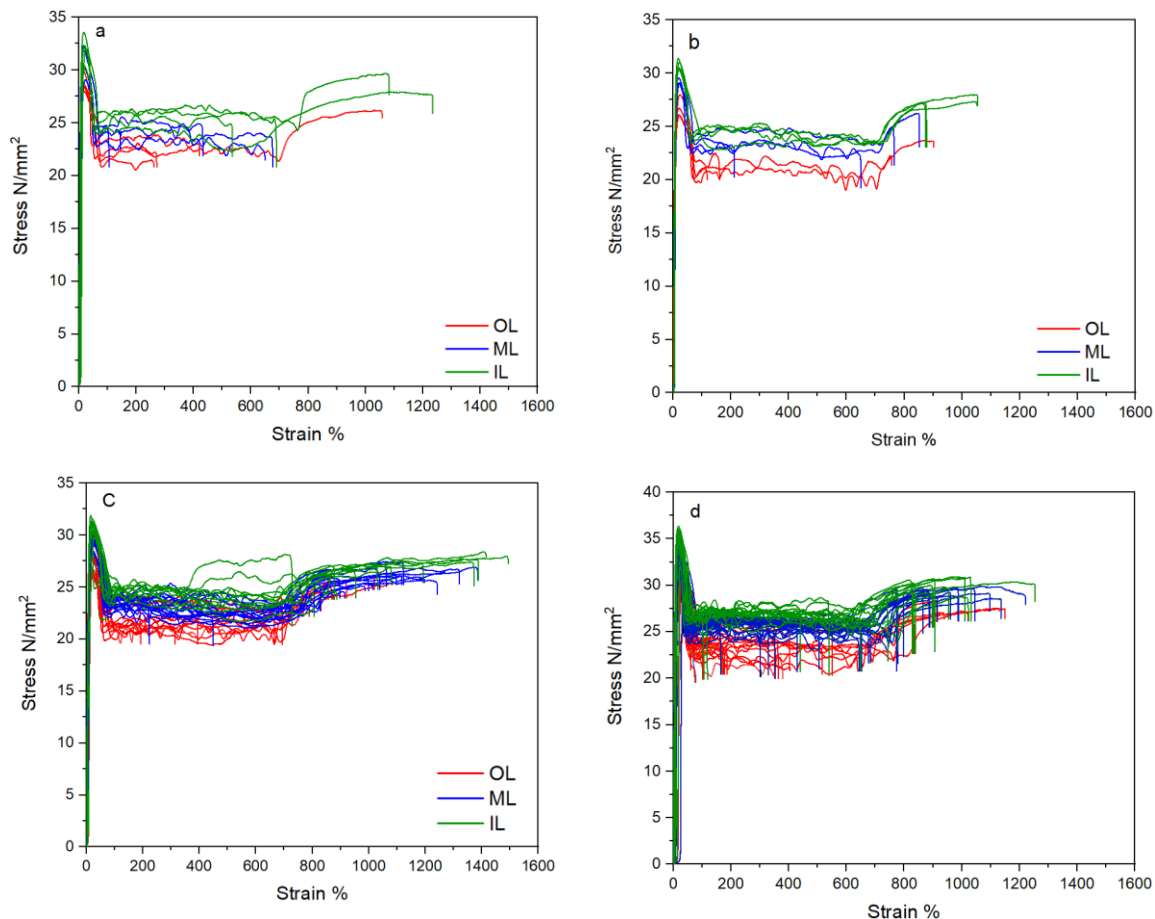


Figure IV.13. Courbes de contrainte et de déformation de la résine HDPE au contact avec HCl, 20% (a) 7 jours, (b) 28 jours, (c) 90 jours, (d) 210 jours.

à celles de l'acide sulfurique avec les mêmes zones comme expliqué auparavant, il demeure que les caractéristiques sont différentes. Une différence particulière est observée entre les échantillons initiaux (A-R) et ceux qui ont été soumis au processus de vieillissement. Il est à noter que l'écart

de résistance à la traction augmente progressivement au cours des quatre premières semaines d'exposition à l'acide chlorhydrique (HCl), puis décroît, tout en demeurant constamment supérieur au cas initial (AR).

La [Figure IV.14](#) expose la variation temporelle du module d'élasticité (E) à travers l'épaisseur de la paroi du tuyau. Les résultats de cette courbe se divisent en deux phases distinctes, similairement au cas de vieillissement sous H_2SO_4 : la première partie (I) concerne les couches externes du tuyau, où le module (E) manifeste une augmentation monotone et significative au cours des quatre premières semaines. Une hausse respective de 53 % et 49 % est observée après 7 et 28 jours. Subséquemment, les valeurs de (E) connaissent une légère décroissance après 90 et 210 jours, tout en maintenant une supériorité du cas vieilli par rapport au cas non vieilli (As Received).

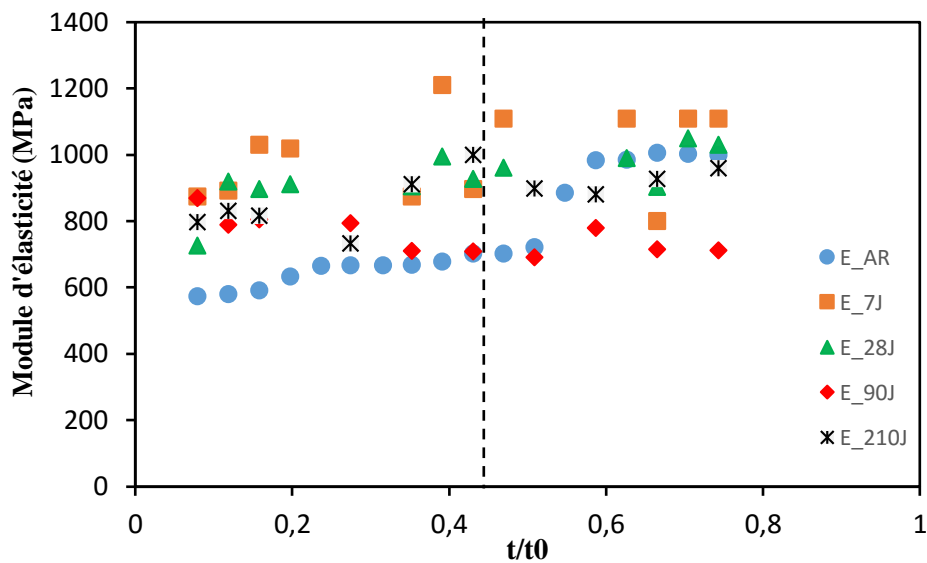


Figure IV.14. Effet de HCl sur le module d'élasticité (E) en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

Cependant, la seconde partie (II), correspondant aux couches internes du conduit, exhibe des résultats divergents par rapport à celles des couches externes. Une constatation révèle une progression continue du module d'élasticité (E) aux périodes de 7 et 28 jours, suivie d'une diminution significative de 44% après une exposition prolongée de 90 jours et de 23% après. Il est notable que, malgré cette variation, le cas non vieilli demeure supérieur au cas vieilli. Dans la [Fig.IV.15](#), une analyse révèle une progression monotone de la contrainte (σ_y) en corrélation avec

la durée d'exposition, s'étendant de la couche externe à la couche interne. Les accroissements observés sont de l'ordre de 8%, 16%, et 19% pour les couches externes, correspondant aux durées d'exposition de 7, 28 et 210 jours respectivement. De manière similaire, pour les couches internes, les augmentations sont de 9%, 8%, et 25% pour les mêmes périodes. Il convient de souligner que cette élévation de la contrainte est simultanée à une décroissance correspondante de la déformation (ϵ_y), tel que démontré dans la Fig.IV.15 de manière analogique.

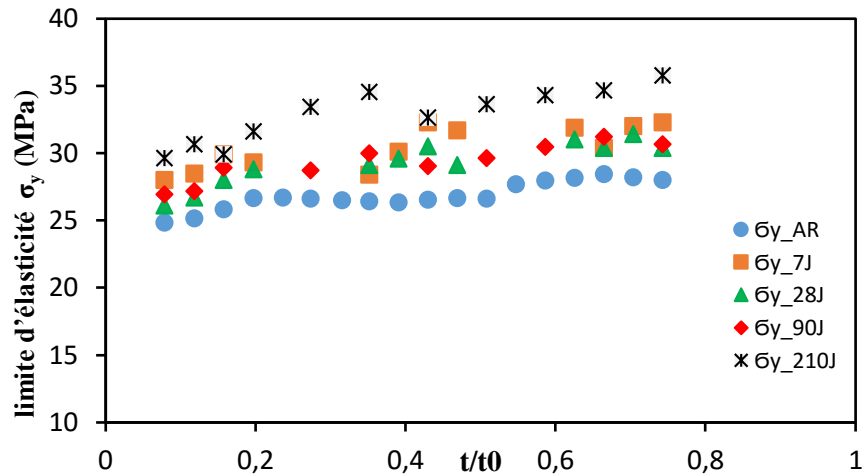


Figure IV.15. Effet de HCl sur la limite d'élasticité en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

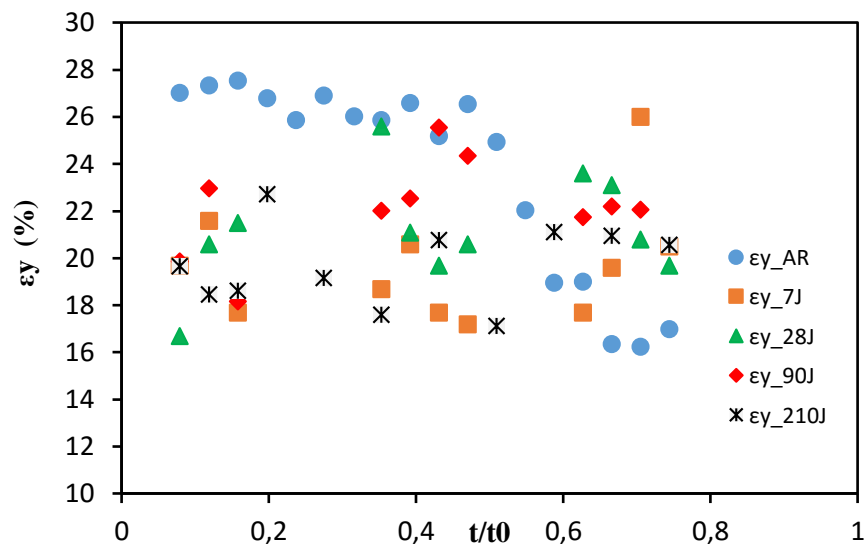


Figure IV.16. Effet de HCl sur la déformation en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

La Fig.IV.17 révèle des observations concordantes relatives à la contrainte nominale d'étirage à froid (CD : Cold Drawing), indiquant une augmentation à travers l'épaisseur de la paroi du tuyau, progressant de l'extérieur vers l'intérieur, tant pour les états As-Received que vieilli. Il convient de souligner que l'influence du temps d'exposition à HCl sur cette propriété à court terme (7 jours) prédomine sur l'ensemble de l'épaisseur de la paroi, engendrant un changement d'environ 30%. Par la suite, les valeurs connaissent une légère diminution après 90 et 210 jours d'exposition, avec des variations d'environ 15% dans la couche externe et de 20% dans la couche interne, bien que ces dernières demeurent supérieures à celles enregistrées à court terme. Ces constatations attestent d'une évolution significative des caractéristiques de la paroi du tuyau en réaction à des conditions d'exposition prolongées, mettant en relief l'influence temporelle, notamment à court terme, sur la contrainte nominale d'étirage à froid.

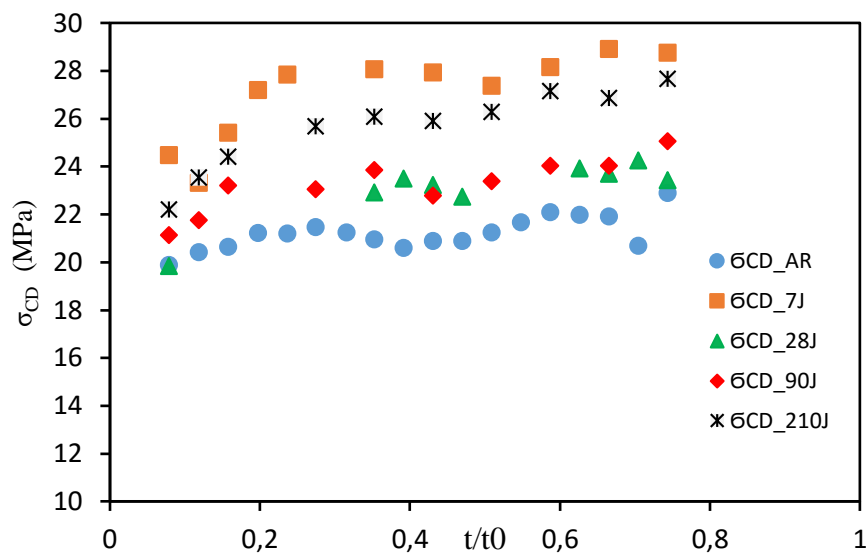


Figure IV.17. Effet de HCl sur les valeurs nominales de la contrainte en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

L'analyse des données de la Fig.IV.18 et 19 montre des variations significatives à court terme, notamment après une exposition de 7 jours, où les valeurs de $\Delta\epsilon_{CD}$ et ϵ_d diminuent de manière significative de 46% sur la couche externe du matériau. Cette diminution substantielle témoigne d'une vulnérabilité accrue du matériau après une exposition de courte durée. Toutefois, il est important de noter que cette tendance se poursuit également pour les autres durées d'exposition, suggérant une altération continue du matériau au fil du temps. Cela met en évidence

la persistance des effets néfastes de l'environnement agressif sur les propriétés mécaniques du matériau, même après des périodes prolongées.

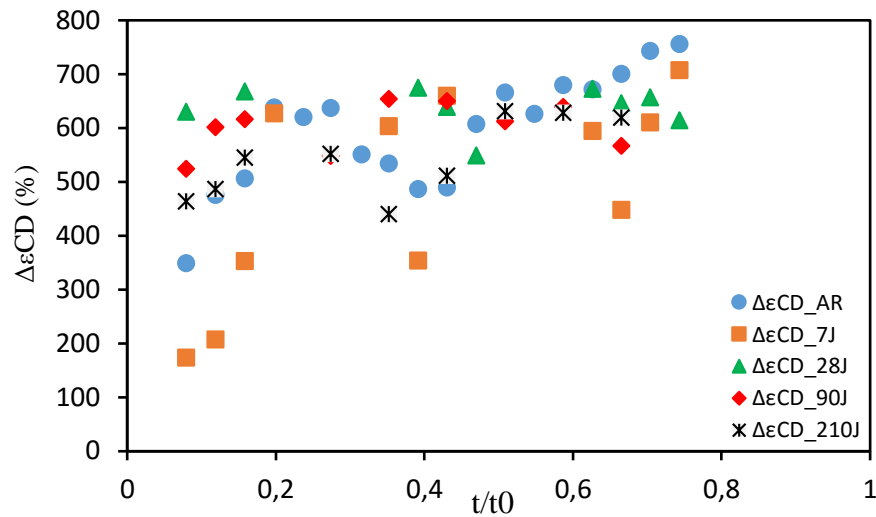


Figure IV.18. Effet de HCl sur l'étendue du palier d'étirage à froid ($\Delta\epsilon_{CD}$) en fonction de t/t_0 et du temps de vieillissement.

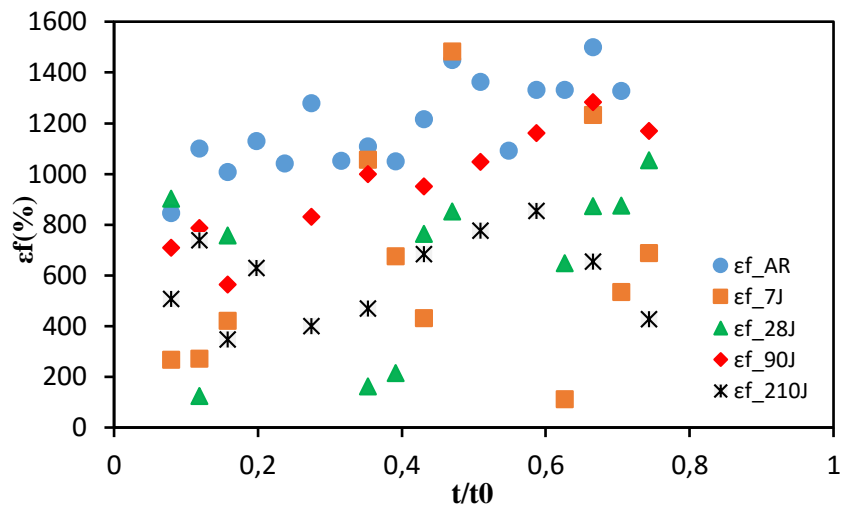


Figure IV.19. Effet de HCl sur la déformation à la rupture (ϵ_f) en fonction t/t_0 et du temps de vieillissement.

Dans la [Figure IV.20](#), les variations de la contrainte nominale à la rupture sont exposées après vieillissement dans HCl (20%). D'une manière générale, en fonction de durée croissante des temps de vieillissement dans les acides, la résistance à la traction augmente tandis que l'allongement à la

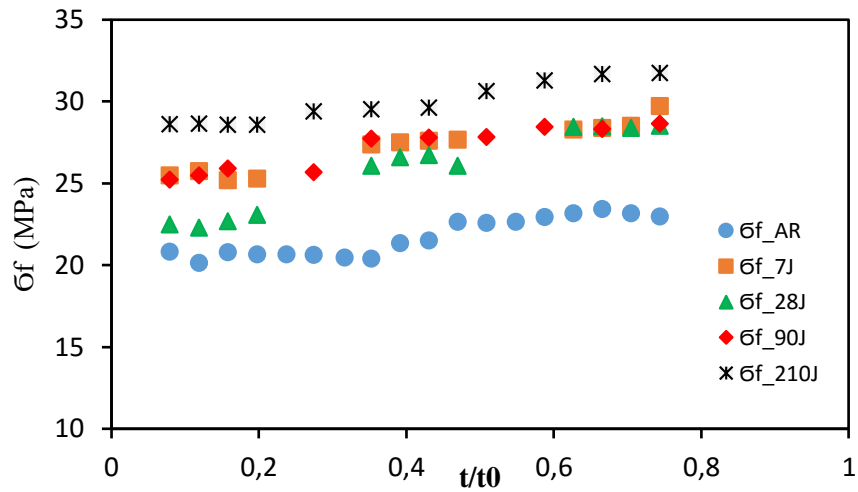


Figure IV.20. Effet de HCl sur la contrainte nominale à la rupture (σ_f) en fonction t/t_0 et du temps de vieillissement.

rupture diminue. Plusieurs études discutent et avancent des explications de ce type de résultats pour des environnements agressifs sur la base de l'augmentation certaine du taux de cristallinité et la prolongation du temps d'exposition [33-38]. Plusieurs facteurs peuvent affecter le comportement mécanique du polyéthylène de basse densité comme l'ont souligné *Rowe et al.* [39], d'autre part *Mendès et al.* [40] montrent que l'augmentation de la résistance à la traction et la réduction de l'allongement du PE indiquent l'apparition de deux mécanismes de dégradation concurrents : la scission et la réticulation des chaînes du polymère.

En outre, la création d'un grand nombre de liaisons de Van der Waals entre les chaînes entraîne des forces intermoléculaires considérables, bien que ces liaisons intermoléculaires secondaires soient considérablement plus faibles que les liaisons covalentes primaires. En revanche, la diminution des propriétés mécaniques peut être attribuée à une augmentation de la densité de réticulation. L'augmentation de la densité de réticulation fait restreindre la mobilité de la chaîne et, par la suite, limite l'accès à l'orientation des chaînes du réseau semi-cristallin [34,35]. D'après les observations de *Abbes et al.* [36] sur le vieillissement du polypropylène (PP), la réduction de la déformation à la rupture, comme illustré dans cette étude dans les Fig. IV.9 et 17, est causée par la diminution des segments de chaîne due à la scission moléculaire, par la

densité d'enchevêtrement des chaînes, par la mobilité des chaînes et par l'élasticité des matériaux vieillissants.

Whelton et al. [35] ont montré que la rupture ductile des échantillons de HDPE vieillis dans de l'eau chlorée à différentes températures peut être attribuée à la scission (rupture) et au démêlage de la chaîne, induite par la diffusion de l'oxydation sous l'effet de l'eau chlorée. Selon les observations de *F. Mkacher* [37], un lien direct existe entre l'évolution chimique du matériau et sa déformation à la rupture (ε_f), attribuable aux scissions des chaînes, plutôt qu'à sa résistance à la traction qui devrait varier de manière non monotone. Par ailleurs, les résultats de l'étude menée par *Laiwang et al.* [41] confirment la concordance des propriétés de résistance à la traction du HDPE avec celles obtenues expérimentalement. Les essais de traction et d'impact révèlent une diminution significative des résistances du HDPE immergé dans 96,0 % en masse de H_2SO_4 et 69,0 % en masse de HNO_3 sur une période de deux ans (24 mois). Le HDPE brut ainsi que des échantillons immergés dans deux types d'acides à différents intervalles de temps ont été utilisés comme de références à des fins comparatives.

IV.5. Conclusion

Bien que de nombreuses recherches aient été menées sur le vieillissement du PE, les études contribuant à la compréhension du phénomène de la fissuration sous contrainte environnementale dédiées aux tubes HDPE sont en progression à cause des enjeux grandissants de sécurité et de coûts. Dans la bibliographie, les études orientées sur le vieillissement du HDPE dans les environnements acides sont plutôt rares malgré les recommandations de ce matériau pour de telles applications. Ce Chapitre a traité la question du vieillissement de filaments en HDPE dans 2 acides (sulfurique et chlorhydrique) avec quatre durées différentes à travers 3 parties désignées dans la paroi du tube (CE, CM, CI). Aussi, il a établi la distribution des courbes contrainte-déformation en fonction de l'épaisseur du tube : une nouvelle façon d'approcher l'hétérogénéité des propriétés mécaniques pour une forme cylindrique extrudée.

Dans tous les cas examinés, les courbes σ - ε ont présenté des allures similaires, avec une étroite zone élastique suivie d'une zone plastique étendue, typique des polymères semi-cristallins. Cependant, des variations significatives des propriétés mécaniques ont été observées entre les différentes zones, en accord avec les explications structurelles disponibles dans la littérature. Plus

spécifiquement, le module d'Young (E), la limite d'élasticité (σ_y) et la déformation à la rupture (ϵ_f) ont montré une augmentation en allant des couches les plus externes vers les couches les plus internes, suggérant une rigidité, une résistance et une ductilité croissantes dans cette direction radiale. À l'inverse, la déformation élastique (ϵ_y) a diminué en se déplaçant vers la couche la plus interne, ce qui pourrait contribuer à équilibrer la déformation de rupture et la zone d'étirage observées dans les couches internes et externes.

Après exposition aux acides, une augmentation significative du module (E) et de (σ_y) dans les couches externes et une diminution dans les couches internes ont été observées pour toutes les durées d'exposition considérées. Ces observations soulignent l'impact différencié de l'environnement agressif sur les différentes zones (I, II et III), mettant en lumière la nécessité de comprendre ces variations pour une conception optimale et une durabilité améliorée des infrastructures. La plupart des propriétés obtenues à partir des filaments sont également en faveur des couches internes. Les changements des propriétés causés par le vieillissement dans H_2SO_4 restent relativement faibles, à l'exception de E qui a présenté une augmentation pour les couches externes et une diminution pour les couches interne. Également, la limite élastique (σ_y) a augmenté à travers la paroi de la couche externe à la couche interne pour toutes les durées considérées. Les déformations exprimées par ϵ_f et $\Delta\epsilon_{CD}$ ont présenté des diminutions pour toutes les durées. Après 210 jours d'exposition qui est la période qui présente le plus changement, E a augmenté de manière significative par rapport au matériau d'origine pour les couches externe 35 % et une diminution de 21% pour les couches internes, tandis que ϵ_f est réduit de 71 % pour les couches externes et de 67 % pour les couches interne par rapport au cas A-R.

Dans le HCl, l'effet à 7 jours est le plus important. Il y a eu une augmentation de E de 52% et 74% et une réduction de ϵ_f de plus de 70% et 61% respectivement pour les couches externes et internes. L'augmentation de E dans HCl est dans la période de court-terme, mais après 210 jours, il a entrepris une chute. Cela indique que le HDPE, qui possède un pourcentage élevé de zones cristallines en raison de ses longues chaînes linéaires, commence par perdre progressivement sa ductilité.

Enfin, dans le but d'établir des conclusions sur la durabilité, ce travail a donc permis d'avoir des caractéristiques mécaniques macroscopiques décrivant les écarts entre l'état initial et

les différents états vieillis. Aussi, ces résultats apportent une caractérisation mécanique à l'intérieur de la paroi du tube nécessaire pour définir les parties présentant des faiblesses ou suffisamment résistantes par aux seuils fixés par les normes. Ces types de résultats sont primordiaux pour des études de fiabilité et de durabilité.

Références bibliographique

- [1] Peacock A.J. Handbook of polyethylene: structure, properties and applications, Marcel Dekker, New York 2000, 544 p.
- [2] The Plastics Pipe Institute (2008) Handbook of Polyethylene Pipe: Inspections, Tests and Safety Considerations, Chap. 2, 2nd Ed., Irving, TX, https://www.plasticpipe.org/MunicipalIndustrial/Shared_Content/Shop/PE_Handbook.aspx
- [3] Jansen J. Plastic Failure through Environmental Stress Cracking. Plastics Engineering, November 2015 www.plasticsengineering.org
- [4] Alimi L, Chaoui K. Compatibility study of high density polyethylene grade 80 gas pipe with synthetic polyglycol-based brake oil. Journal of Elastomers & Plastics 2024, Vol. 0(0) 1–29. <https://DOI:10.1177/00952443241238451>
- [5] Kurtoglu AE, Hussein AK, Gulsan ME, et al. Mechanical investigation and durability of HDPE-confined SCC columns exposed to severe environment. KSCE J Civ Eng 2018; 22(12): 5046–5057. DOI: 10.1007/s12205-017-1533-6.
- [6] Wright D. Environmental stress cracking of plastics. Shrewsbury, Shropshire, UK: Rapra Technology Limited, ISBN 1-85957-064-X; 1996.
- [7] Washington D.C. National transportation safety board. Academic Journal of manufacturing engineering, Vol.12 (4) 2014.
- [8] Majid Z.A., Mohsin R., Yacoob Z., Hassan z. Failure analysis of naturel gaz pipes. Engineering Failure Analysis. Volume 17 (4) June 2010, P. 818-837 <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2009.10.016>
- [9] Avrigean E. Hunyadi L.J. Comparative study on the temperatures of welding the polyethylene fittings - Sockets - High density polyethylene pipe. Acadm. J. of Manuf. Eng., vol. 12, issue 4/2014.
- [10] Chaoui, K.; Chudnovsky, A.; Moet, A., 1987. Effect of residual stress on crack propagation in MDPE pipes. J. Mater. Sci., 22 (11), 3873-79.
- [11] Whelton A.J., Dietrich A.M., Gallagher D.L., 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)

- [12] Makris KF, Langeveld J, Clemens FHLR. A review on the durability of PVC sewer pipes: research vs. practice, *Structure & Infrastructure Eng.*, 2020; 16(6): 880 - 897. <https://doi.org/10.1080/15732479.2019.1673442>
- [13] Wang Q., Zhou H., Xie J., XuDgvd X. Nonlinear ultrasonic evaluation of high-density polyethylene natural gas pipe thermal butt fusion joint aging behavior. *Int. J. of Pres. Vess. and Pip.* 189 (2021) 104272. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2020.104272>
- [14] Frank, A., Arbeiter, F.J., Berger, I.J., Hutař, P., Náhlík ,L. ,Pinter., 2019. Fracture Mechanics Lifetime Prediction of Polyethylene Pipes, *J. Pipeline Syst. Eng. Pract.* , 10(1): 04018030.
- [15] Plastics Pipe Institute (PPI), *Engineering Properties of Polyethylene*, The Society for Plastic Industry, Inc., 1993.
- [16] KiassN., KhelifR., BoulanouarL., and ChaouiK., Experimental approach to mechanical property variability through a high-density polyethylene gas pipe. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, no. 1, pp. 272–281, 2005, <https://doi:10.1002/app.21713>
- [17] Kiass N., Khelif R., Bounamous B., Amirat A., Chaoui K. Étude expérimentale des propriétés mécaniques et morphologiques dans un tube de gaz en HDPE-80. *Mécanique & industries*, 7, 423–432 (2006)<https://DOI:10.1051/meca:2006056>
- [18] Mammeri S, Bouacha K, Chaoui K, Ghabeche W, Berkas K. Filament manufacturing via external grooving of an HDPE pipe wall: RSM optimization and mechanical tests validation. *Res. Eng. Struct. Mat.* 2024 93-2817 <http://dx.doi.org/10.17515/resm2024.150me0714rs>
- [19] Chaoui K., Moet A., Chudnovsky A. Strain gage analysis of residual stress in plastic pipes. *J. Test. Eval.* May 1988, 16(3): 286-290 <https://doi.org/10.1520/JTE10380J>
- [20] Chaoui K. (1986): Residual stress analysis and crack propagation studies in medium density polyethylene gas pipes. –Master’s Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 179p.(<http://catalog.case.edu/record=b1338870>).
- [21] Moet A., Chudnovsky A., Sehanobish K., Kazakevich ML., Chaoui K. Theory for accelerated slow crack propagation in polyethylene fuel pipes. Annual report 1984-1985. Gas Research Institute (Chicago, Illinois, USA), OSTI ID: 6164436.
- [22] Brown N. Lu X, A fundamental theory for slow crack growth in polyethylene. *Polymer* Vol. 36, No. 3, pp. 543-548, 1995.
- [23] HubertL. Molecular architecture-property relationships of high density polyethylene for pipes. *Polym Mater Sci Eng* 2002; 86: 287–288 Zhang V., P. Jar, X., and Li L. Quantification of strain-induced damage in semi-crystalline polymers: A review, *J. of Mat. Sc.*, vol. 54, no. 1, 2019. <https://doi:10.1007/s10853-018-2859-2>

- [24] Zhang V., P. Jar, X., and Li L. Quantification of strain-induced damage in semi-crystalline polymers: A review, *J. of Mat. Sc.*, vol. 54, no. 1, 2019. <https://doi:10.1007/s10853-018-2859-2>
- [25] 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>
- [26] Rehab-Bekkouche S., Ghabeche W., Kaddeche M., Kiass N., Chaoui K., 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
- [27] Alimi L, Chaoui K, Ghabeche W, et al. Short-term HDPE pipe degradation upon exposure to aggressive environments. *Matériaux Tech* 2013; 101: 701–708. <https://doi:0.1051/mattech/2013083>
- [28] Ghabeche W., Chaoui K., An Investigation into Property Variances Between Outer and Inner HDPE Pipe Layers. *MECHANIKA*. (2019) Vol. 25(2): 99–106 <https://doi.org/10.5755/j01.mech.25.2.22115>
- [29] Jurgen E. K. Schawe Cooling rate dependence of the crystallinity at nonisothermal crystallization of polymers: A phenomenological model. *J. APPL. POLYM. SCI.* 2016, DOI: <https://doi:10.1002/APP.42977>
- [30] 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>
- [31] Nie M., Wang Q., Bai S. B., Li Z., Huang A. The formation and evolution of the hierarchical structure of polyethylene pipe during extrusion processing, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 53, no. 2, pp. 205–216, 2014, doi: 10.1080/00222348.2013.810092.
- [32] Azhdar W. Yu, B., Andersson D., Reitberger T., Hassinen J., Hjertberg T., Gedde U.W., 2011, Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide, *Polymer Degradation & Stability*, 96, p. 790-797.
- [33] Weon J. Il, Effects of ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low-density polyethylene pipe, *Polym. Degrad. Stab.* vol. 95, no. 1, pp. 14–20, 2010, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.016
- [34] M. Nandakumar, Q. Kurian, Effect of chemical degradation on the properties of ethylene-propylene-diene (5-ethylidene-2-norbornene) terpolymer-BaSO₄ nano composites, *Mater. Des.*, vol. 43, pp. 118–124, 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2012.06.016.
- [35] B. H. Whelton and A. M. Dietrich, Critical considerations for the accelerated ageing of high-

- density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 7, pp. 1163–1175, 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.013.
- [36] B. Abbès, O. Zaki, and L. Safa, Experimental study of the aging effects of sorption conditions on the mechanical behaviour of polypropylene bottles under columnar crush conditions,” *Polym. Test.*, vol. 29, no. 7, pp. 902–909, 2010, doi: 10.1016/j.polymertesting.2010.06.002.
- [37] F. Mkacher. Vieillissement des gaines PE et PVC de câbles électriques. Sciences de l'ingénieur. Arts et Métiers ParisTech, 2012.
- [38] Devilliers D. Dégradation du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage : Application à la durabilité. Thèse de doctorat(2011) l'École nationale supérieure des mines de Paris.
- [39] S. K. Rowe, S. Rimal, H. Sangam, Ageing of HDPE geomembrane exposed to air and leachate at different temperatures, *Geotext. Geo.*, vol. 27, no. 2, pp. 137–151, 2009, <https://doi:10.1016/j.geotextmem.2008.09.007>
- [40] A. A. Mendes, A. M. Cunha, and C. A. Bernardo, Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 6, pp. 1125–1133, 2011, <https://doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.015>
- [41] Laiwang D., S. F. Liu, J. H. Chi, M. Wen, and C. M. Shu, Safety evaluation of different acids in high-density polyethylene container loading, *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 63, p. 103991, 2020.
- [42] Zoghba F. (2023). Etude des dégradations du HDPE-100 vieilli dans une solution acide, mémoire de Master Univ. Badji Mokhtae Annaba Algérie

CHAPITRE V :
**EFFETS DES ACIDES SUR L'ENERGIE
D'IMPACT (CHARPY) D'UN TUBE EN
HDPE**

V.1. Introduction

La résistance à la fissuration sous contrainte environnementale est un facteur important à prendre en compte lors de l'évaluation de la durabilité des conduites en HDPE. Cela est particulièrement vrai dans des conditions environnementales extrêmes, où des contraintes physiques et chimiques élevées peuvent affaiblir la résistance mécanique des matériaux [1-4]. Des essais et des normes ont été développés pour évaluer la résistance de ces matériaux à ces facteurs environnementaux spécifiques, afin d'assurer une utilisation en toute sécurité et une durabilité maximale [3-6]. En somme, l'étude de la durabilité des canalisations en HDPE implique l'utilisation de tests et de normes qui prennent en compte non seulement la résistance mécanique des matériaux, mais aussi les facteurs environnementaux auxquels ils sont soumis. Ces méthodes permettent d'assurer la qualité, la sécurité et la longévité des canalisations en plastique, ainsi qu'une utilisation efficace et durable des ressources [4,5]. Ce chapitre examine quatre aspects spécifiques associés à l'ESC (Environmental Stress Cracking) des tubes en HDPE : (i) la fabrication d'éprouvettes en forme d'arc non standard, (ii) le vieillissement chimique dans l'eau distillée (DW) et des acides pendant plusieurs durées ; (iii) la mesure de la sorption et (iv) essai sous charge d'impact (Charpy).

V.2. Résultats de sorption des liquides par le HDPE

La sorption des liquides par le matériau HDPE se réfère au processus par lequel le HDPE absorbe et retient des quantités variables de liquides à sa surface ou à l'intérieur de sa structure. Lorsque le HDPE entre en contact avec un liquide, des interactions moléculaires, telles que les liaisons hydrogènes, peuvent entraîner une absorption de liquide par le matériau. La sorption peut impliquer la pénétration du liquide dans les espaces intermoléculaires ou dans les pores microscopiques présents dans le matériau HDPE. Ce phénomène peut être influencé par divers facteurs, notamment la nature chimique du liquide, la température, la pression, la surface spécifique du matériau et le taux de porosité de sa structure. En conséquence, la capacité de sorption du HDPE peut varier en fonction de ces paramètres et des propriétés spécifiques du matériau.

La sorption des liquides par le HDPE peut avoir des implications importantes dans différentes applications industrielles et environnementales. Par exemple, dans le domaine de l'emballage alimentaire, la sorption des liquides peut affecter la durabilité et l'intégrité des

produits alimentaires. De même, dans les applications environnementales, la sorption des liquides peut influencer la manière dont le HDPE, par exemple, interagit avec des substances chimiques et des polluants présents dans l'environnement [6].

Pour une compréhension plus approfondie des influences des environnements étudiés sur le comportement mécanique du tube HDPE sous le chargement en choc (Essai de Charpy), il s'avère crucial d'explorer en parallèle le phénomène de sorption même si son effet est réduit dans les premiers temps. En effet, l'étude de la sorption permet de décomposer les formes d'interactions entre les matériaux et les substances du milieu. Cette analyse est entreprise afin d'élucider les activités de l'absorption, de la diffusion et des échanges de particules, fournissant ainsi une perspective sur la manière dont des environnements particuliers pourraient altérer les propriétés structurales et mécaniques des matériaux polymères. L'idée d'associer l'investigation de la sorption avec les essais de résilience de Charpy sur des polymères co-polymérisés modernes comme le polyéthylène (résine HDPE-100) n'a pas été étudiée dans la littérature dans le cas d'arcs entaillés issus de tubes.

Dans le cadre de l'étude du phénomène de sorption, les éprouvettes en forme d'arcs ont été soumises à des tests de résistance à la rupture sous le mode choc. L'objectif est d'évaluer le pourcentage de gain ou de perte de masse résultant de la sorption des échantillons de liquides agressifs. Cette approche permet de déterminer si les variations observées dans le gain de masse sont liées aux caractéristiques spécifiques de la géométrie des échantillons, contribuant ainsi à une meilleure compréhension des mécanismes sous-jacents relatifs au couple (Tube HDPE – Milieu liquide). Les résultats sont traités par l'équation suivante:

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (\text{V.1})$$

Où les indices t et 0 indiquent respectivement l'état au temps écoulé t et l'état initial (ou avant immersion). Le rapport est présenté en pourcentage. Pour les milieux considérés dans cette étude, différents phénomènes sont observés en fonction du temps d'immersion et de de la géométrie de l'éprouvettes suivant les recommandations générales des normes.

V.2.1. Cas de l'eau d'ionisé (DW)

La phase initiale de sorption dans un milieu d'eau distillée ou désionisée (DW) est caractérisée par une progression relativement lente pendant les 7 premiers jours, suivie d'une

accélération entre 2 et 4 semaines (14 et 28 jours continus), et enfin d'une transition vers un état de saturation ou un arrêt des activités provoquant des variations des masses (en g.). Le comportement de la solution d'acide acétique (CH_3COOH , 5% : AA), présente des similitudes marquantes avec celui de DW, où tous deux montrent un équilibre caractéristique émergeant dès la période de 14 jours et perdurant jusqu'à 7 mois (Fig. V.1). Dans le contexte de la sorption par le HDPE, les niveaux de captation pour ces deux milieux restent constamment en deçà de 0,04 %. Cette observation est accompagnée par la manifestation d'un plateau de type saturation qui se manifeste au-delà du premier mois. Cette constance dans les taux limites de sorption et le modèle de comportement similaire entre CH_3COOH et DW renforcent l'idée d'une régulation mécanistique sous-jacente qui prévaut au-delà de la nature des substances aqueuses étudiées. Aussi, cette observation concorde avec les conclusions de l'étude menée par *Kriston et al.* [7], où il a été constaté que, dans les premiers stades de l'immersion dans de l'eau distillée, la masse des spécimens augmente de 0,05 % sur une période de 5 mois, pour ensuite présenter une décroissance progressive jusqu'à atteindre une stabilisation d'environ 0,019 % après 12 mois. Si les tubes étudiés sont destinés à la distribution du gaz naturel, l'interaction avec l'eau ou avec des milieux légèrement acides comme (AA) est importante car une grande partie des tubes HDPE fabriqués en Algérie est destinées au transport (grands diamètres) et à la distribution de l'eau potable et la collecte des eaux usées.

L'impact de l'eau sur les propriétés structurales des polymères usuels est un phénomène largement étudié voire bien établi. Bien que traditionnellement reconnue pour son aptitude à être absorbée uniquement dans la phase amorphe, des propositions émanant de divers auteurs suggèrent que l'interface entre la phase amorphe et la phase cristalline peut subir des modifications sous l'influence de l'eau, induisant ainsi la formation de contraintes et de microcavités dans les semi-cristallins. L'eau peut également conduire à un processus de vieillissement chimique par hydrolyse, impliquant une réaction entre l'eau et les chaînes polymères susceptible de provoquer des scissions répétitives [7,8].

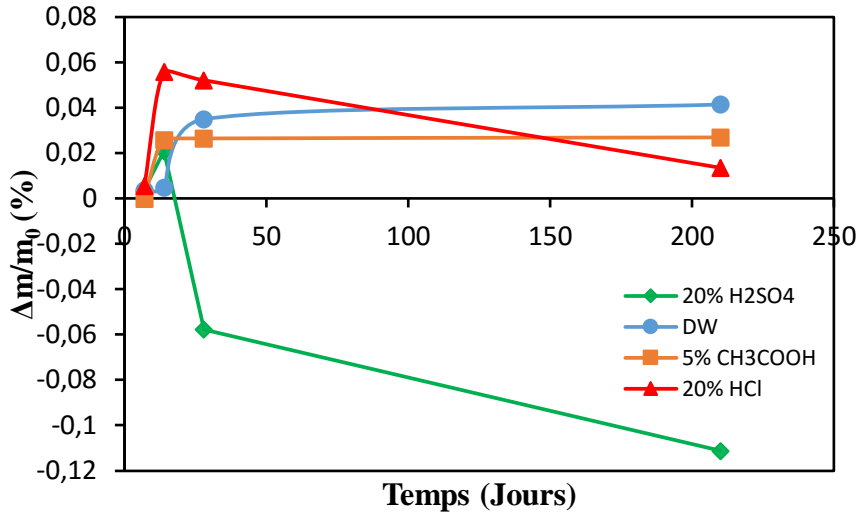


Figure V.1. Variation du % de poids en fonction du temps pour le HDPE exposé à différents milieux : DW, solutions 5 % CH₃COOH ; 20 % HCl et 20% H₂SO₄.

V.2.2. Cas des acides

L'examen du comportement de sorption représenté sur la Fig.V.1 des deux acides forts, à savoir l'HCl et le H₂SO₄, révèle des divergences notables dans leur réaction vis-à-vis de l'environnement. Au cours des premiers 7 à 14 jours, on observe une absorption significative d'HCl, dépassant même les valeurs observées pour les milieux CH₃COOH et DW. En revanche, la réaction à H₂SO₄ se montre nettement plus discrète, avec des niveaux d'absorption considérablement inférieurs à ceux observés dans les environnements CH₃COOH et DW. Après une période de 28 jours, le % de masse enregistré pour H₂SO₄ connaît une chute marquée, contrastant avec l'absence de changement significatif dans le cas de l'HCl. Par la suite, une phase de désorption substantielle prend place, s'étalant sur une période allant jusqu'à 7 mois pour les deux acides. Cependant, une caractéristique notable est que pour le H₂SO₄, cette désorption atteint des valeurs négatives, ce qui suggère une perte de matière de base du polymère (des adjuvants ou des pigments...) tout en gardant son volume. Ces observations mettent en évidence les différences fondamentales dans les processus de sorption et de désorption entre ces deux acides forts, soulignant l'importance d'une analyse approfondie pour comprendre les mécanismes complexes à l'œuvre dans transferts de masse probablement accompagnés de réactions chimiques. Des résultats de sorption comparables sont également mentionnés dans des travaux de la littérature pour l'eau distillée et l'acide chlorhydrique [8,9].

En se référant à la classification de base établie par Weitsman[8]qui énumère les diverses configurations de courbes de sorption, il est déterminé que les quatre environnements examinés dans cette étude se rattachent à des catégories différentes ; Type (B) ou (LF : Linear Fickian) pour l'eau désionisée (DW), et Type (D) pour les substances CH₃COOH, HCl et H₂SO₄. Habituellement, la sorption de l'eau est généralement considérée comme de type B pour les matériaux polymères et les composites. Ce modèle de courbe reflète un processus de diffusion en deux étapes, où les variations de masse sont influencées par des effets fluides légers et demeurent en grande partie réversibles pendant le séchage. En revanche, les courbes de type D sont adéquates avec la diminution de masse associée à la décomposition chimique et/ou physique du HDPE (par exemple, le cas de l'hydrolyse). Fondamentalement, ce phénomène est induit par la dissolution le long des interfaces et par l'hydrolyse, c'est-à-dire la rupture des groupes latéraux dans la structure des chaînes de HDPE, suivie de ruptures de chaînes, ce qui entraîne une détérioration structurelle permanente, comme discuté dans les travaux [8,9].

En se basant sur l'approche des paramètres de solubilité exposée antérieurement, l'ordre de la sorption à court terme peut être expliqué. À long terme, les deux acides, à savoir l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, provoquent une augmentation de la cristallinité à travers une cristallisation chimique. La rupture de chaînes de la structure et la réorganisation en grappes cristallines peuvent agir comme une barrière à l'encontre de la migration de fluides au sein de l'amas de matière. De plus, le phénomène de plastification localisée réduit et même obstrue les passages pour interdire toute diffusion de (HCl et H₂SO₄), engageant ainsi une dégradation réactive du polymère. En ce qui concerne d'autres polymères semi-cristallins, une analyse par dispersion d'énergie des rayons X a révélé une concentration de chlore après exposition à l'acide chlorhydrique prouvant qu'une réaction de chloration a pris place. Dans le cas du PVC plastifié, lorsqu'il entre en contact avec de l'acide acétique, une diffusion bidirectionnelle a lieu alors que le liquide pénètre et que le plastifiant s'échappe du polymère. Ce transfert de masse est généralement un processus contrôlé par diffusion à un stade d'instabilité[9]. Les observations expérimentales concernant les interactions du HDPE avec les acides ont été revues et synthétisées dans le Chapitre II.

V.3. Résistance à la rupture sous choc

Plusieurs essais mécaniques sont couramment mis en œuvre pour évaluer les performances des polymères dans des situations de choc ou d'impact (projectiles), tels que les essais de Charpy, Izod et Falling Weight Impact. Actuellement, l'énergie de rupture de Charpy est largement reconnue comme une caractéristique intrinsèque et constitue une référence pour classer les matériaux utilisés dans la fabrication de conduites en plastique en fonction de performance normalisée aux chocs. Il est admis que la charge d'impact basée sur la norme ISO 17281 constitue un modèle pertinent pour démontrer la fragilité partielle du HDPE, mécanisme fondamental pour résister à la propagation des fissures. En revanche, le l'essai de Charpy décrit dans la norme ISO 179 vise à quantifier la ténacité sous le mode choc qui englobe divers mécanismes de fragilité et de fissuration au point de force maximale ainsi que l'énergie absorbée par le cisaillement [9,11]. Dans une autre étude [9], le HDPE a été étudié dans des conditions sévères sous l'essai de Charpy menés à une vitesse de 1,6 m/s à une température de 20°C sur des échantillons standards (Fig.V.2).

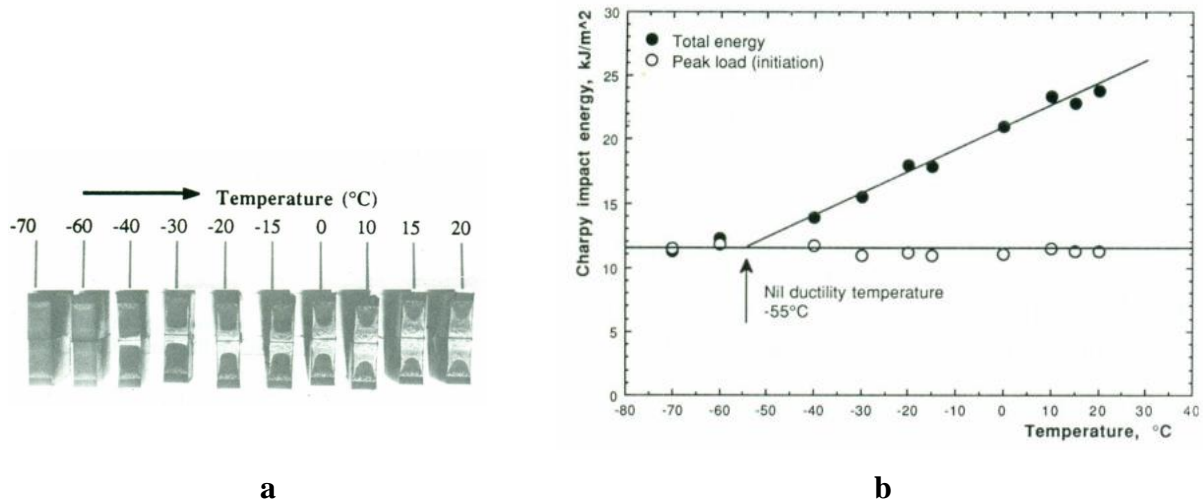


Figure V.2. (a) Éprouvettes de choc Charpy entaillées montrant des transitions ductiles-fragiles bien définies, (b) Énergie d'impact Charpy en fonction de la température pour le HDPE[11].

La comparaison entre l'analyse mécanique basée sur les données du test d'impact Charpy instrumenté pour différents types de tubes en HDPE et les résultats du test Charpy classique a conduit à la conclusion que ce dernier constitue une méthode robuste et reproductible pour évaluer la résistance à la propagation rapide des fissures (RCP) [9-11]. De même, l'analyse des conduites en polymères semi-cristallins soumises à des essais d'impact standard et à des

températures basses révèle également un mécanisme formel de rupture fragile [9,10]. La méthode ASTM-D1693 est une norme d'essai couramment utilisée pour évaluer la fissuration sous contrainte environnementale (ESC) dans les plastiques à base d'éthylène, en vue de déterminer leur susceptibilité à la propagation lente des fissures (SCG) lorsqu'ils sont exposés à des produits chimiques [12]. Généralement, cette méthode implique l'emploi d'échantillons en forme de bande pliée (ou en forme de U) qui sont immergés dans un environnement contrôlé. Cependant, une revue attentive de la littérature spécialisée sur l'ESC des tubes en HDPE ne révèle aucune étude expérimentale utilisant des échantillons en forme d'arc ayant subi un vieillissement chimique et testés en mode impact. Les études antérieures qui évoquent les éprouvettes en forme d'arc de tubes en PE sont principalement axées sur les aspects de normalisation et quelques propriétés mécaniques liées aux effets du vieillissement plutôt chimique [14-17].

L'étude de la référence [14] traite l'utilisation des tests instrumentés de rupture par impact combinés avec la flexion à trois points pour évaluer la qualité des polymères utilisés dans la fabrication de tuyaux. Les tests impliquent l'utilisation de spécimens découpés à partir de tuyaux de petits diamètres, qui prennent naturellement une forme d'arc. Cependant, étant donné que l'orientation et l'historique thermique des matériaux peuvent différer entre les tuyaux extrudés et les plaques moulées par compression et cette différence de géométrie doit être correctement prise en compte pour éviter de fausser les résultats et de masquer d'éventuels effets sur les propriétés. Les auteurs ont réexaminé la méthode de détermination de la résistance à la rupture par impact en utilisant des essais instrumentés sur des échantillons en forme d'arc conformément à la norme ISO 17281. Grâce à de nouvelles évaluations du facteur de géométrie et de résultats plus réalistes, ils ont démontré une meilleure cohérence dans les valeurs de résistance à la rupture par impact pour différentes géométries d'échantillons en polyéthylène de qualité tuyau.

De manière distincte, l'évolution du G_{IC} (intégrale du taux de libération d'énergie) dans la direction radiale a également été abordée en utilisant les énergies de rupture Charpy mesurées à partir d'échantillons usinés en forme d'arc avec différentes épaisseurs de tubes en HDPE [15, 16]. Une approche à l'échelle macroscopique, ayant pour objectif d'explorer expérimentalement la résistance à la rupture du matériau HDPE-100 par impact dans deux orientations spécifiques (z : longitudinale et θ : circonférentielle) a été traitée sur des

échantillons comprennent des pièces en forme d'arc encochées en V à la face interne (direction θ) et des éprouvettes Charpy (direction z). L'analyse des résultats obtenus révèle des schémas de rupture différents au point d'amorçage de la fissure (direction θ : grande surface lisse avec plusieurs bandes ou stries de propagation) par rapport à la phase finale de rupture (direction z : surface rugueuse accompagnée de retrait de l'éprouvette et d'amincissement apparent suggérant de la ductilité). Une observation importante est que la résilience dans la direction θ reste élevée par rapport à la direction z (Fig.V.3). Cette tendance est cohérente avec la relation de Barlow qui s'applique aux tuyaux (en termes de facteur de contrainte). De plus, l'équation ISO, conçue pour les tuyaux en plastiques, confirme également la tendance observée [15].

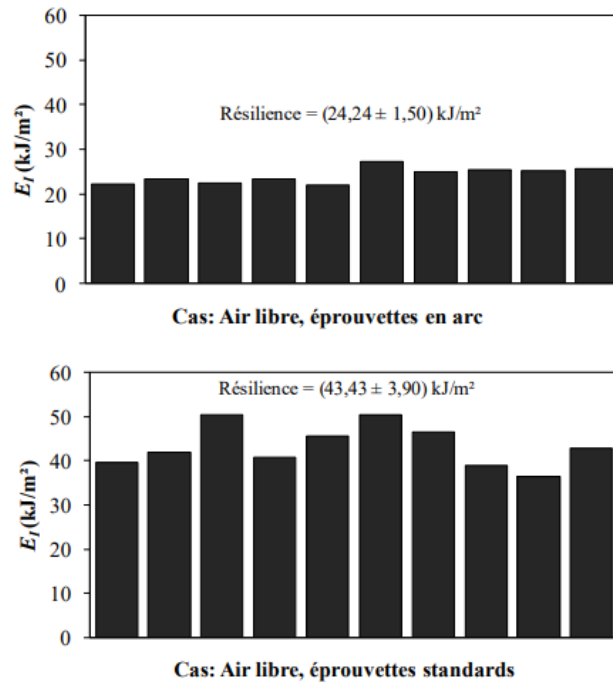


Figure V.3. Energie de rupture par choc (Charpy) à l'air libre (ou As Received)[15].

V.3.1. Résultats de l'essai de Charpy

V.3.1.1. Cas As-Received

L'essai préalable au vieillissement des échantillons en arc (essai Charpy) revêt un intérêt particulier pour cette étude, car il cherche à établir une référence essentielle pour les comparaisons à venir pour des résines encore plus résistantes. En évaluant la résistance à la rupture de 10 échantillons avant leur exposition au vieillissement, une base est créée pour l'analyse des éventuels changements ultérieurs dans leurs propriétés mécaniques. Cette

approche méthodique garantit la capacité de discerner toute altération attribuée au processus de vieillissement, conférant ainsi une valeur significative à la recherche en cours. Cette étude est aussi une continuation pour de nombreuses expérimentations visant à examiner le phénomène de fragilisation par environnement, en tenant compte de l'élargissement de la norme ISO/DIS 17281 tel que proposé par *Niglia et al.* [13] et autres recherches [14,15]. En ce qui concerne les échantillons de type AR, la Fig.V.5a met en évidence les déformations finales après les tests d'impact. L'observation post-rupture révèle une déformation significative associée au développement irréversible de fissures à angles aigus variables. La propagation rapide de ces fissures couvre plus de 95 % de l'épaisseur de l'échantillon. Les échantillons AR n'ont pas donné lieu à des séparations complètes en deux parties (c'est-à-dire 100% de propagation), ce qui suggère une certaine ductilité rémanente, notamment lors des dernières étapes de propagation (les couches externes les moins cristallines), ainsi qu'une résistance résiduelle considérable. Selon des dispositifs d'essais d'impact instrumentés mentionnés dans la littérature, un rapport largeur sur longueur de fissure (a/w) de 0,2 (Fig.V.4) conduit à une charge maximale à rupture de 375 N en 1,10 ms. De plus, augmenter le rapport (a/w) entraîne une diminution de la charge de rupture lorsque le ligament est raccourci [9].

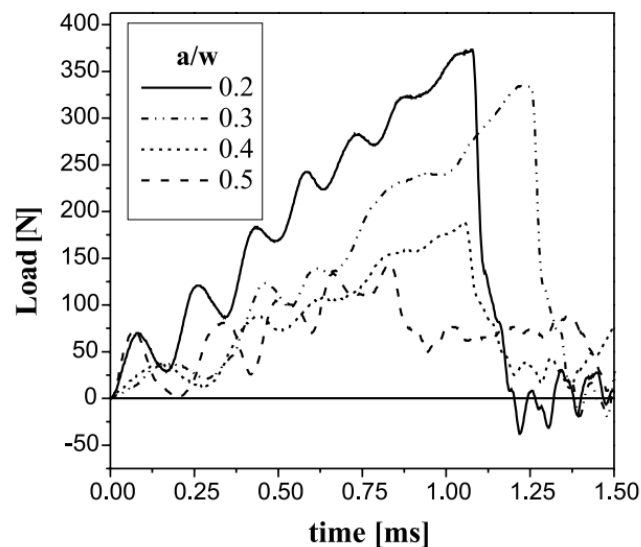


Figure V.4. Traces de charge en choc (N) fonction du temps d'essai (msec) pour des éprouvettes en forme d'arc issues de tubes en HDPE [9].

Cependant, dans le cas d'échantillons chimiquement vieillis, certains échantillons se fissurent lors de l'impact, ce qui laisse supposer une baisse de la résistance matérielle et une

tendance vers une fragilité accrue. Cette interprétation provient d'essais à long terme sur des tuyaux en PE où des processus de détérioration tels que l'oxydation, la polymérisation (ou la dépolymérisation lors de l'utilisation), la rupture de chaîne et la dégradation chimique surviennent et entraînent une diminution significative de la résistance. Les énergies de rupture mesurées grâce à l'essai de Charpy pour un ensemble d'échantillons de HDPE sont présentées dans la Fig.V.5b.

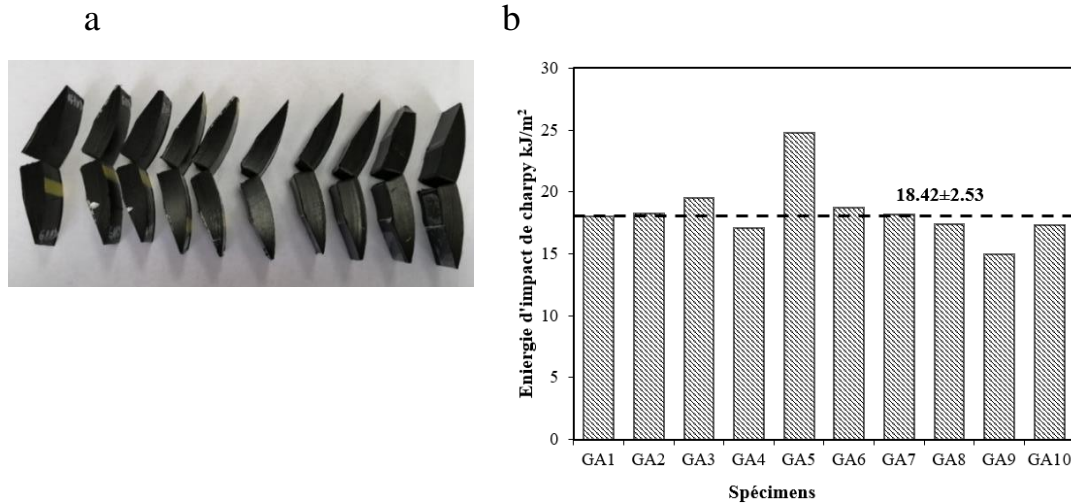


Figure V.5. (a) Forme ultime des éprouvettes AR en forme d'arc après rupture, (b) Énergie de rupture par impact enregistrée (valeur moyenne : ligne pointillée).

Une valeur moyenne de 18,42 kJ/m² démontre une reproductibilité conséquente. Généralement, ces mesures basées sur des essais en arc et divers schémas de chargement sont exploitées, soit par des méthodes expérimentales soit par des approches numériques, pour obtenir des paramètres de rupture tels que G_{IC} et J_{IC} , en minimisant les influences des environnements chimiques. En conséquence, des comparaisons appropriées avec la littérature existante [13-16] n'ont pu être effectuées. Cependant, en utilisant des échantillons standards, *Leever et al.* [10] ont rapporté des énergies de rupture Charpy plus proches de 17 kJ/m² et 23 kJ/m² respectivement pour le MDPE et le HDPE à 20°C. Le tableau V.1 synthétise les investigations expérimentales antérieures portant sur les impacts, menées au sein du laboratoire LR3MI sur des arcs en HDPE fournis par divers fabricants [15-20].

Lots	HDPE Grade	OD (mm) <SDR>	Largeur (mm)	Energie de fracture Charpy (kJ/m ²)
1	HDPE-80	125	8	14.53 ± 4.89
2		<11>	32	8.39 ± 1.23
3	HDPE-100	200 <17.5>	24	15.95 ± 2.43 *
4		200 <17.5>	24	22.67 ± 1.96 *
5		200 <17.5>	24	18.42 ± 2.53 *

**en plus d'une coupe au rasoir*

Tableau V.1. Énergie de fracture Charpy provenant de divers échantillons et fabricants de HDPE en forme d'arc [5].

V.3.1.2. Cas de vieillissement dans les acides

La [Figure V.6](#) illustre les résultats de l'énergie de rupture Charpy en fonction du temps pour les spécimens soumis à un vieillissement chimique. Une nette distinction se dégage entre les spécimens vieillis dans l'environnement DW d'une part, et ceux exposés aux acides restants d'autre part. À noter que la différence de résistance aux chocs s'accroît au fur et à mesure de l'allongement de la période d'exposition. Pendant les 28 premiers jours, l'énergie de rupture demeure en deçà de la ligne de référence AR pour tous les milieux étudiés. Au-delà de cette période, les courbes se séparent, dépassant ou restant en deçà de la limite AR. Après 7 mois de vieillissement, l'exposition à l'environnement DW engendre une diminution de 25,8% de l'énergie de rupture par impact, tandis que les environnements AA et HA montrent des augmentations étonnamment élevées respectivement de 75,3% et 110%. Il est important de rappeler qu'après 28 jours, une désorption significative s'est produite exclusivement pour les échantillons de HDPE exposés à l'acide chlorhydrique. Pour une tentative de corrélation entre les résultats de sorption et les énergies de rupture de Charpy en fonction des temps de vieillissement, les 3 cas suivants sont discutés :

Cas 1 (vieillissement de 7 jours) : D'une part, toutes les données de sorption pour DW, CH₂COOH, H₂SO₄ et HCl sont inférieures à 0,005 % ([Fig.V.1](#)), alors que les énergies de Charpy restent assez proches les unes des autres et bien inférieures à celles de l'AR ([Fig.V.6](#)).

Ces circonstances peuvent impliquer qu'une semaine est une période plutôt courte pour observer des changements distincts sur des échantillons aussi volumineux.

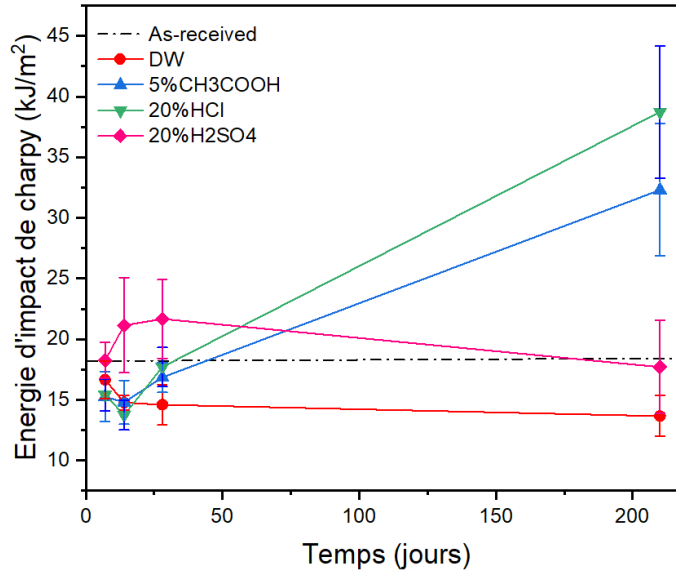


Figure V.6. Énergie rupture sous impact en fonction du temps de vieillissement dans des solutions DW, 5 % CH₃COOH, 20 % HCl et 20% H₂SO₄ (la ligne horizontale pointillée fait référence au cas As-Received).

Cas 2 (vieillissement de 14 à 28 jours) : Dans ce laps de temps, les trois acides (H₂SO₄, CH₃COOH et HCl) continuent de suivre le même schéma pour les énergies Charpy tandis que HCl a commencé à subir une désorption relative qui devient plus prononcée dans la période suivante (Type D). Après 4 semaines de vieillissement, en classant du plus haut au plus bas, l'absorption du AS par le HDPE ne se révèle pas significative à court terme, notamment durant les périodes de 7 et 14 jours. Cependant, il est intéressant de noter que l'énergie de rupture se rapproche de celle observée dans le cas A-R. Après une période de 28 jours, une désorption du H₂SO₄ se produit, caractérisée par des valeurs négatives.

Les données de % de sorption ainsi que les énergies Charpy (CE) correspondantes peuvent être présentées comme suit :

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{HCl} > \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{DW} > \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{CH_3COOH} > \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{H_2SO_4} \quad (V.2)$$

$$CE_{H_2SO_4} > CE_{As-Received} > CE_{HCl} > CE_{CH_3COOH} > CE_{DW} \quad (V.3)$$

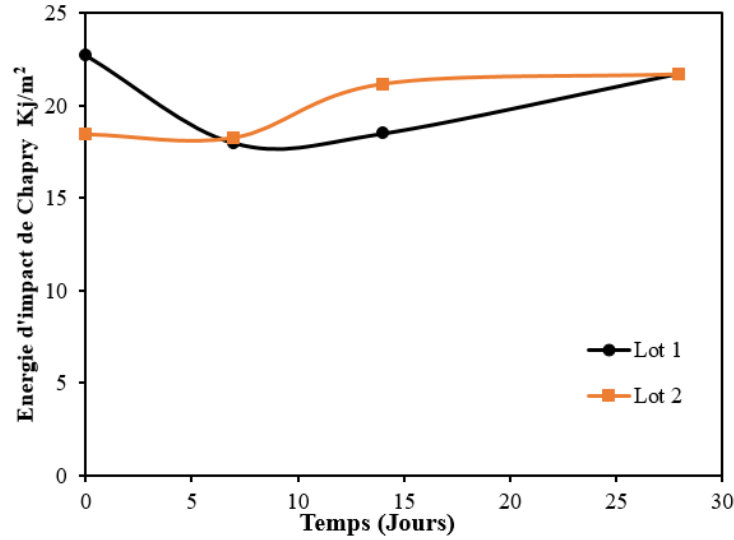


Figure V.7. Énergie d'impact de rupture en fonction du temps de vieillissement dans H_2SO_4 : Lot1 [15], Lot 2 : présente étude.

À 14 jours, une disparité au niveau de l'énergie de Charpy entre les lots 1 et 2 a été observée sur la Fig.V.7. Elle décroît pour le lot 1 tandis qu'elle augmente pour le lot 2, on observe que deux polymères identiques sur le plan de leur nature chimique ne produiront pas nécessairement des résultats identiques. Cela est dû à la morphologie cristalline, qui peut influencer les caractéristiques mécaniques du matériau. Cet impact découle directement de la contiguïté de la phase cristalline et génère un effet sur la phase amorphe, dont les propriétés dépendent de la densité des nœuds physiques, comme cela est détaillé dans le Chapitre 4.

Il est remarqué que le HDPE montre une sorption plus élevée de HCl par rapport aux autres milieux (Eq.V.2) ; Fig.V.1). Dans le même temps, l'énergie Charpy associée à HCl dépasse celle de CH_3COOH indiquant que la fragilité du polymère augmente rapidement avec les acides forts (Eq.V.3) ; Fig.V.4). On peut également déduire que l'absorption DW peut entraîner une réduction supplémentaire de l'énergie d'impact en raison de la capacité de gonflement continu des polymères semi-cristallins.

Cas 3 (vieillessement de 210 jours) : Pour une immersion de longue durée, la désorption rapide subie par HCl et H_2SO_4 est l'événement le plus frappant par rapport aux courbes CH_3COOH et DW (Fig.V.1). Pendant ce temps, DW a continué à se diffuser dans le HDPE suite à la sorption de type B [8,19] et provoquant l'épuisement des antioxydants et autres stabilisants [39]. On peut en déduire que l'énergie de rupture d'impact DW restera pendant un

certain temps inférieur à celle de AR. Entre 4 et 7 semaines, la prise de poids en pourcentage de CH₃COOH par le HDPE décrit une courbe de Fick linéaire et reste inférieure à 0,027 %. De plus, les énergies Charpy de HCl et CH₃COOH ont augmenté rapidement et se sont éloignées de la ligne de référence AR.

Les deux acides forts HCl et H₂SO₄ présentent des comportements distincts à long terme. On remarque une augmentation de l'énergie de rupture pour HCl, tandis qu'une diminution est observée pour H₂SO₄. Cette réduction de l'énergie de rupture pour H₂SO₄ peut s'expliquer par une désorption (-0,11%), entraînant une fragilisation marquée du matériau. Les deux observations sont résumées ci-dessous.

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{DW} > \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{CH_3COOH} > \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{HCl} > \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{H_2SO_4} \quad V.4$$

$$CE_{H_2SO_4} > CE_{HCl} > CE_{CH_3COOH} > CE_{As-Recieved} > CE_{DW} \quad V.5$$

Les positions des environnements HCl et DW dans les équations (V.4) et (V.5) sont complètement inversées, c'est-à-dire que les échantillons qui absorbent le plus donnent l'énergie Charpy la plus faible et vice versa. Comme mentionné précédemment, la détérioration du matériau se produit progressivement dans la structure du HDPE tout au long de l'hydrolyse et de la préparation à une défaillance ultime dans les acides forts. L'évolution vers une limite de gonflement par l'eau (et allant vers la saturation) et sa réversibilité sont considérées comme de possibles garanties pour la préservation de la structure en HDPE[21].

Les conclusions de l'étude menée par *Bin Laiwang et al.*[21] présentent les résultats expérimentaux relatifs à la résistance aux chocs du HDPE. La résistance moyenne du HDPE non exposé à des produits chimiques de haute pureté s'établissait à 50 ± 2,8 kgf. En ce qui concerne le HDPE immergé dans une solution de H₂SO₄ à une concentration de 96,0 % en masse (très concentré), les valeurs de résistance aux chocs étaient respectivement de 49 ± 5,0, 50 ± 3,5, 52 ± 5,8, 51 ± 5,4 et 41 ± 5,5 kgf pour des périodes d'immersion de 7, 14, 30, 60 jours et 2 ans. Les constatations expérimentales dans la même étude indiquent que, pour des intervalles courts (7, 14, 30 et 60 jours), le temps d'immersion et la résistance aux chocs ne manifestent pas de variations substantielles en présence d'acide sulfurique (H₂SO₄). Cela vient étayer de manière convergente les résultats obtenus dans la présente étude.

V.4. Analyse de la surface de rupture

L'analyse de la surface de rupture représente une étape essentielle pour démystifier les mécanismes qui ont engendré l'amorçage et la propagation des fissures, que ce soit au sein de tests en laboratoire ou en conditions réelles. Des informations qualitatives, voire quantitatives, peuvent être déduites de ces analyses, offrant ainsi des éclairages précieux pour élaborer des interprétations judicieuses. Bien qu'il existe quelques études portant sur les essais Charpy du PE, les investigations concernant les effets des environnements corrosifs suscités par les milieux acides sur le HDPE-100, spécifiquement utilisé pour le transport de gaz naturel, sont rares [9,11,12,13]. Les Fig.V.7-10 présentent des photomicrographies à faible grossissement, destinées à mettre en évidence diverses manifestations de surface associées à la propagation rapide des fissures.

Il convient de noter que chaque image associe les deux côtés des surfaces nouvellement fracturées. L'examen minutieux de chaque surface de rupture et de sa contrepartie symétrique devrait faciliter l'identification des caractéristiques macroscopiques et de certains détails inhérents. Les flèches horizontales signalent la direction dans laquelle les fissures se propagent sur les deux surfaces. Ainsi, ces illustrations offrent des exemples représentatifs de surfaces de rupture pour les spécimens soumis aux environnements AR, DW, CH₃COOH, H₂SO₄ et HCl. Dans l'ensemble, chaque image retrace une bande d'entaille, une mince ligne de coupe réalisée par le passage subséquent d'une lame de rasoir bien affûtée, un point de départ de fissure suivi d'une ou plusieurs stries, et enfin une ligne de fin d'arrêt [9,14]. Les flèches pointillées inclinées (1) et (2) indiquent les limites des deux points de départ principaux de fissure sur toutes les images (Fig. V.7 à V.10). Généralement, le premier point de départ correspond à ce que l'on appelle une « zone de craquelures » ou « zone de criques », qui constitue une caractéristique représentative de la phase initiale de propagation de la fissure. Cela se manifeste par une fibration graduellement voilée (éléments de surface éclaircis), encerclée d'un « halo » (flèche 1)[9,19,20].

La Fig.V.8 illustre une surface de rupture typique d'un spécimen tel qu'obtenu à l'origine, c'est-à-dire sans aucun vieillissement préalable. La section « b₁ » désigne le premier saut de fissure, correspondant à la taille de la zone de craquelures au moment de l'impact initial. À noter que les arcs d'essai subissent une rotation à environ la moitié de la longueur de la fissure, marquant ainsi un second saut de fissure distinct de nature cassante (Flèche 2)[5].

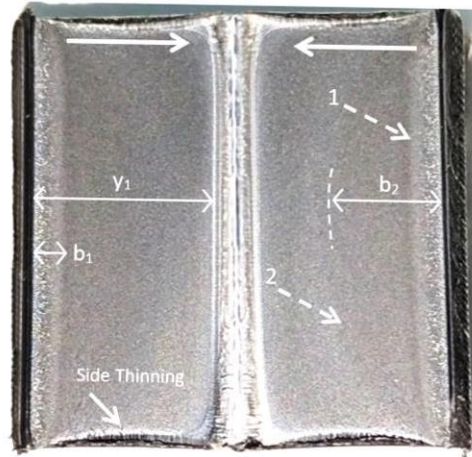


Figure V.8. Photomicrographie de la surface de rupture globale d'un spécimen non vieilli (AR) ; X~3,5 ; Les flèches horizontales indiquent la direction CP [5].

Le segment « b_2 » désigne la portée de saut dans la zone de propagation de type fragile (Fig.V.5). Le matériau HDPE ayant expérimenté la rupture montre un amincissement transversal de l'échantillon, appelé «lèvres de cisaillement», de chaque côté de la propagation de la fissure. La distance entre l'amorçage et la ligne finale d'arrêt de la fissure (plastification à grande échelle) est notée " y_1 " qui sera utilisée plus tard pour les comparaisons. De même, la Fig.V.9 illustre les surfaces de fracture des spécimens vieillis en DW et AA. Les marques de surface correspondant à l'effet du vieillissement et à la propagation des fissures sont également imprimées. Les deux sauts de crack sont toujours identifiables sur la base des flèches (1) et (2) avec lèvres de cisaillement en DW et AA. La surface de rupture observée apparaît rugueuse avec une tendance à la fragilité de surface probablement sous l'effet de la sorption à long terme, bien que la qualité des surfaces externes et internes de la conduite soit peu affectée par la DW. De plus, il faut noter qu'il y a une faible participation de DW dans les processus d'oxydation ; c'est-à-dire que les propriétés structurales du HDPE telles que la cristallinité et l'OIT sont peu affectées [19,21].

La Fig.V.10 illustre les surfaces de rupture après 7 mois de vieillissement dans l'acide chlorhydrique pour 2 éprouvettes identiques rompues dans les mêmes conditions (HCl-1 et HCl-2). Il est conclu que l'HCl semble être plus agressif que CH_3COOH (Fig.V.9b) et il a dévoilé une surface relativement similaire à celle de DW (Fig.V.9a). Les fibres à l'intérieur de la zone

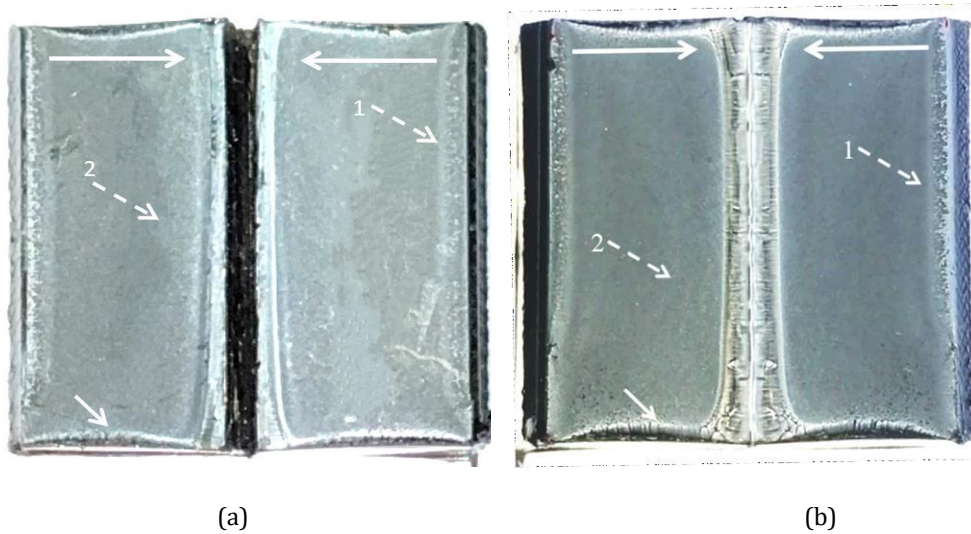


Figure V.9.Photomicrographies de la surface de rupture globale de spécimens vieillissés de 7 mois dans (a) DW et (b) 5 % CH₃COOH (AA) ; X~3,5 ; Les flèches horizontales indiquent la direction CP[5].

de craquelure sont assez tendues, la limite b_2 est plutôt diffuse et l'amincissement latéral est important. L'étendue de la zone de craquelures ou criques dans HCl, représentée par la distance b_1 (voir Fig.V.7), est plus grande que celle de CH₃COOH (Fig.V.9b). En revanche, les limites de b_2 sont facilement distinguables et définitivement gravées sur les surfaces (Fig.V.10a-8b). La surface de rupture est incontestablement de nature fragile car elle présente des zones localisées d'arrachement de matière ; flèches (3); (Fig.V.10a). En améliorant le contraste de l'image, la traînée de la zone de criques est rendue visible avec des fibres étirées avec son "Halo" complémentaire.

De plus, la fragilisation est beaucoup plus prononcée au niveau de la ligne d'arrêt des fissures comme indiqué par les flèches (4). Le TableauV.2 récapitule les paramètres quantifiés (b_1 , b_2 et y_1) comme expliqué dans la Fig.V.8 avec des commentaires pertinents après 7 mois d'exposition. Il semble que les deux facteurs (%) amincissement et b_1 soient amplifiés pour le cas HCl tandis que DW et AA ont des tendances similaires (moins amincissement et b_1 plus petit). Le paramètre b_2 reste une approximation pour DW et CH₃COOH. Néanmoins, le paramètre y_1 est pratiquement le même pour tous les environnements suggérant que la ligne finale d'arrêt de fissure s'est produite dans des conditions plus ou moins comparables.

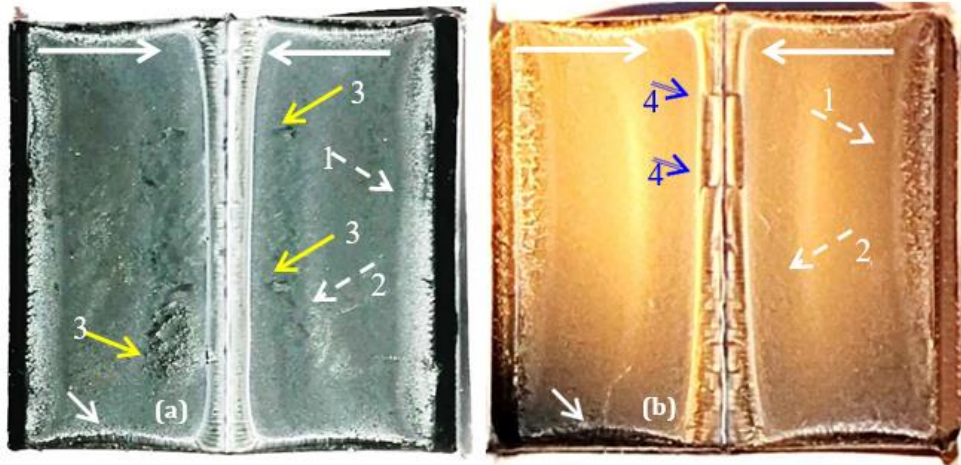


Figure V.10. Photomicrographies globales des deux surfaces de rupture après 7 mois de vieillissement dans du HCl (20 %) avec différents contrastes, (a) image régulière en noir et blanc et (b) image améliorée (observation en lumière polarisée) ; X~3,5 [5];

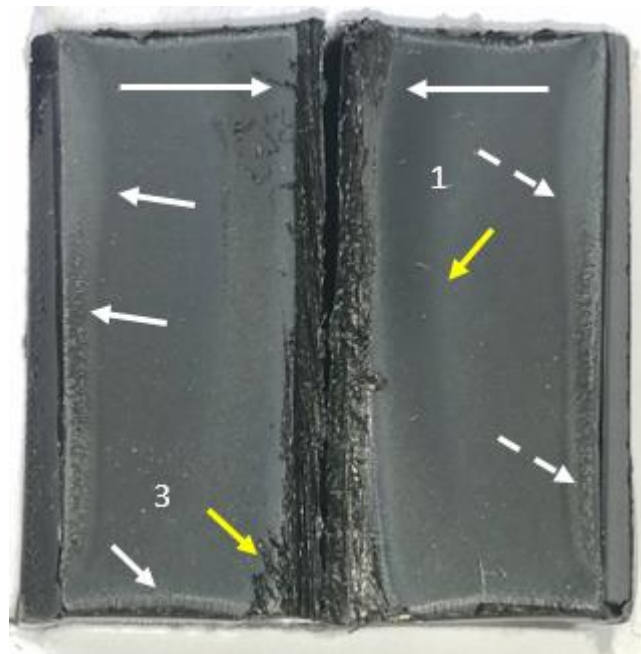


Figure V.11. Photomicrographie globale d'une surface de rupture après 7 mois de vieillissement dans H₂SO₄ 20 % ; X~3,5 ; Les flèches horizontales indiquent la direction CP[5].

Tableau V.2. Amincissement, bandes et positions élastiques à partir de la surface de fracture après 7 mois de vieillissement

Milieu	$\Delta t/t_0$ (%)	Saut d'initiation (b_1 ,mm)	Bande de Propagation, (b_2 ,mm)	Début écoulement (y_1 ,mm)	Observations optiques
As-Received(A R)	6.14	4.0	16.2	26.5	Fibrilles étirées dans b_1 , surface de propagation lisse, limites diffuses de la bande b_2
DW	5.83	3.8	14.4	26.3	Ligne d'initiation blanchie, Fibrilles moins denses au sein de b_1 , Fibrilles dispersées autour de b_2 , Échantillon se brisant en 2 parties.
CH ₃ COOH	5.67	3.7	20.1	25.9	Matière fortement étirée au front d'initiation, Fibres allongées au sein de b_1 , b_2 : très diffuses (floues), Lèvres de cisaillement importantes (écoulement)
HCl	7.40	5.5	16.5	26.3	Plus grand b_1 , fibrilles à forte élasticité dans b_1 , limites b_2 distinguables, fragilisation de grande surface, b_2 : zone de déracinement de matériau.
H ₂ SO ₄	7.49	5.1	16.0	26.2	Plus grand b_1 , fibres à haute élasticité, limites b_2 sans ambiguïté, surface de fracture grossière dans la zone de propagation (à proximité de b_2).

V.5. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a présenté une nouvelle approche visant à caractériser les propriétés de sorption et de résilience mécanique des conduites de gaz en HDPE après un vieillissement chimique à court et à long terme. Les résultats obtenus ont conduit à plusieurs conclusions significatives :

- L'utilisation d'éprouvettes non standards s'est révélée pertinente pour des expériences de fissuration sous contrainte environnementale plus représentatives, en tenant compte de la préservation de l'histoire thermomécanique du matériau. Cette approche ouvre la voie à l'extension des normes d'essai actuelles.

- La méthodologie adoptée a permis de caractériser la sorption des acides faibles et forts, dévoilant un accroissement maximal de 20 % enregistré pour HCl au cours des deux premières semaines, suivi d'une désorption quasi intégrale au cours des 28 semaines conséquentes.
- Une désorption aboutissant à des valeurs négatives a été constatée pour H₂SO₄, ce qui indique une dégradation des antioxydants.
- L'analyse basée sur la classification de sorption de Weitsman a identifié l'acide acétique comme relevant du type (B), tandis que les acides chlorhydrique et sulfurique ont été classés en tant que type (D), fournissant ainsi des données précieuses quant aux mécanismes de diffusion impliqués.
- Les essais d'énergie Charpy ont dévoilé des variations significatives en fonction des environnements de vieillissement, avec une résilience accrue mais une fragilité apparente pour les échantillons exposés à HCl et CH₃COOH.
- Les analyses fractographiques ont confirmé que l'amorçage des fissures était influencé par une zone de craquelure, tandis que la taille de la zone et d'autres paramètres ont été amplifiés pour les échantillons exposés aux acides.
- Les résultats suggèrent que la combinaison des processus chimiques et mécaniques au fil du temps offre une représentation réaliste des déformations subies par le matériau vieilli.
- L'approche basée sur le pourcentage de réduction de la surface transversale à la rupture a permis d'approcher la ductilité, révélant des augmentations significatives pour les vieillissements dus aux acides forts HCl et H₂SO₄.

Ces conclusions soutiennent l'idée que de telles études peuvent contribuer de manière significative à établir la durabilité et la fiabilité des tuyaux en HDPE lors du service, et en particulier en interaction avec des environnements agressifs.

Références bibliographiques

- [1] American Water Works Association, PE Pipe - Design and Installation (2006) Manual of water supply practices – AWWA M55 (# 30055PA), 1st Ed., Denver, CO., 151. <https://www.awwa.org>
- [2] ISO 1167-1. Thermoplastics pipes, fittings and assemblies for the conveyance of fluids –Determination of the resistance to internal pressure http://www.dr.iso.ir/standards/iso/ISO_1167_1_2006,Thermoplastics.pdf

- [3] The Plastics Pipe Institute (2008) Handbook of Polyethylene Pipe: Inspections, Tests and Safety Considerations, Chap. 2, 2nd Ed., Irving, TX, 15-41 https://www.plasticpipe.org/MunicipalIndustrial/Shared_Content/Shop/PE-Handbook
- [4] Zanzinger H, Engelsing K, Hausmann S. Durability of polyethylene geopipes for landfill applications after several years in service. 10th Inter. Conf. on Geosynthetics, ICG'2014, 2014.
- [5] Berkas K, Chaoui K, Ghabeche WG, Alimi L, Guenouche A, Melais FZ. Environmental stress cracking of chemically aged HDPE-100 gas pipe under impact fracture mode. Res. Eng. Struct. Mater., 2023; 9(4): 1181-1199. <http://dx.doi.org/10.17515/resm2023.737ma0411>
- [6] Randová A. New approach for description of sorption and swelling phenomena in liquid + polymer membrane systems, Sep. Purif. Technol., vol. 179, pp. 475–485, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.02.032
- [7] Kriston J., Foldes F., Staniek S, Pukanszky M., Dominating reactions in the degradation of HDPE during long term ageing, vol. 93, pp. 1715–1722, 2008 <https://doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.006>
- [8] Weitsman YJ. Fluid effects in polymers and polymeric composites. Chap. 4, p. 31- 32, Mechanical Engineering, 2012; New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1059-1>
- [9] Deblieck RAC, Van Beek DJM, McCarthy M, Mindermann P, Remerie J, Lager B, Lach R, Grelrlmann W. A Simple Intrinsic Measure for Rapid Crack Propagation Polyethylene Pipe by Elastic-Plastic Fracture Mechanics. Poly. Eng. & Sci. 2016; 1-9. <https://doi.org/10.1002/pen.24380>
- [10] Andreassen E, Nord-Varhaug K, Hinrichsen EL, Persson AM. Impact fracture toughness of polyethylene materials for injection moulding. Conf. PPS07EA, Polymer Processing Society, Gothenburg, Sweden, 2007. <https://www.researchgate.net/publication/237272308>
- [11] ASTM-D1693. Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics. Book of Standards. 11. 2021.
- [12] Lee CS, Epstein MM. Fracture Surface Features of Polyethylene Pipe Samples. Polymer Eng. & Sci., 1982; 22(9): 549 - 255. <https://doi.org/10.1002/pen.760220906>
- [13] Niglia J, Cisilino A, Seltzer R, Frontini P. Determination of impact fracture toughness of polyethylene using arc-shaped specimens. Engineering Fracture Mechanics, 2002; 69(12):1391-1399. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(02\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(02)00008-5)
- [14] Liang H, Yang CD, Ceng-dian L. The determination of JIC for polyethylene pipe using non-standard arc-shaped specimen. Int. J. of Pres. Ves. and Pip., 1999; 76(9):647 - 651. [https://doi.org/10.1016/S0308-0161\(99\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0308-0161(99)00032-0)

- [15] Guenouche A (2022). Etude de l'effet de l'acide sulfurique et d'un solvant à base de toluène-méthanol sur la résistance aux chocs d'un tube HDPE (gaz). Master of Science, Mech. Eng. Dept., Badji Mokhtar University, Annaba, Algeria.
- [16] Chabbi F. Analyse de la durabilité des matériaux polymériques et composites en contact avec des fluides Mémoire de Magistère (2012), Mech. Eng. Dept., Larbi Ben M'Hidi University, Oum El-Bouaghi, Algeria.
- [17] Alimi L, Chaoui K. Compatibility study of high density polyethylene grade 80 gas pipe with synthetic polyglycol-based brake oil. Journal of Elastomers & Plastics 2024, Vol. 0(0) 1–29. <https://DOI:10.1177/00952443241238451>
- [18] Laiwang B., Liu S H., Chi J H., M. Sen Wen, and Shu C. M., Safety evaluation of different acids in high-density polyethylene. J. Loss Prev. Process Ind., vol. 63, p. 103991, 2020, <https://doi:10.1016/j.jlp.2019.103991>
- [19] Zhu Y T, Wu XL. Ductility and plasticity of nanostructured metals: differences and issues. Materials Today Nano, vol. 2, pp. 15 - 20, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.09.004>

CHAPITRE VI :
**CARACTERISATIONS PHYSICO-
CHIMIQUES DU HDPE VIEILLI DANS
DES ACIDES**

VI.1. Introduction

La durabilité et la performance à long terme des tubes en HDPE sont inéluctablement liées à la compréhension détaillée de la structure, de la distribution des propriétés et de la réaction face au phénomène de vieillissement sous toutes ses formes. Les différentes propriétés de ces tubes sont particulièrement influencées par les conditions de leur historique thermomécanique durant la fabrication. Les propriétés des polymères peuvent également être influencées par divers facteurs, surtout lorsqu'ils sont exposés à des températures dépassant le seuil fixé par les normes dédiées à chaque famille de plastiques [1-3]. La performance des canalisations en polymères est fondamentalement régie par trois facteurs majeurs à savoir ; (1) la nature du matériau, (2) l'environnement externe de service et (3) la contrainte appliquée suite aux charges subies [2,3]. Généralement, les caractéristiques liées au matériau et qui comprennent le comportement de la résine, les additifs employés et le (ou les) procédé de production, jouent un rôle déterminant sur la qualité et sur la durabilité du produit final. Pour rappel, les facteurs environnementaux ont été discutés dans le Chapitre II. En d'autres termes, les conduites en plastiques utilisées principalement dans des applications d'approvisionnement en eau et en gaz naturel, les facteurs température, milieu et charge interne émergent comme les paramètres critiques qui édifient les performances des tuyaux ayant subis le vieillissement. Ainsi, l'analyse approfondie de la structure devient impérative pour décrypter les mécanismes de dommage ou de rupture sous-jacents, identifier les points faibles pouvant être atteints en premier lieu et orienter après le diagnostic tout développement de solutions visant à optimiser la durabilité et la résilience des réseaux de tubes en matières plastiques [4].

Ce chapitre se concentre sur une analyse approfondie de la structure des tuyaux HDPE, en mettant particulièrement l'accent sur les aspects liés à l'hétérogénéité et aux effets du vieillissement. Pour ce faire, nous avons adopté une approche multidisciplinaire en intégrant les techniques analytiques disponibles que sont la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

Des échantillons vierges ont été examinés dans le but de comprendre la structure fondamentale originelle du matériau, tandis que des échantillons ayant subi un processus de vieillissement ont été étudiés pour examiner les modifications qui se sont produits au fil du temps. Par ailleurs, une analyse a été réalisée en parcourant la paroi du tuyau, permettant ainsi d'appréhender les variations locales et de fournir une compréhension globale de la structure du

matériau dans son environnement d'essai. Les résultats de cette étude sont essentiels pour orienter le développement de stratégies de maintenance préventive et d'améliorer la conception en vue de garantir une performance constante.

VI.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

VI.2.1. Résultats et discussion

VI.2.1.1. Avant vieillissement (As-Received)

En comparaison avec les modifications observées dans les propriétés mécaniques et d'autres caractéristiques globales (comme abordé dans les Chapitres IV et V), les altérations dans les propriétés de surface se manifestent de manière plus prononcée au cours du processus de vieillissement du polyéthylène. Dans le cadre de l'exploration de la structure organique, la spectroscopie infrarouge (IR) se révèle être un outil d'une importance considérable. Afin de caractériser de manière approfondie les changements structurels des tubes en HDPE tout au long du processus de vieillissement, des essais de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectués sur les échantillons issues du même tube en HDPE présentant un vieillissement dans divers intervalles de temps dans deux milieux d'acides forts. La [Fig.VI.1](#) présente un spectre FTIR des trois couches du pipe HDPE-100 (externe, intermédiaire et interne) qui correspondent respectivement à 2, 6 et 11mm de la paroi, avec trois doublets intenses correspondant au groupe méthylène (CH₂) à 730 cm⁻¹ et 718 cm⁻¹, 1472 cm⁻¹ et 1460 cm⁻¹, ainsi qu'à 2917 cm⁻¹ et 2849 cm⁻¹. On peut également observer des pics caractéristiques du groupe vinyle (C=C) dans la plage de 1000 cm⁻¹ à 900 cm⁻¹, du groupe carbonyle (C=O) dans la plage de 1800 cm⁻¹ à 1500 cm⁻¹ et du groupe hydroxyle (OH) dans la plage de 3600 cm⁻¹ à 3100 cm⁻¹ [5,6].

Les principales bandes du HDPE comprennent une bande localisée autour de 2900 cm⁻¹, attribuable à l'étirement asymétrique des groupes CH₂, une bande vers 1480-1470 cm⁻¹ révélant une déformation en flexion, ainsi qu'une autre bande à 731-72 cm⁻¹ indiquant une déformation de basculement [6,7]. La bande repérée aux environs de 1728 cm⁻¹ résulte de l'étirement du C=O, tandis qu'à 1658 cm⁻¹, un pic signale l'étirement de la liaison C=C ([Tableau VI.1](#)). Par ailleurs, un pic est souvent identifié à 700 cm⁻¹ suggérant une déformation de la liaison C-H.

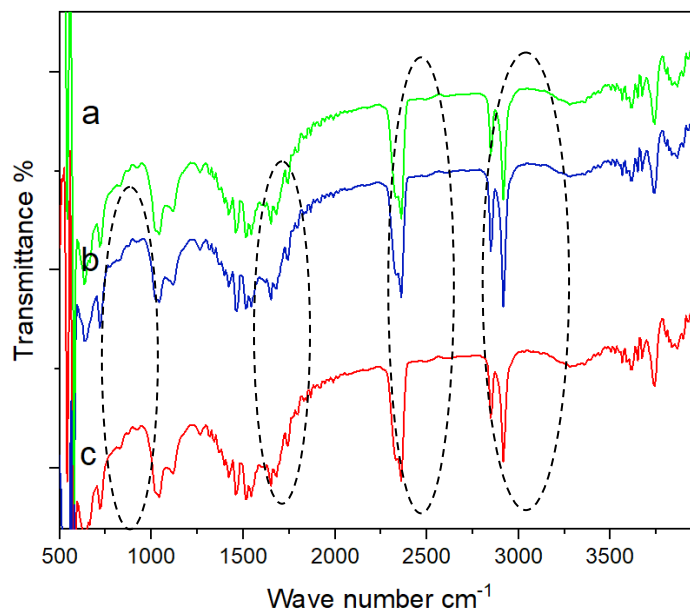


Figure VI.1. Forme d'onde FTIR de 3 couches non vieilles (As-Received) : (a) interne ; (b) intermédiaire et (c) externe.

Tableau VI.1. Attribution des principales bandes du spectre infrarouge du PE vierge.

Characteristic peaks (cm ⁻¹)	Functional groups	Type of vibration	Ref.
3400	O-H	Stretch Alcohols (Water molecules)	[7]
2915	CH ₂	C-H stretching	[6-8]
2845	C-H	stretching	[6]
2722	H-C=O	Stretch Aldehydes	[8]
1715	C=O, RR' > CO	stretching where R et R' are aliphatic groups	
1626.99	C=C	Stretch Alkenes	
1462 and 1472	CH ₂	Bending deformation	
1117	C-O	Stretch 3 alcohols	[6,8]
730	CH ₂	rocking	
717	CH ₂ - amorph	rocking	[8]

L'analyse révèle une quasi-identité entre les trois couches, tandis que de légères variations d'intensité des pics sont observées dans la couche interne par rapport à celles de l'externe et de l'intermédiaire. Cette disparité pourrait être attribuable au refroidissement brusque subi par la couche externe du tube lors de l'extrusion (Quenching). Il est également pertinent de noter que la couche externe du tube a potentiellement été exposée de manière indirecte aux rayons

ultraviolets lors de son acquisition, induisant ainsi éventuellement une certaine hétérogénéité structurale en comparaison avec les deux autres couches.

VI.2.1.2. Cas de vieillissement dans H₂SO₄

L'effet chimique est l'extension ou l'approfondissement des effets sur le polymère après la dégradation. Le polymère peut perdre son élasticité et sa résistance en cas de rupture à cause d'une force externe. Lors de la dégradation, un clivage des liaisons chimiques se produira au niveau de la chaîne principale d'une macromolécule. Ce phénomène est provoqué par deux paramètres qui sont le type d'énergie et le mécanisme de dégradation de la chaîne[9]. La Fig.VI.2 illustre les spectres de transmission infrarouge de la couche externe du matériau HDPE en fonction de la durée d'exposition à la solution de H₂SO₄. Ces spectres présentent des différences notables par rapport au spectre de transmission infrarouge initial (As-Received : AR). La principale différence entre les spectres correspondant aux échantillons non vieillis et vieillis réside dans l'intensité des bandes et la disparition de quelques pics.

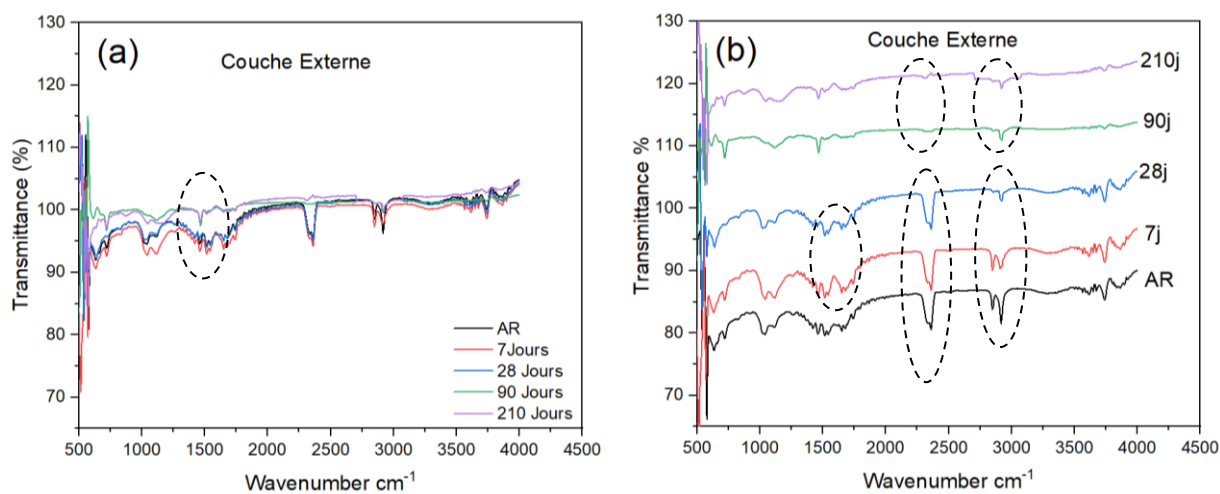


Figure VI.2. Formes d'ondes FTIR de la couche externe des échantillons vieillis dans 20% H₂SO₄ et (b) spectres séparés présentant les pics de chaque période de vieillissement.

Dans la couche externe, les observations révèlent une diminution de l'intensité du signal et la disparition de certains groupes pour les échantillons vieillis, comme illustré dans la Fig.VI.2a. Après une période de vieillissement de 7 jours, aucune altération n'est perceptible sur les spectres de cette couche. Cependant, après 28 jours de vieillissement, une diminution significative de l'intensité de l'absorption correspondant à 2900 cm⁻¹ est constatée (Fig.VI.2b), marquant le commencement de la disparition de cette bande. Au cours des périodes 90 et 210,

ce pic a quasiment disparu. Les variations d'intensité observées peuvent être considérées comme suffisantes pour refléter les premiers signes du début de la scission et de la rupture des chaînes polymériques. Ces transformations structurelles sont explicitement attribuées à l'effet du vieillissement par les acides. Ces résultats confirment une fois de plus le début d'une dégradation mécanique tel que décrit dans la littérature [5], ainsi que l'impact du vieillissement par immersion et le contact avec des oxydants puissants comme le chlore [9]. Les périodes de vieillissement 90 et 210 jours sont caractérisées par une diminution significative du spectre vers 2330 cm^{-1} qui est attribuée aux doubles liaisons continues insaturées ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) ou aux triples liaisons, validant ainsi l'impact de l'acide sulfurique sur le matériau [10].

Enfin, dans les spectres des échantillons soumis à un vieillissement de 7 et 28 jours, une augmentation est notée au niveau d'une bande asymétrique, centrée à 1600 cm^{-1} . Cette caractéristique spectrale est associée aux modes de flexion de l'eau absorbée, intrinsèquement liée à la présence de la solution d'acide sulfurique, comme discuté de manière explicite dans le Chapitre V, section V.2. Il est constaté qu'au-delà de cette période, aucune trace de cette bande n'est détectée et vraisemblablement, ce phénomène serait imputable à un processus de désorption déjà observé dans les polyéthylènes.

En ce qui concerne les couches intermédiaire et interne, le vieillissement à l'acide sulfurique vu par l'analyse des spectres de transmission montre une convergence remarquable des 2 comportements qui restent suffisamment distinctes de celles de la couche externe. Comme illustré dans les Figs.VI.3 et VI.4 l'analyse des spectres de ces 2 couches (interne et intermédiaire) ne révèle aucun changement typique dans la bande correspondante à 2900 cm^{-1} au cours de la période de vieillissement examinée. Aussi, aucune diminution notable de l'intensité de l'absorption n'est observée après 28 jours de vieillissement (Fig.VI.2b) indiquant que le pic est resté stable. Les résultats montrent l'absence de signes de disparition de cette bande au cours des périodes 90 et 210 jours, suggérant une résistance accrue de la couche interne et intermédiaire aux effets du vieillissement.

Néanmoins, il y a eu une diminution du spectre à 2330 cm^{-1} pour les périodes 7 et 28 jours et une nette disparition après 90 et 210 jours de vieillissement ; sachant que cette bande est attribuée aux doubles liaisons continues insaturées ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) ou aux triples liaisons comme déclaré auparavant [10]. La principale différence entre les spectres de ces deux couches correspondant aux échantillons vieillis réside uniquement dans l'intensité des bandes.

La diminution de l'intensité du signal et la disparition de certains groupes sont observées. Par exemple, toutes les absorptions suivantes (correspondant à 2300 et 730 cm^{-1} .) ont été diminuées en termes d'intensité. Cela indique un commencement de la disparition de ces bandes (Voir Fig. VI.3a).

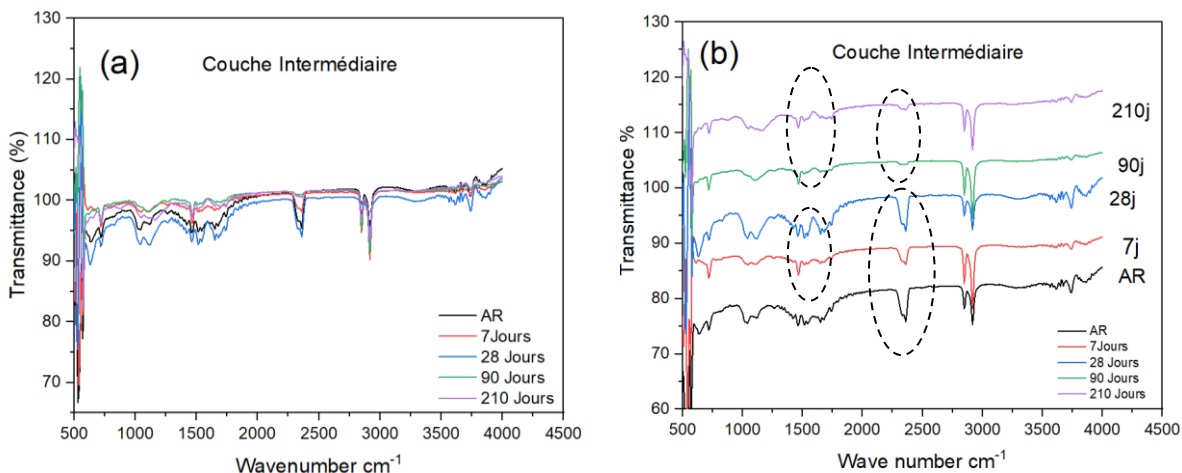


Figure VI.3. (a) Forme d'ondes FTIR de la couche intermédiaire de tubes vieillis dans H_2SO_4 , (b) spectres séparés.

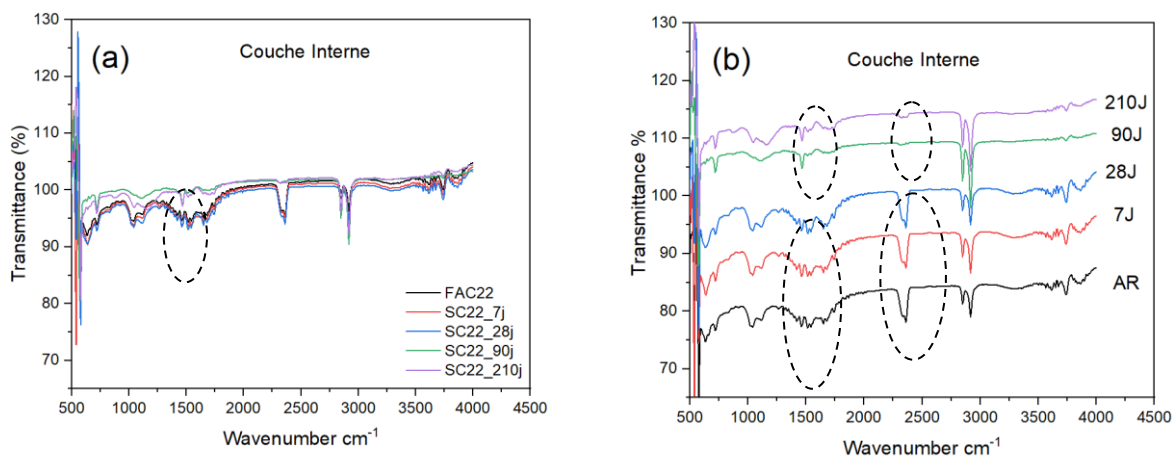


Figure VI.4. (a) Forme d'ondes FTIR de la couche interne de tubes vieillis dans H_2SO_4 , (b) spectres séparés.

Pour les trois couches (externe, intermédiaire et interne) aucune bande hydroxyle n'est apparue entre 3200 et 3400 cm^{-1} , ce qui prouve que la chaîne carbonée (C-C, C-H) ne s'est pas rompue et qu'aucune trace des atomes d'oxygène n'a été introduite au cours du vieillissement pour toutes les couches.

VI.2.1.3. Cas de vieillissement dans HCl, 20%

Dans cette étude, le vieillissement dans une solution d'acide chlorhydrique a aussi été examiné pour établir les changements ayant eu lieu au niveau de la structure en comparaison le cas de l'acide sulfurique. En analysant les spectres obtenus par FTIR des échantillons soumis à un vieillissement dans HCl, des variations significatives sont observées. Un ensemble de nouvelles bandes s'est manifesté tandis que d'autres pics ont disparu dans les spectres à la suite de l'exposition à l'acide chlorhydrique comme présenté dans les Figs.VI.5, VI.6 et VI.7. Pour les 3 couches étudiées, une bande hydroxyle ($-OH$) est apparue entre 3550 et 3400 cm^{-1} après 7 et 28 jours d'immersion avec un pic plus net sur la couche externe, ce qui prouve une oxydation suivie d'un début de rupture des chaînes et que des traces d'atomes d'oxygène sont détectées au cours du vieillissement, comme cela a été rapporté par *Castillo Montes et al.*[9]. En revanche, aucune trace de ce pic n'est détectée dans les spectres de 210 jours. L'apparition de liaisons hydroxyles ($-OH$) a été précédemment documentée comme un indicateur de dégradation dans le contexte du (PE), du (PVC) et du (cPVC). Les travaux de *Colin et al.*[13] se sont principalement concentrés sur des échantillons de canalisations en PE exposés à une solution d'eau contenant du dioxyde de chlore (ClO_2^-) et ont déjà signalé une augmentation de l'absorption des groupes hydroxyles, confirmant ainsi les résultats de cette étude.

Cependant, une augmentation d'une bande asymétrique, centrée à 1600 cm^{-1} , dans les spectres vieillis de 7, 28 et 210 jours, est constatée pour les trois couches (Figs.VI.5, VI.6 et VI.7). Nécessairement, ceci correspond aux modes de flexion de l'eau absorbée contenant la solution HCl. Une nouvelle bande de transmission émerge entre 1600 et 1700 cm^{-1} , correspondant à la bande de transmission du groupe carbonyle ($C=O$) associée aux groupes fonctionnels carboxyles tels que les cétones, aldéhydes, lactones, cétones insaturées alpha et bêta. Ceci indique une oxydation de la surface du tube, confirmant ainsi la fragilisation de la surface comme mise en évidence par *Almond et al.*[12]. En considérant le pic à $1680-1780\text{ cm}^{-1}$ comme le pic de transmission du groupe carbonyle et le pic à 1460 cm^{-1} comme le pic de référence, ces deux pics peuvent être utilisés pour représenter de manière pratique l'indice carbonyle.

L'apparition d'un nouveau pic IR (FTIR) autour de 1742 cm^{-1} dans un échantillon de la couche externe vieilli peut indiquer le début d'une oxydation des groupes fonctionnels. Le pic à 1742 cm^{-1} est généralement associé à la présence de groupes cétones, qui peuvent être formés par oxydation des groupes méthyles [9,12]. Selon *Castillo Montes et al.*[12], l'oxydation des groupes fonctionnels peut se produire à la suite d'une exposition à l'air, à la chaleur ou même à la lumière. Elle peut entraîner une dégradation de la qualité du matériau et une diminution de ses propriétés physiques et mécaniques. Il est important de noter que l'apparition du pic à 1742 cm^{-1} ne signifie pas inévitablement que le matériau est complètement endommagé ou inutilisable. Cependant, cela peut indiquer que le matériau doit être examiné plus attentivement pour déterminer l'étendue de la dégradation et quelles sont les mesures appropriées à prendre pour corriger ou prévenir davantage de dégradation comme il est indiqué dans des études de vieillissement récentes[10].

Un pic situé aux environs de 2330 cm^{-1} , attribué aux doubles liaisons continues insaturées ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) ou aux triples liaisons continues d'être observé pour les 3 couches. À mesure que la durée d'exposition augmente, la hauteur du pic correspondant aux liaisons insaturées diminue de manière significative. Cette observation confirme l'impact de la solution de HCl sur le

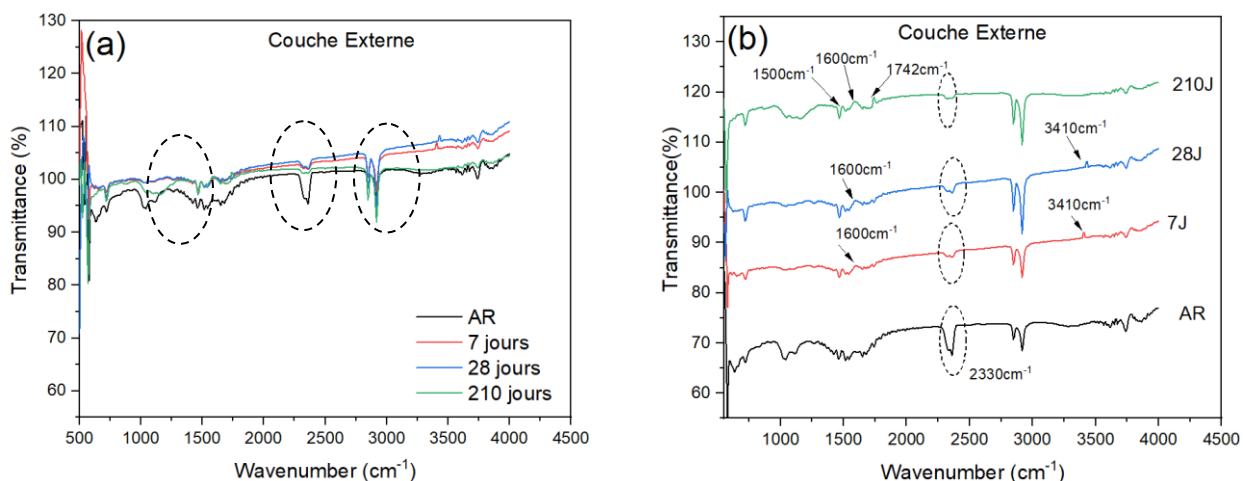


Figure VI.5. (a) Forme d'onde FTIR de la couche externe de tuyaux vieillis dans 20% HCl, (b) spectres séparés présentant les pics de chaque période de vieillissement.

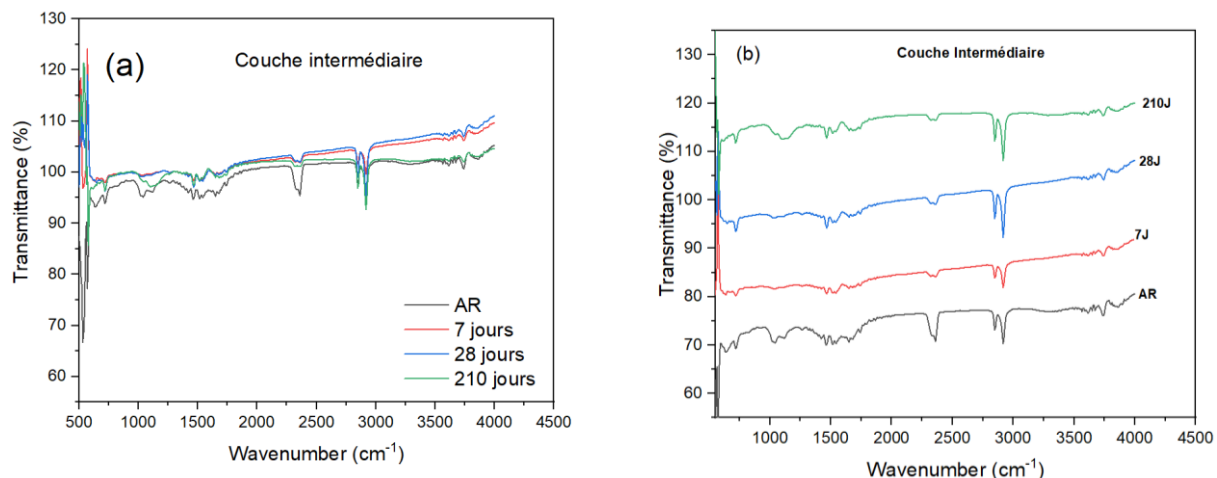


Figure VI.6. (a) Forme d'onde FTIR de la couche intermédiaire de tuyaux vieillis dans 20% HCl, (b) spectres séparés présentant les pics de chaque période de vieillissement.

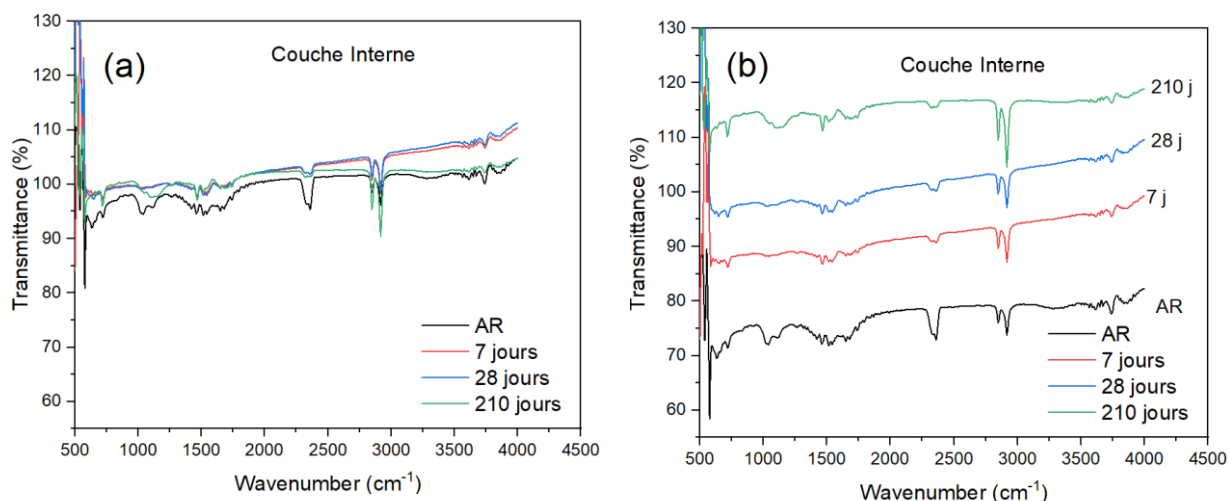


Figure VI.7. (a) Forme d'onde FTIR de la couche interne de tubes vieillis dans HCl, (b) spectres séparés.

polyéthylène haute densité (HDPE), qui est un constat similaire à celui observé lors de l'exposition à H₂SO₄. Ces résultats soulignent la sensibilité du HDPE aux effets des agents chimiques, mettant en évidence les modifications induites dans sa structure moléculaire.

VI.2.1. 4. Calcul de l'Indice de Carbonyle (CI) du HDPE

Le HDPE est principalement constitué de chaînes de polyéthylène linéaires. L'indice de carbonyle (CI) est une mesure de la quantité de groupes fonctionnels carbonyle (C=O) présents dans le matériau. Dans le cas du HDPE, la présence de groupes carbonyle est

indésirable car elle peut indiquer une dégradation du matériau causée par des conditions de traitement ou de stockage inadéquates. En d'autres termes, un indice de carbonyle élevé dans le HDPE peut être un indicateur que le matériau est de qualité inférieure et moins résistant aux conditions environnementales. Les propriétés mécaniques et la durée de vie du matériau peuvent être affectées par la présence de groupes carbonyle [9,13]. L'utilisation de l'indice de carbonyle (CI) comme mesure est adoptée pour surveiller l'évolution dans le temps de la dégradation des polyoléfines. Il se concentre spécifiquement sur les espèces de carbonyle, qui sont des groupes fonctionnels contenant un atome de carbone doublement lié à un atome d'oxygène, et qui sont formées lors de la dégradation des polymères. Les espèces de carbonyle absorbent la lumière dans la gamme de 1700 à 1770 cm^{-1} , et l'indice de carbonyle mesure le rapport de l'absorbance de cette bande par rapport à un pic de référence [9,12-14].

Cette mesure est utile pour prédire la durée de vie des polyoléfines et pour développer des additifs spécifiques de stabilisation pour les matériaux. Les additifs peuvent être utilisés pour ralentir le processus de dégradation tout en neutralisant les espèces de carbonyle et en empêchant leur (re)formation. En surveillant les modifications de surface en fonction des nouvelles espèces de carbonyle présentes, l'indice de carbonyle peut également être utilisé pour suivre les réactions ciblées d'oxydation telles que l'ozonolyse, qui peut être réalisée par des procédés tels que la copolymérisation. Ainsi, CI est un outil important pour surveiller la dégradation des matériaux polymères et développer des stratégies pour prolonger leur durée de vie [12].

L'ATR-FTIR pour les gammes de 400 à 4000 cm^{-1} a été utilisée pour analyser la variation des groupes fonctionnels d'échantillons due à l'exposition à l'acide sulfurique à différentes périodes. La variation des groupements fonctionnels a été évaluée en calculant l'indice de carbonyle par le rapport des aires sous les pics de 1770 à 1700 cm^{-1} aux aires sous les bandes de 1423 à 1495 cm^{-1} comme rapporté dans les références [12,14].

$$CI_{PE} = \frac{\sigma_{1770} - \sigma_{1700}}{\sigma_{1495} - \sigma_{1423}} \quad (\text{VI.1})$$

La Fig.VI.8 montre l'évolution de l'indice (CI) en fonction du temps d'exposition dans les solutions de H_2SO_4 et HCl pour les trois couches de tube discutées ci-dessus.

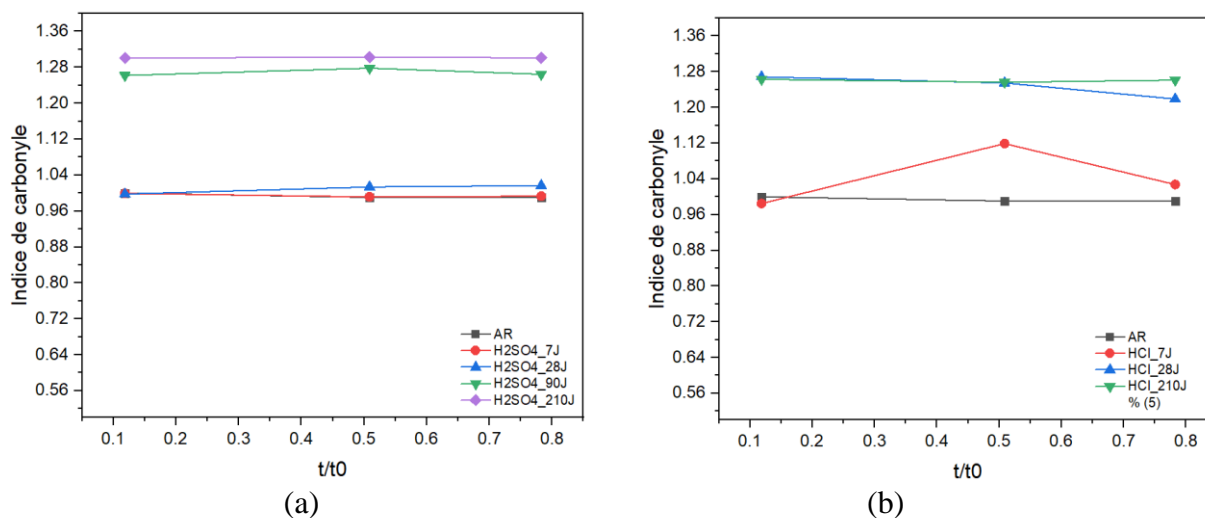


Figure VI.8. Indice de carbonyle de HDPE filament Avant et après vieillissement (a) : H₂SO₄ ; (b) : HCl.

Les résultats obtenus à partir des données FTIR (Fig.VI.8) indiquent l'absence d'une disparité significative concernant l'indice de carbonyle à travers l'épaisseur de la paroi du tube, les spectres des régions de CI sont présentés dans l'annexe B. Les observations figurant dans la Fig.VI.8a révèlent une augmentation graduelle de l'Indice de Carbonyle (CI) à mesure que la durée d'exposition s'accroît pour l'environnement H₂SO₄. Au terme de 7 jours d'exposition, le CI demeure inchangé, tandis qu'une augmentation discrète devient perceptible après 28 jours. Néanmoins, les évolutions les plus significatives du CI se manifestent après 90 et 210 jours de vieillissement, avec des accroissements notables de 26% et 30%, respectivement, pour l'ensemble des trois couches considérées.

Les résultats de l'environnement HCl illustrés dans la Fig.VI.8b montrent une similitude globale avec l'environnement H₂SO₄, ou les plus grandes valeurs de CI sont enregistrées dans les durées de 28 et 210 jours avec un pourcentage de changement de 26% et 27%. Les spectres des échantillons vieillis indiquent que des cétones, des acides carboxyliques, des esters et des aldéhydes se sont formés dans des conditions de vieillissement chimique accéléré. Ces groupes étaient plus importants dans les échantillons exposés à 90 et 210 jours, comme expliqué ailleurs [9,13]. L'augmentation des pics de la région carbonyle pour les durées de 7 et 28 jours était moins significative que celle résultant de 90 et 210 jours, ce qui suggère une moindre dégradation à court terme. Dans les 4 premières semaines, les spectres ART-FTIR

étaient presque similaires à ceux de l'échantillon AR. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la formation de CI ou carbonyle dépend non seulement de la formation des liaisons carbonyle, mais également de la dégradation des pics stabilisants ou antioxydants. Comme dans la période de 90 et 210 jours, la perte des pics dans la région de 1500 à 1600 cm^{-1} (Fig.VI.2) était le résultat de la perte du stabilisant, principalement l'Irganox 1010, comme rapporté dans l'étude de *CastilloMontes et al.*[9]. En effet, CI se révèle être un paramètre essentiel pour évaluer la dégradation des thermoplastiques. Dans l'étude de *Campanale Claudia et al.* [14], qui se focalise sur la dégradation par photo et thermo-dégradation des échantillons en micro-plastique, le CI est employé comme indicateur de dégradation. Par ailleurs, une autre recherche menée par *Imtiaz et al.* [15] a porté sur des expériences de vieillissement accéléré impliquant l'immersion dans l'eau déminéralisée (DI), le ClO_2 et le NaOCl sur une durée de 1200 heures de vieillissement à 40°C (voir Fig.IV.9, [15]). Le but recherché est d'évaluer l'oxydation du HDPE,

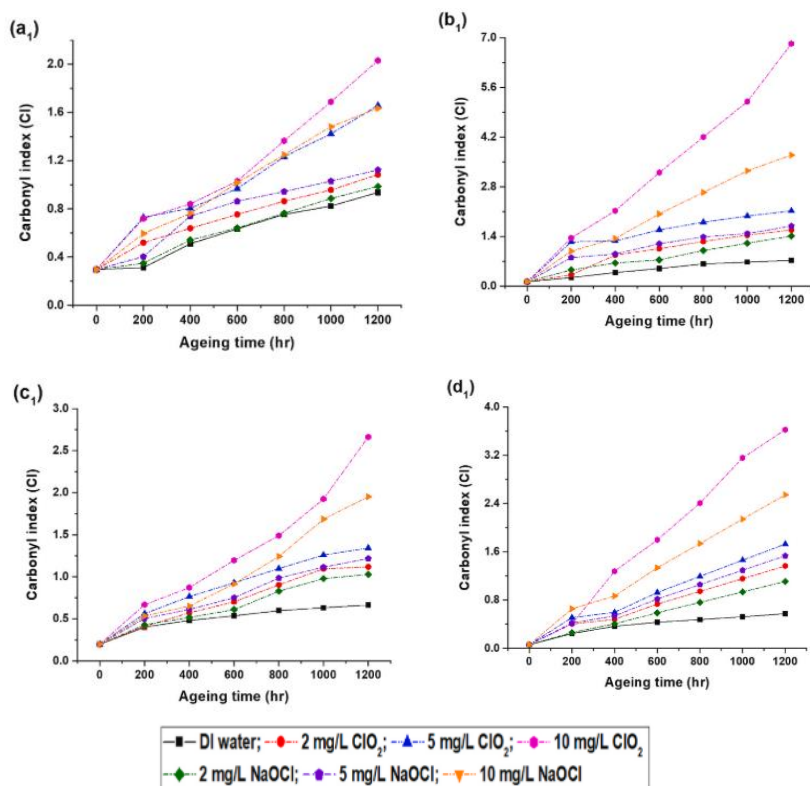


Figure VI.9. Variation de l'indice carbonyle de tubes plastiques sous divers agents chimiques de chloration en fonction de la concentration et du temps de vieillissement : a. HDPE, b. LDPE, c. uPVC et d. Hi-PVC[15].

du LDPE et du uPVC et comment elle a conduit à une augmentation significative de CI. Les résultats de cette étude démontrent que CI présente une tendance à l'augmentation en corrélation avec la prolongation du temps de séjour dans les environnements agressifs respectifs.

Dans une autre étude, les niveaux de (CI) se sont avérés plus élevés dans les sédiments côtiers adjacents à la ligne de marée haute, attribuables à l'impact combiné de l'action des vagues, de l'exposition solaire, et de l'activité microbienne. En effet, conformément aux constatations d'autres chercheurs [13], le processus de dégradation des matières plastiques se déploie de manière plus accélérée sur le milieu terrestre par rapport à celui en milieu aquatique, où l'exposition aux rayonnements solaires et à l'érosion mécanique demeure limitée. Néanmoins, lors de l'examen comparatif de la présente investigation avec des travaux antérieurs, il est constaté que le taux de dégradation, évalué par le biais de l'Indice de Carbonyle (CI), du HDPE dans cette étude n'a pas démontré d'augmentation significative en contraste avec les références préexistantes dans la littérature [9,14–16]. Cela s'explique par le choix délibéré de cette étude de se concentrer exclusivement sur un seul facteur de dégradation, à savoir l'environnement acide.

VI.3. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Les thermogrammes obtenus par DSC pour les 3 couches du tube HDPE (extérieure, intermédiaire et intérieure) sont illustrés dans la Fig. VI.10. Le processus de fusion et de recristallisation peut s'étendre sur une plage de température variable en fonction de la distribution de taille des cristaux et de la vitesse de chauffage préconisée [15-17]. Les thermogrammes des différents cas considérés dans cette étude sont détaillés dans l'annexe C.

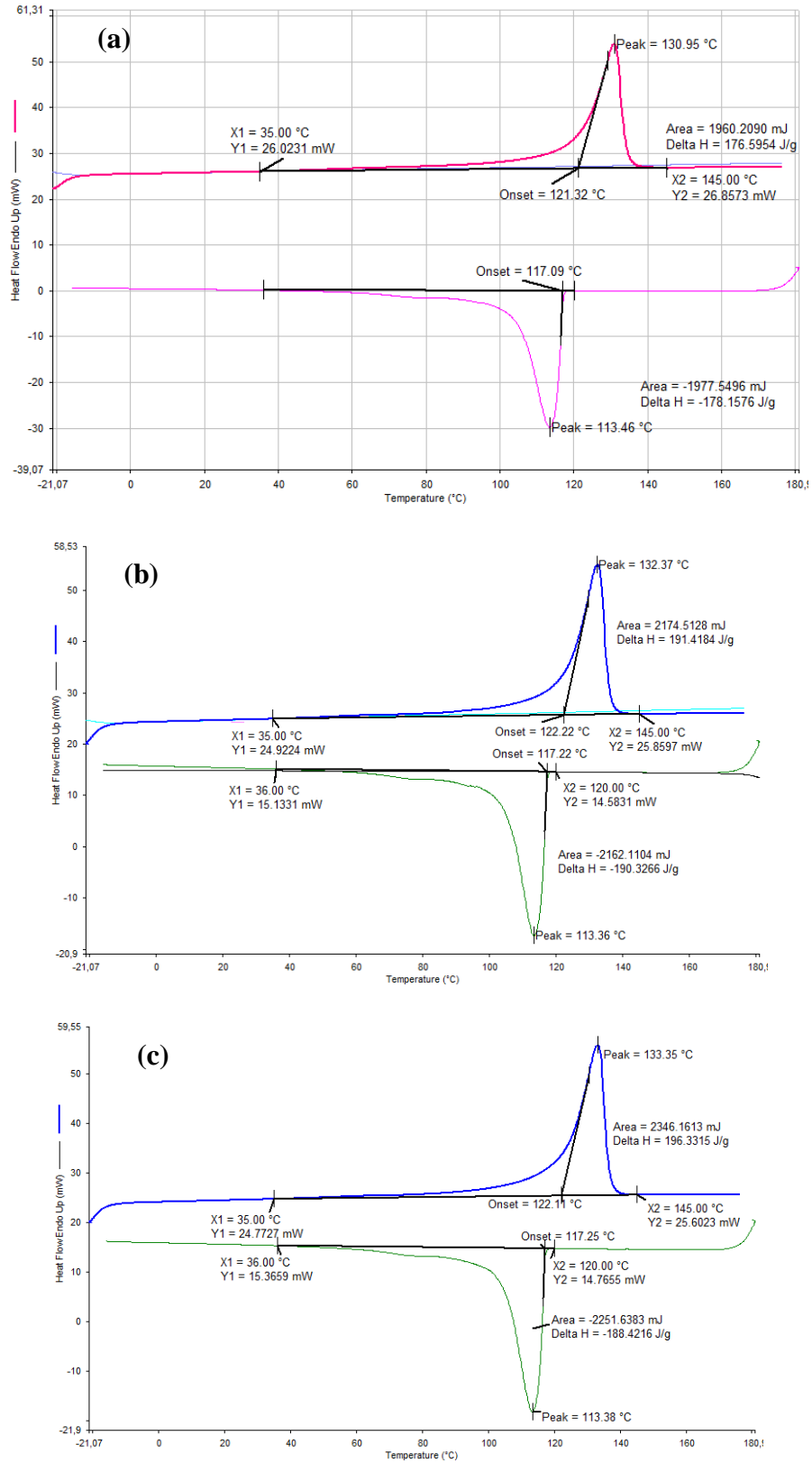


Figure VI.10. Thermogrammes de fusion des 3 couches non-vieillies (A-R prélevées de la paroi du tube HDPE : (a) couche externe, (b) couche intermédiaire et (c) couche interne.

Des différences sont observées dans les paramètres thermiques comme la température et l'enthalpie de fusion. La couche moyenne est dotée de valeurs (en fusion) plus importantes que les autres couches ($T_f = 133.35^\circ\text{C}$ et $H_f = +196.33 \text{ J/g}$). Il est connu que la partie intermédiaire reste protégée par les autres couches (externe et interne) de la paroi ce qui lui donne un retard pour se solidifier lors de l'extrusion du tube donc elle aura une cristallinité différente. Dans cette partie, le transfert de chaleur ne se fera que par conduction à l'opposé des deux autres couches ou la convection (forcée) joue un rôle déterminant pour rapidement refroidir le tube.

VI.3.1. Taux de cristallinité

L'analyse des résultats présentés dans la [Fig.IV.11](#) révèle des observations significatives quant à l'évolution de la cristallinité des couches interne et externe dans différents scénarios. Les résultats sont exprimés en fonction de l'épaisseur adimensionnelle (t/t_0). Pour le cas "As-Received", il est intéressant de noter que la cristallinité de la couche interne est initialement plus élevée que celle de la couche externe. Cette disparité suggère des propriétés intrinsèques distinctes entre les deux couches très probablement gérées par les transformations de la structure ayant eu lors de la fabrication du tube. En ce qui concerne le vieillissement dans H_2SO_4 , une tendance claire émerge : la cristallinité augmente légèrement proportionnellement à la durée d'immersion. Comme les courtes périodes de vieillissement ne présentent pas des changements notables relatifs à la structure du HDPE, l'analyse DSC est plutôt focalisée sur le long terme.

A 90 jours d'immersion, le pourcentage de changement augmente, avec des valeurs de changement relativement faible de 5%, 3.41% et 4.77% pour les couches externe, médiane et interne, respectivement. Ce phénomène s'accroît davantage après 210 jours, avec des taux de changement de 7%, 2%, et 4% pour les mêmes couches, soulignant la progression continue de la cristallinité. Il est particulièrement noté que la couche interne se révèle être la plus résistante au changement, mettant en lumière une possible résilience accrue de cette région par rapport aux autres, en termes de cristallinité, face aux conditions de vieillissement étudiées.

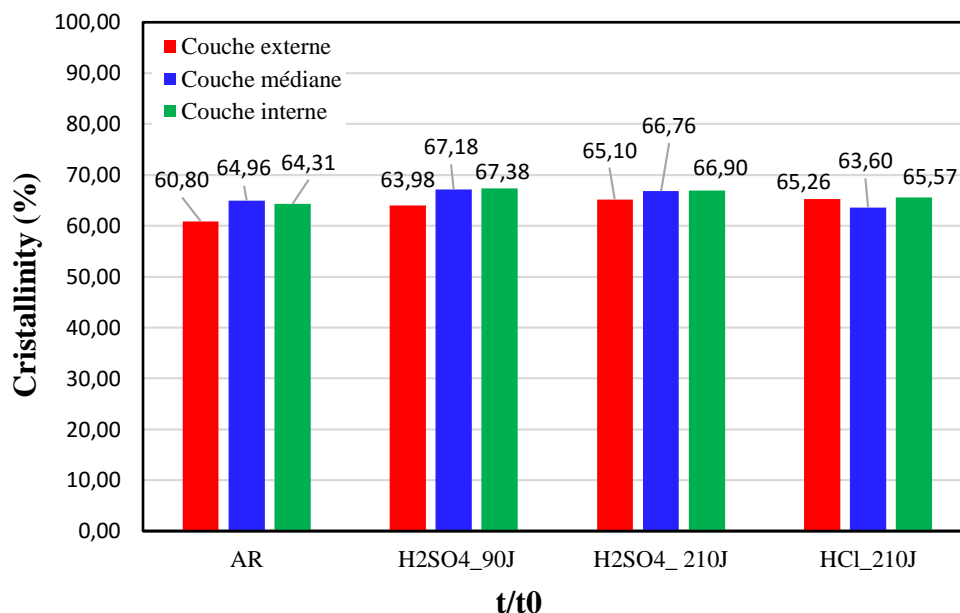


Figure VI.11. Évolution de la cristallinité en fonction de l'épaisseur adimensionnelle t/t_0 du HDPE AR et vieilli dans H_2SO_4 et HCl.

En parallèle avec les résultats obtenus pour le vieillissement dans H_2SO_4 , les observations pour le cas du vieillissement dans HCl indiquent une certaine similarité en termes d'évolution de la cristallinité. Tout comme dans le cas de H_2SO_4 , la cristallinité des différentes couches augmente proportionnellement à la durée d'immersion dans HCl (Fig. VI.11). Lorsque la période d'immersion est étendue à 210 jours, les taux de changement de cristallinité demeurent dans la même lignée, avec des valeurs de 7%, 2%, pour les couches externe et interne respectivement. Ces résultats renforcent l'idée que la couche interne conserve une résistance relative au changement de cristallinité, indiquant une constance remarquable dans la réponse du matériau aux environnements acides, que ce soit H_2SO_4 ou HCl (Fig. VI.10 et 11).

Dans le cadre de vieillissement, qu'il s'agisse d'un vieillissement naturel, thermique accéléré, ou photochimique, plusieurs chercheurs ont identifié une augmentation significative du niveau de cristallinité, attribuée aux ruptures de chaînes dans la phase amorphe [17-20]. Un exemple pertinent de cette évolution a été observé par Mellor *et al.* [19] à travers l'utilisation de la DSC. Leur analyse a montré une augmentation significative du taux de cristallinité, augmentant de 63% à 74% (un écart de 11%), après seulement 30 jours d'exposition sous UV. Pour une période de vieillissement de 6 mois, un écart en cristallinité de 18% a été noté (de

69% jusqu'à 87%)[19]. Cette constatation souligne la sensibilité du matériau aux conditions de vieillissement accéléré, mettant en évidence les changements significatifs dans sa structure cristalline dans un temps relativement court.

VI.3.2. Epaisseur des lamelles cristallines (Lc)

Les données relatives à l'épaisseur des lamelles cristallines (Lc) ont été représentées en fonction du temps d'exposition pour les trois couches sur la Fig.IV.12 pour les deux acides. Ces données révèlent que la longueur des cristaux (Lc) diminue proportionnellement à l'augmentation du temps d'exposition pour les trois couches, indépendamment des deux milieux de vieillissement, avec un pourcentage de changement similaire pour les deux environnements de vieillissement. Il est certain que la longueur des cristaux de la couche interne demeure prédominante aussi bien dans le cas initial (AR) que dans les cas vieillis en milieux acides.

Cette constatation rejoint les résultats de l'étude entreprise par *Nai et al.* [20] où les épaisseurs cristallines des trois couches, de l'extérieur vers l'intérieur, ont été déterminées comme étant de 13,8nm, 14,3nm et 14,8nm, respectivement. Cette disparité s'explique par les différences de vitesses de refroidissement à travers la paroi du tuyau. Selon les prévisions, une vitesse de refroidissement lente favorise un nombre restreint de points de nucléation mais autorise une croissance cristalline prolongée. Par conséquent, étant donné que les lamelles cristallines sont plus épaisses dans ces conditions, l'épaisseur cristalline des régions internes soumises à un refroidissement lent prévaut.

Les travaux de *Huang et Brown* ont également mis en lumière la sensibilité de la densité des molécules de liaison (Tie molecules) à l'épaisseur des cristaux adjacents [21]. En règle générale, une cristallisation à basse température, conduisant à des cristaux lamellaires plus fins, entraîne une augmentation de la densité des molécules de liaison. Autrement dit, une densité accrue de molécules de liaison est observée dans la paroi externe du tuyau en PE lorsque les cristaux lamellaires sont plus fins.

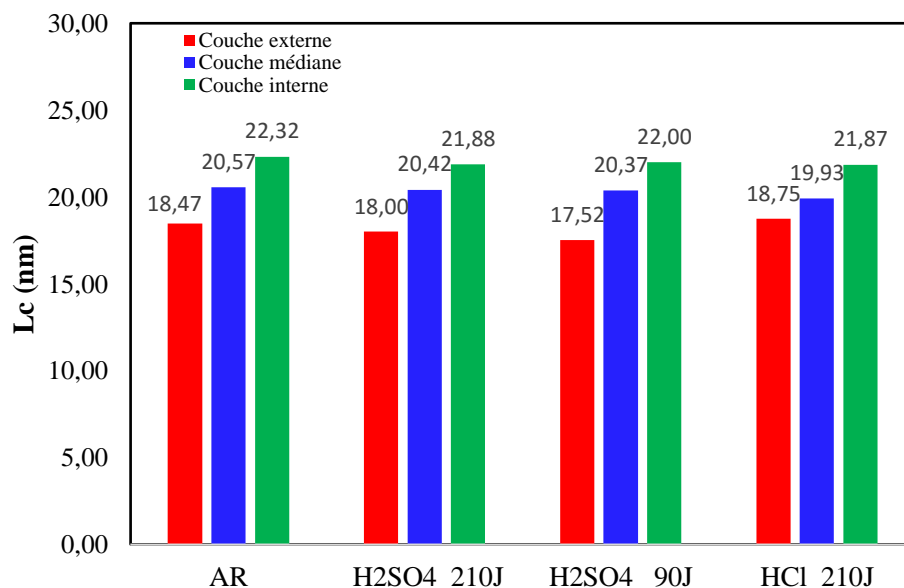


Figure VI.12. Évolution de la cristallinité en fonction de l'épaisseur adimensionnelle t/t_0 du HDPE AR et vieilli dans H_2SO_4 et HCl.

Autres chercheurs[18] ont étudié l'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines (l_c) lors de la thermo-oxydation du PE réticulé. Leur approche a consisté à mesurer la température de fusion (T_f) à l'aide de la DSC et à appliquer la relation de Gibbs-Thomson (voir Chapitre III). Ils ont observé une augmentation de T_f , qu'ils ont associée à un épaississement des lamelles cristallines pendant la thermo-oxydation [18-20].

VI.3.3. Temps d'induction à l'oxydation (OIT)

Les données présentées dans le [Tableau VI.2](#) ont validé la sensibilité accrue du HDPE à l'oxydation lorsqu'il est exposé à des conditions acides. Parallèlement à la dégradation des chaînes polymères, les composés chimiques auxquels le matériau a été soumis ont notablement perturbé le processus d'élimination des antioxydants, induisant ainsi une scission des chaînes polymères et la formation concomitante de groupes carbonyle [14]. La réticulation de la chaîne polymère s'est également produite parallèlement à la scission de la chaîne. Plus important encore, les conditions d'exposition aux acides (H_2SO_4 et HCl) ont entraîné une augmentation de température de fusion et la cristallinité, comme le résume le [Tableau VI.2](#).

Tableau VI.2. Résumé des résultats d'analyse thermique du HDPE avant et après l'exposition aux acides H₂SO₄ et HCl pour la durée 210 jours.

Condition et milieu	T _f (°C)	χ (%)	OIT (min)	Lc (nm)	CI
AR	130.95 ^(a)	60.80 ^(a)	25.6 ^(a)	18.47 ^(a)	1.00 ^(a)
	132.37 ^(b)	64.95 ^(b)	24.8 ^(b)	20.57 ^(b)	0.99 ^(b)
	133.35 ^(c)	64.30 ^(c)	23 ^(c)	22.32 ^(c)	0.99 ^(c)
H ₂ SO ₄	130.59 ^(a)	65.09 ^(a)	22.6 ^(a)	18.00 ^(a)	1.30 ^(a)
	130.28 ^(b)	66.76 ^(b)	17.2 ^(b)	20.42 ^(b)	1.30 ^(b)
	133.12 ^(c)	66.89 ^(c)	22.9 ^(c)	21.88 ^(c)	1.30 ^(c)
HCl	130.2 ^(a)	65.25 ^(a)	17.2 ^(a)	18.75 ^(a)	1.26 ^(a)
	132.25 ^(b)	63.60 ^(b)	16.9 ^(b)	19.75 ^(b)	1.25 ^(b)
	133.18 ^(c)	65.56 ^(c)	18.4 ^(c)	21.87 ^(c)	1.26 ^(c)

^(a)Externe ; ^(b) Intermédiaire ; ^(c)Interne

Le **Tableau VI.2** montre la diminution de l'OIT après vieillissement. Étant donné que l'OIT reflète la stabilité thermique à l'oxydation du matériau polymère et de ses antioxydants, une diminution de l'OIT indique une stabilité thermique compromise avec un degré progressif d'épuisement des antioxydants. Dans une autre étude relative aux réseaux d'eau en HDPE [15], les résultats démontrent que l'exposition au désinfectant ClO²⁻ (venant de l'hypochlorite de sodium : Na₂ClO) a affecté sévèrement la perte d'OIT dans les tubes en HDPE quelle que soit la concentration. Très probablement, en raison de la transformation d'espèces ayant un fort potentiel d'absorption d'hydrogène à l'interface liquide/polymère, ce qui provoque l'épuisement des antioxydants disponibles dans la structure dans le matériau polymère constitué.

VI.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, une caractérisation physico-chimique a été menée afin d'évaluer la dégradation des tubes en HDPE utilisés dans les systèmes de transport de gaz naturel. Des solutions d'acide sulfurique et chlorhydrique, à une concentration de 20%, ont été employées séparément comme environnements de vieillissement. Les variations des caractéristiques structurelles et thermiques et ont été systématiquement examinées, et les conclusions suivantes peuvent être déduites :

- 1- Les analyses FTIR révèlent une augmentation de l'indice carbonyle en corrélation avec la prolongation du temps de vieillissement des trois couches (Externe, Intermédiaire et Interne), indiquant ainsi une dégradation locale de la surface lors du processus de vieillissement en environnement acide. Aussi, il est à noter qu'aucune distinction apparente n'a été observée quant aux effets des deux types d'acides, une observation reflétée également dans les spectres FTIR. Ces résultats indiquent que ces deux acides forts exercent pratiquement un effet similaire sur la structure.
- 2- Sur la base des mesures de l'Indice d'Oxydation Inductive (OIT) comme indicateur d'oxydation, les résultats de l'analyse thermique ont démontré que la stabilité oxydative diminue avec l'augmentation du temps d'exposition aux acides pour les trois couches du tube. Il est établi que cette diminution de l'OIT entraîne des variations dans l'alignement des chaînes polymères, augmente la cristallinité, ainsi qu'elle modifie la température de fusion.
- 3- Il est entendu que ces observations et conclusions ne doivent pas être comprises que le système tube en HDPE est entièrement dégradé et qu'il est devenu inutilisable. Elles doivent être considérées dans une optique de connaissance des transformations encourues par les tubes plastiques lors du service pendant la durée de vie. Aussi, elles fournissent des indications significatives sur les modes attendus de défaillances ou de dégradations au contact de milieux acides et l'influence sur les performances à long terme.

Références bibliographiques

- [1] Aleksandrovna V., Nikolaevna K., Vladimir G., Evgeniy A., Ekaterina K. Study of physicochemical properties of polyethylene gas pipelines material with a prolonged service life, Int. J. Press. Vessel. Pip. vol. 200(2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104825>
- [2] Balami Kh., Verma W., Agarwal A., Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers, Biosurfaces, pp. 329–344, (2015) <https://doi:10.1002/9781118950623.app1>
- [3] Zha S., qing Lan H., and Huang H., Review on lifetime predictions of polyethylene pipes: Limitations and trends, Int. J. Press. Vessel. Pipe. vol. 198, March, 2022, <https://doi:10.1016/j.ijpvp.2022.104663>
- [4] Erbetta CD, Silva MES, Freitas RF, Sousa RG. Accelerated aging and characterization of HDPE pin type insulators (15 kV), *Polymers and Polymer Composites*.2021. <https://doi:10.1177/096739112111047682>

- [5] Mouaallif I., Latrach A., Chargui M., Benaali A., Barebe M. FTIR study of HDPE structural changes, moisture absorption and mechanical properties variation when exposed to sulphuric acid aging in various temperatures. CFM 2011, Besançon, France.
- [6] Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H. M., and Akcelrud L., Polyethylene characterization by FTIR, *Polym. Test.*, vol. 21, no. 5, pp. 557–563, 2002.
[https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00124-6)
- [7] Domeniech S. C., V. L. S. Severgnini, E. A. Pinheiro, and A. O. V. Avila, Effect of chemical surface treatment on thermal stability of poly (ethylene terephthalate) films used in flexible circuits, vol. 88, N°461-467 2005,
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.018>.
- [8] Shivasharana C. T., Sheetal Suresh Kesti., Physical and chemical characterization of low-density polyethylene and high-density polyethylene. *Journal of Advanced Scientific Research*, 10(03), 30-34. (2019) <https://sciensage.info/index.php/JASR/article/view/309>
- [9] Castillo J., Cadoux F., Creus K., Touazain V., Correce O. Ageing of polyethylene at raised temperature in contact with chlorinated sanitary water. *Chemical aspects, Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, N°149-157 2012,
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.007>
- [10] Lui D., Tange F., Wung N. Ageing of polyethylene thermoplastic exposed to sulfuric acid corrosive environments. *ICAMMT'21, J. of Physics:2021*. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1885/3/032061>
- [11] Rozental- Evesque M., Rabaud B., Geoffray D., Boulanger G., Rabaud, B., Geoffray D., Boulanger G., Le cycle de vie du polyéthylène, *Tech. Sci. Méthodes*, no. 7/8, pp. 57–65, 2010, <https://doi.org/10.1051/tsm/201007057>
- [12] Almond J., Sugumaar P., Wenzel M. N., Hill G., Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area with ATR-FTIR, *E-Polymers*, vol. 20, no. 1, 2020, <https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0041>
- [13] Vertova A. et al., Chlorine dioxide degradation issues on metal and plastic water pipes tested in parallel in a semi-closed system, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 16, N°. 22, 2019, <https://doi.org/10.3390/ijerph16224582>
- [14] Campanale C., Savino I., Massarelli C., Uricchio V. F., Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Assess the Degree of Alteration of Artificially Aged and Environmentally Weathered Microplastics, *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 4, 2023, <https://doi.org/10.3390/polym15040911>
- [15] Khan I. A., Lee K. H., Lee Y. S., Kim J. O., Degradation analysis of polymeric pipe materials used for water supply systems under various disinfectant conditions, *Chemosphere*, vol. 291, no. August, p. 132669, 2022 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132669>

- [16] Doming M. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolet ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. Thèse de doctorat (2010). Université de La Rochelle France. <https://tel.archivesouvertes.fr/tel-00541017>
- [17] Valadez-Gonzalez A., JM. Cervantes-Uc, L. Veleza, Mineral filler influence on the photo-oxidation of high-density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test, *Polymer Degradation and Stability*, vol.63, 253-260, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00102-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00102-5)
- [18] Gedde U.W. Ifwarson T M. Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. *Polym. Eng. Sci.*, 30(4):202–210, 1990.
- [19] Mellur D., A. Mouir, G. Scot. Effect of processing conditions on the UV stability of polyolefins. *Eur. Poly. J.*, 9(3):219–225, 1973.
- [20] M. Nie, Q. Wang, S. B. Bai, Z. Li, and A. Huang, Formation and evolution of the hierarchical structure of PE pipe during extrusion, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 53, no. 2, 2014, <https://doi:10.1080/00222348.2013.810092>
- [21] Gu K, Snyder CR, Onorato J, Luscombe CK, Bosse AW, Loo YL. Assessing the Huang-Brown Description of Tie Chains for Charge Transport in Conjugated Polymers. *ACS Macro Lett.* 2018 Nov. 20;7(11):1333-1338. <https://doi:10.1021/acsmacrolett.8b00626>

CHAPITRE VII :
**APPROCHES DE LA FIABILITE ET DE
LA DURABILITE DES TUBES EN
POLYETHYLENE**

VII.1. Introduction

Comme mentionné dans le Chapitre I, le concept de durabilité de tubes en matières plastiques est exprimé par la durée ou la période pendant laquelle ce dernier va conserver ses fonctionnalités originales dans les conditions de services initialement définies (pression opératoire, intervalle de température d'exploitation, débit et nature du fluide transporté, environnement de service...). Ces précisions doivent être prises avec précaution car elles restent tributaires du type et de la nature du vieillissement subi par la structure, l'état de dimensionnement initial et surtout les différentes contraintes externes qui influencent les mécanismes de vieillissement qu'il s'agisse d'homopolymères ou de copolymères [1-6]. D'un autre côté, la dégradation (ou le vieillissement) va regrouper toutes les sortes de modifications identifiées pour être refusées voire proscrites. En général, elles liées aux propriétés physico-chimiques, à la géométrie et à des apparences usuelles reconnues telles que la couleur ou odeur [2,3]. Ces pertes de propriétés, toujours indésirables, sont usuellement traitées avec les mêmes approches ; (i) quelle serait les meilleures méthodes d'évitement ? (ii) comment retarder le plus possible la survenue ? (iii) et bien sûr quels sont les remèdes possibles ? Sinon, il faut nécessairement comprendre le processus de dégradation et contrôler son avancement sur la base de calculs liés à la rentabilité et à la sécurité des installations. Autrement dit, ce type de finalité peut être programmé de manière technique en fonction de la durée de vie prévue. C'est le cas des polymères biodégradables conçus avec des taux de perte de propriétés souhaités ou accéléré au terme de la fonction utile requise [4,6].

À la fin des années 1970, l'introduction de conduites en polyéthylène de moyenne densité (MDPE) a été initiée dans les nouveaux réseaux de distribution de gaz de plusieurs villes algériennes, en remplacement de vieux tronçons en acier, cuivre ou fonte ductile (nodulaire ; sphéroïdale). Après 1990, l'émergence significative de copolymères semi-cristallins à base d'éthylène et de butène a conduit à l'adoption du polyéthylène haute densité (HDPE). Celui-ci offre divers avantages notables traduits par une durée de vie excédant le siècle (> 100 ans), une résistance à des pressions entre 10 et 20 bars, un comportement exemplaire relatif à la corrosion, et des coûts d'installation et de maintenance incontestablement réduits. Ce passage majeur vers les canalisations en plastique a été encadré par l'élaboration de normes techniques nouvelles avec de nombreuses recommandations

mettant en avant ses performances supérieures par rapport aux matériaux de canalisation traditionnels [7-10].

Dans cette perspective plusieurs méthodes d'essais ont été développées pour réduire la durée des tests de nouvelles résines et fixer les conditions d'utilisation. Certains essais accélérés font appel au chargement de fatigue à des fréquences appropriées. Par contre, d'autres ont utilisé des agents chimiques pour accélérer l'endommagement et la rupture des tubes. Ensuite, il doit y avoir un retour pour dire ce qui doit se passer en fonctionnement de service normal, ce qui va correspondre à des durées de vie plus importantes que celles mesurées lors des essais accélérés qui n'ont servi qu'à anticiper les modes de rupture et la recherche des techniques pour les contrecarrer. Une méthode d'essai innovante a été développée pour les conduites de gaz MDPE basée sur des efforts appliqués de manière cyclique, à basse fréquence de chargement, et utilisant des éprouvettes en forme d'arc (portion d'un anneau) directement découpées du tube [11]. Cette géométrie a été empruntée des essais sur les canons d'armement militaire et de ceux des récipients métalliques épais sous pression [12]. Le but de cette accélération, dans ces conditions, est d'induire une rupture fragile en laboratoire dans un laps de temps réduit tel que dicté par les normes. La méthode a produit des dommages accompagnant cette rupture et qui s'est révélée être de nature fragile. La rupture est globalement caractérisée par une zone de dommage (DZ) évoluant avec la longueur de la fissure en translation et en volume ; i.e., expansion et diffusion [11,13]. DZ est un milieu continu subissant des transformations localisées au détriment de la cohésion et de la consolidation intrinsèque de la matière originelle.

En conséquence, l'objectif de cette partie de cette thèse est de chercher à approcher les notions de fiabilité et de durabilité pour les tubes en plastiques utilisant les données révélées par d'autres études relatives aux dommages, aux taux de propagation de fissures, à la nature de la rupture (fragile ou ductile), aux effets produits par les milieux agressifs... Cette question n'est pas aisée à prendre en charge, mais des contributions ont été menées ce qui a permis d'avoir de nouvelles idées sur le comportement à long terme des tubes en matières plastiques. En d'autres termes, ceci est fait pour montrer qu'il est possible d'exploiter les données connues de rupture et d'endommagement des tubes en PE pour mettre au point des exemples de calculs en vue d'établir la fiabilité et de tirer des conclusions sur la durabilité de tels systèmes complexes. Par exemple, il peut s'agir d'un tube en PE obtenu par extrusion,

comportant des contraintes résiduelles, ayant enduré une entaille ou un défaut (interne et/ou externe), soumis aux charges de la pression d'un fluide, du sol et aux contraintes d'un vieillissement chimique. Ces exemples vont servir comme des cas pratiques à l'exploitation réfléchie de données expérimentales pour construire une idée sur la notion de fiabilité des tubes en PE. Dans notre cas, il y a l'exploitation des essais de traction (Chap. IV de cette thèse) et des essais accélérés de fatigue [11,13] pour établir des paramètres permettant des décisions sur la sûreté de tels systèmes et de conclure sur ces deux fonctions importantes (fiabilité et durabilité). Ces approches sont nécessaires car de nombreux réseaux de canalisations (HDPE, MDPE et PVC) ont atteint la durée de vie théorique prévue par les fabricants dans les années 80 et qu'il est impératif de répondre à des questions de maintenance ou de remplacement basés sur la fiabilité.

VII.2.Obtention des données expérimentales

Dans cette section, la réalisation de méthode expérimentale est sommairement décrite et peut être consultée en détail dans la littérature [11,13,19]. Le matériau des canalisations considéré dans cette étude a été sélectionné comme référence pour permettre une comparaison des résultats de différentes études. Les propriétés de caractérisation sont bien établies et publiées dans une ressource identifiée à usage publique par le Bureau Américain des Standards (NBS), devenu aujourd'hui le NIST (National Institute of Standards and Technology) mis au point par *Crissman et al.* [20]. Le matériau est un copolymère d'éthylène et d'hexène d'une densité de $0,938 \text{ g/cm}^3$. Le tuyau a une épaisseur (w) de 11 mm, son diamètre extérieur est de 115 mm ($2r_1$) et la distance centre-à-centre est fixée dans la norme ASTM E-399 [12]. La Fig.VII.5 montre la géométrie de l'éprouvette après usinage en forme d'arc, soumise à une contrainte maximale de 0,25 de la limite élastique de ce MDPE. Le mode de chargement est fatigue avec un ratio R de 0.1 et une fréquence de 1Hz.

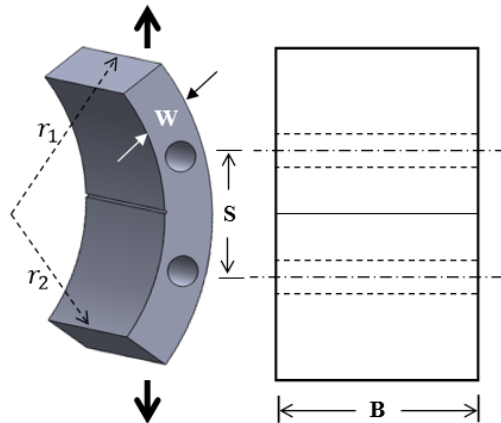


Figure VII.1. Schéma d'un échantillon d'arc usiné à partir d'un tube PE [15].

VII.3. Modélisation de la fiabilité

L'outil PHIMECA Soft a été choisi pour établir les indices de fiabilité. Cet outil doit être adapté aux formes des données expérimentales disponibles et il est nécessaire de poser correctement le problème car il nécessite des équations qui décrivent et qui relient les différentes données (théoriques et/ou expérimentales). Deux cas sont considérés : (A) propagation de fissure sous chargement de fatigue dans des tubes en MDPE [6] et (B) des essais de traction sur des filaments usinés à partir des tubes en HDPE-100 et vieilli dans des milieux acides à court et à long terme (Chap. IV). Les deux cas sont schématisés dans la Fig. VII.2.

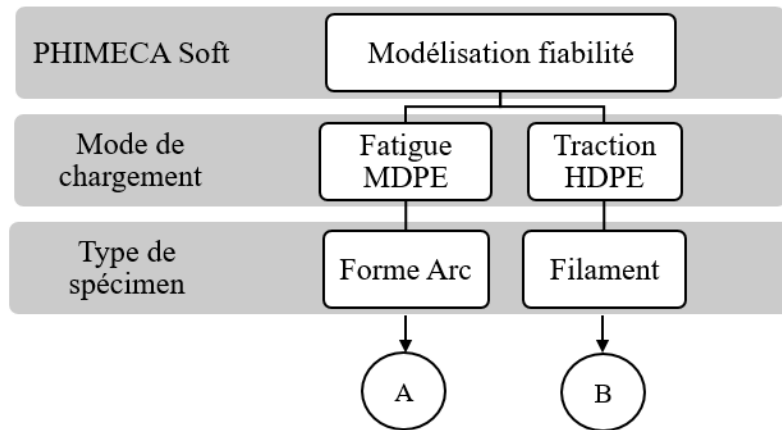


Figure VII. 2. Étapes de la modélisation fiabilité.

VII.3.1. PHIMECA Soft

Cette approche est examinée en utilisant le logiciel PHIMECA pour résoudre le modèle global par la méthode de FORM [21,22]. L'indice de fiabilité des tubes en PE enterrés dans le sol et soumis à une pression interne est calculé sans tenir compte des variations de température. Établir le poids ou la sensibilité d'une variable permet de décrire l'impact de son évolution sur l'état du tube après un certain temps. Le but est de classer les variables les plus significatives qui jouent un rôle important dans la caractérisation du comportement mécanique ou de fiabilité déduite. À la limite, l'indice de fiabilité est de 3,7272, correspondant à une probabilité de défaillance P_f proche de 10^{-4} , comme indiqué dans le [Tableau VII.1](#).

Tableau VII.1. Valeurs de la probabilité de défaillance en fonction de l'indice de fiabilité β [22].

β	P_f
0.0	0.5000
0.5	0.30854
1.0	0.15866
1.5	0.06681
2.0	0.02275
2.5	0.00621
3.0	0.00135
3.5	2.31×10^{-4}
4.5	3.39×10^{-6}

L'indice de fiabilité β varie de 0 à 7 et toutes valeurs inférieures à 0 ou supérieures à 7 est considérée comme non significative. L'indice β correspond à la probabilité de défaillance P_f et est défini par Eq.VII.1 :

$$\beta = -\Phi^{-1}(P_f) \leftrightarrow (P_f) = \Phi(-\beta) \quad (\text{VII.1})$$

où Φ est la distribution normale centrée réduite. L'indice β représente une mesure de la marge vis-à-vis de la probabilité de défaillance ([Tableau VII.1](#)).

VII.3.2. Fiabilité basée sur les données FCP

La [Figure VII.3](#) illustre les procédures de calcul de la fiabilité en utilisant à la fois (i) les lois statistiques et (ii) la méthode de fiabilité du premier ordre (FORM). Il est important

d'étudier les échantillons extraits du tuyau pour tenir compte des variations de propriétés intrinsèques induites par les gradients de température et le processus d'extrusion. La propagation de fissures sous le mode fatigue (FCP) est le suivi du déplacement de la tête de la fissure au milieu de l'échantillon pendant la durée de l'essai et les données enregistrées sont comparées aux observations microscopiques post-fracture des mesures d'amincissement (changement d'épaisseur dû au passage de la fissure). Les dimensions de la zone endommagée (DZ) sont révélées expérimentalement à partir de tests interrompus et de découpe de fines sections de matériau à l'aide d'un disque de diamant.

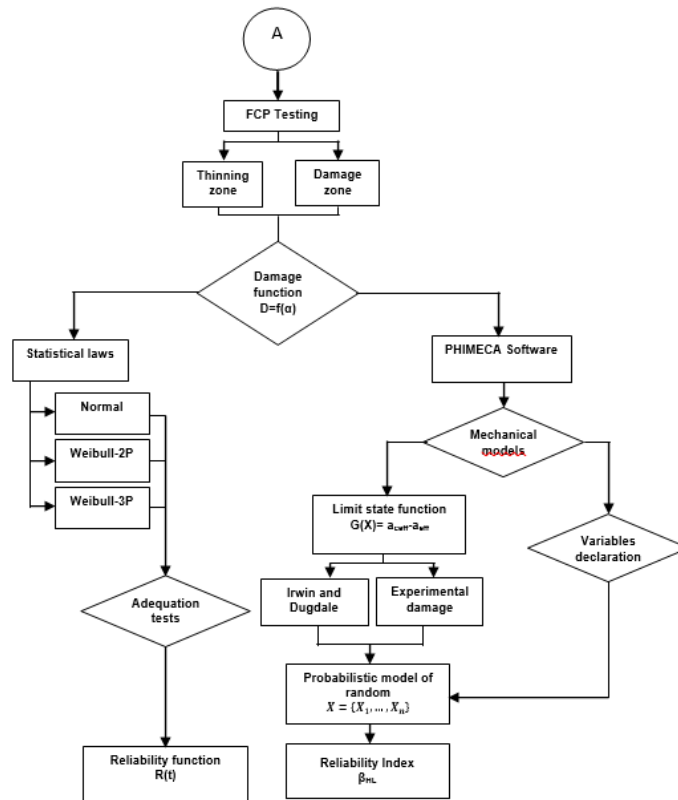


Figure VII.3. Procédures de calcul de fiabilité [22].

Les équations (VII.2 et 3) sont conçues pour représenter le paramètre de dommage basé respectivement sur le volume endommagé et la fraction de vie [4,8] :

$$D = \frac{V_{Di}}{V_f} \tag{VII.2}$$

$$\alpha = \frac{N_i}{N_f} \tag{VII.3}$$

Où les indices i et f désignent respectivement une position donnée et un état final. Ainsi, une telle approche permet d'établir la relation entre la fonction de dommage (ou paramètre de dommage ; D) et la fraction de vie permettant de considérer différentes fonctions de fiabilité à partir de lois statistiques sélectionnées [23]. Pour la position critique, il est judicieux d'estimer la fraction de vie critique qui peut être utilisée, par la suite, à des fins de comparaison.

Alternativement, le calcul de l'indice de fiabilité est basé sur une fonction d'état limite désignée par pour surveiller le système à mesure qu'il évolue d'un domaine sûr vers un domaine non sécurisé [6, 14,17,24]. Dans le cas de FCP dans les tuyaux en MDPE, l'état limite est choisi pour être exprimé en termes de différence entre les longueurs effectives de fissures dans des conditions critiques et normales tel qu'exprimé par l'équation suivante :

$$G(X) = a_{ceff} - a_{eff} \quad (VII.4)$$

Les longueurs effectives de fissures dans des conditions normales et critiques sont calculées comme suit [22,25,26] :

$$a_{eff} = a + r_p \quad (VII.5a)$$

$$a_{ceff} = a_c + r_{pc} \quad (VII.5b)$$

La taille analytique de la zone de dommage (r_p) est calculée à l'aide du modèle Dugdale qui sert de base aux cas ultérieurs d'estimations de fiabilité à l'aide du logiciel PHIMECA [21]. Trois cas sont analysés impliquant les modèles analytiques Irwin, Dugdale et les données expérimentales sur les zones endommagées. Dans ce dernier cas, une longueur de la DZ mesurée (l_a) et sa valeur critique correspondante (l_{ac}) sont déduites expérimentalement. Les expressions analytiques d'Irwin ou de Dugdale pour le rayon de la zone plastique qui combinent le facteur d'intensité de contrainte K_I et la limite d'élasticité (σ_y) sont utilisées par le logiciel PHIMECA pour calculer l'indice de fiabilité [25,26]:

$$r_{p|Irwin} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2, \quad (VII.6)$$

$$r_{p|Dugdale} = \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2, \quad (\text{VII.7})$$

$$K_I = \sigma_a \sqrt{\pi a} Y \left(\frac{a}{w} \right), \quad (\text{VII.8})$$

$$Y \left(\frac{a}{w} \right) = \frac{2}{3} \left(\frac{a}{w} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right) h_1 \left(\frac{a}{w} \right) \right] f_1 \left(\frac{a}{w} \right) \quad (\text{VII.9})$$

Où σ_a est la contrainte moyenne appliquée et, $Y(a/w)$ avec ses fonctions associées (h_1 et h_2), sont des facteurs de correction pour la géométrie de l'éprouvette d'arc disponibles dans la littérature [9]. En invoquant une longueur effective de fissure, l'état limite est donc défini comme la différence entre l'état critique (fissuration incontrôlée) et l'état qui se produit réellement. Le logiciel PHIMECA est utilisé pour calculer l'indice spécifique β_{HL} [27]. Ceci reflète un scénario de défaillance basé sur la fonction de performance de la structure telle que décrite par le système d'équations (VII.4-VII.5) et (VII.6-VII.9).

Une correction du facteur d'intensité de contrainte (MF) a été dérivé théoriquement par *Folias* [25] pour une structure cylindrique qui est nécessaire en raison du gonflement vers l'extérieur des bords de fissure sous l'effet de la pression interne. D'après *Folias*, ce facteur de grossissement est exprimé par l'équation Eq.VII.11. Ce résultat est préféré notamment parce qu'il concorde avec l'important programme d'essais sur des conduites sous pression à grande échelle mené par *Duffy* dont la correction est présentée avec l'Eq.VII.13.

- **Correction de Folias**

$$K_I = M_F \sigma_H \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y \left(\frac{a}{w} \right) \quad (\text{VII.10})$$

$$M_F = \sqrt{1 + 1.61 \frac{a^2}{RB}} \quad (\text{VII.11})$$

R : Rayon intérieur

B : Epaisseur

- **Correction de Duffy**

$$K_I = M_F \sigma_H \cdot \sqrt{\pi \cdot a \cdot \sec \left(\frac{\pi \sigma_H}{2 \sigma_y} \right)} Y \left(\frac{a}{w} \right) \quad (\text{VII.12})$$

$$M_F = \sqrt{1 + 1.61 \frac{a^2}{RB}} \quad (\text{VII.13})$$

Les 3 cas de contraintes suivants ont été considérés pour calculer K_{IC} . Il s'agit des expressions de la contrainte circonférentielle dans les parois minces, les parois épaisses et le calcul selon l'équation retenue par la norme ISO.

a- Contrainte pour une paroi mince

Généralement, il est admis qu'un cylindre à paroi mince est caractérisé par une épaisseur (t) de membrane bien inférieure à la taille globale de la structure (c'est-à-dire le diamètre : d , ou le rayon : r) et par l'action d'une pression interne bien supérieure à la pression externe ; l'hypothèse du tube mince est indiquée par cette expression : $[(t/r) \ll 1]$. En conséquence, il est possible de supposer que les contraintes sont uniformes sur toute la paroi et que la contrainte circonférentielle appliquée peut être calculée comme suit [6,16] :

$$\sigma_H = \frac{pr_1}{t} \quad (\text{VII.14})$$

b- Contrainte pour une paroi épaisse

En cas d'épaisseurs plus importantes, lorsque la condition $[t < (OD/10)]$ n'est pas satisfaite, l'application de l'équation de paroi épaisse est requise afin de déterminer la contrainte circonférentielle maximale se produisant à la surface de la paroi interne du tuyau (Eq.VII.15) [6,16].

$$\sigma_{hoop} = P \frac{1-R}{1+R} \quad (\text{VII.15})$$

où R est le rapport ID/OD. Cependant, ce cas n'est applicable pour les conditions de cette étude précise.

c- Equation ISO

Dans ce cas, l'Eq.VII.16 est recommandée conformément aux normes sur les canalisations [6,10,16]. Ce cas est très proche du modèle précédent mais est plus intéressant car il donne des limites de longueur de fissure plus grandes. En d'autres termes, il permet des limites de sûreté plus larges par rapport aux modèles précédents :

$$\sigma_H = \frac{p(2r_1-t)}{2t} \quad (\text{VII.16})$$

VII.3.3. Fiabilité basé sur les essais de traction

Cette partie traite des résultats obtenus à partir du modèle mécanique fondé sur le G_{Ic} en se basant sur : (i) les informations fournies par le fabricant ; (ii) les données provenant des essais de traction utilisant les résultats des spécimens standards tirés de la littérature [28,29] ; et (iii) les données de traction sur les filaments usinés de la présente étude et discutées dans le Chapitre IV. Cette approche concerne les résultats issus du chapitre IV, pour des éprouvettes sous forme de filament et standard avant et après vieillissement. La méthodologie est exposée dans la Fig.VII.4.

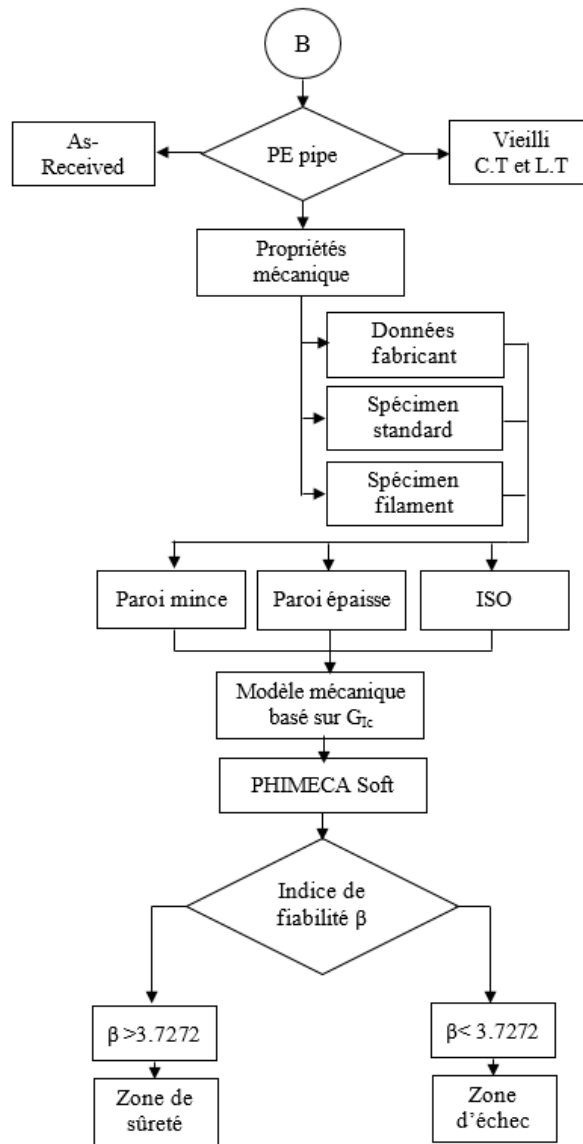


Figure VII.4. Diagramme du processus de la modélisation.

La théorie de l'élasticité linéaire prédit une singularité au front de fissure, suggérant ainsi qu'une structure fissurée pourrait se rompre indépendamment des efforts appliqués

Griffith, en utilisant l'approche énergétique basée sur le premier principe de la thermodynamique, a montré que la rupture nécessite de l'énergie, car l'augmentation de la surface d'une fissure dans un matériau demande un apport d'énergie associé à la création d'une nouvelle surface et à la réalisation d'un travail [25,26]. Cette énergie provient de la perte d'énergie potentielle du système fissuré et la fissure peut se propager si la perte d'énergie potentielle dépasse l'énergie nécessaire pour créer une nouvelle surface, comme indiqué par l'équation VII.17 :

$$G_{Ic} = \frac{K_I^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (\text{VII.17})$$

En remplaçant l'équation (VII.11) dans l'équation (VII.19), le modèle mécanique obtenu relie le taux critique de restitution d'énergie d'un tuyau en plastique soumis à une contrainte (ou une pression interne) et taille d'un défaut de longueur (a, mm) est donné par l'équation suivante :

$$G_I = \frac{\sigma \sqrt{\pi a} Y}{E} (1 - \nu^2) \quad (\text{VII.18})$$

où Y est le facteur de correction géométrique pour une forme cylindrique, et il est donné par la formule suivante [17,25]:

$$Y = 3.74 + 0.36 \left(\frac{a}{t}\right) - 0.16 \left(\frac{a}{t}\right)^2 + 1.80 \left(\frac{a}{t}\right)^3 \quad (\text{VII.19})$$

La fonction d'état limite G(x) est donc définie comme la différence entre l'état critique (fissuration incontrôlée) et l'état qui se produit réellement et sera représenté par Eq.VII.20 :

$$G(x) = G_{Ic} - G_I \quad (\text{VII.20})$$

Avec :

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (\text{VII.21})$$

$$G_I = \frac{\sigma \sqrt{\pi a_c} Y}{E} (1 - \nu^2) \quad (\text{VII.22})$$

Le modèle mécanique définitif pour caractériser la rupture d'un tube conduit soumis à une pression interne, en présence d'un défaut de dimension (a), est le suivant (Eq.VII.23) :

$$G_I = \frac{\sigma^2 \pi a}{E^2} (1 - \nu^2) \cdot \left[Y = 3.74 + 0.36 \left(\frac{a}{t}\right) - 0.16 \left(\frac{a}{t}\right)^2 + 1.80 \left(\frac{a}{t}\right)^3 \right] \quad (\text{VII.23})$$

Le présent modèle mécanique est utilisé par le logiciel PHIMECA, avec les données sélectionnées pour chaque cas précis, pour la détermination de l'indice de fiabilité β à travers l'application de la méthode de calcul FORM.

VII.4. Résultats et discussion

VII.4.1. Essai de fatigue

Dans cette section, la fiabilité est abordée d'abord via des lois statistiques [18,23] et ensuite, en utilisant la procédure numérique FORM [21,24]. L'analyse de fiabilité est devenue une étape essentielle pour les structures soumises à des effets externes aléatoires qui peuvent affecter le comportement mécanique et réduire la durée de vie mettant en danger la sûreté du fonctionnement. Les paramètres et facteurs habituellement étudiés concernent entre autres : la durée de vie, la résistance mécanique intrinsèque, le facteur critique d'intensité de contrainte, la pression d'éclatement, les dommages, le vieillissement et les effets environnementaux.

VII.4.1.1 Propagation d'une fissure

Les résultats sont examinés en trois étapes successives. Les procédures impliquent (i) la surveillance du processus FCP, (ii) l'étude des niveaux de dommages associés et, par la suite, (iii) l'application des méthodes analytiques et expérimentales proposées pour calculer l'indice de fiabilité (ou de Hazofer-Lind)[27]. L'idée est de disposer des données d'endommagement les plus représentatives possibles afin de réaliser une analyse de fiabilité adéquate et de décider du cas en service assurant le maximum de sûreté.

Le concept de croissance lente des fissures (SCG) est principalement associé aux tuyaux en polyéthylène soumis à des charges de fatigue ou de fluage [6,17,29]. Dans le cas d'essais d'éprouvette en forme de C (Figure VII.5) issues d'un tube de gaz en MDPE (PE-2306-IIC), l'évolution de la longueur de fissure en fonction du nombre de cycles pour trois essais identiques est représentée sur la Fig.VII.5.

Les résultats montrent une croissance monotone de la courbe avec une dispersion relativement faible entre les tests. Un tel résultat a déjà été rapporté dans la littérature impliquant une bonne reproductibilité du test pour différentes charges maximales appliquées [11,19]. En moyenne, il est constaté que la durée d'apparition de la fissure (phase d'initiation) est d'environ 62% de la durée de vie totale en fatigue. À une longueur de fissure ($a= 5,5$ mm) indiquée par la ligne pointillée horizontale, l'éprouvette chargée commence à subir une

rotation dans le plan vertical. Ce qui permet une plus grande ouverture de la fissure qui dévoile en son fond, des fibres allongées ou rompues à mi-partie de la largeur du spécimen (Fig.VII.5), tandis que la déformation généralisée est bien entamée à environ 8mm.

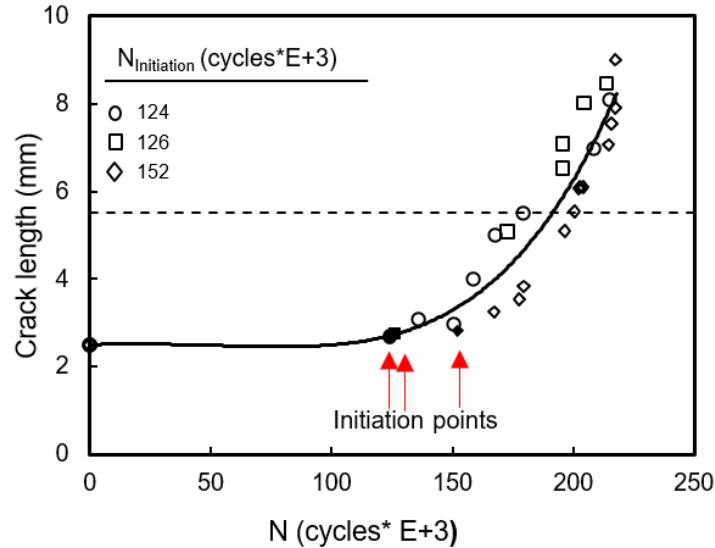


Figure VII.5. Longueur de fissure observée en fonction du nombre de cycles [22].

VII.4.1.2. Zone de dommage

L'étude du FCP et de l'évolution des dommages (fissuration et amincissement) dans un tel travail expérimental n'est pas une tâche simple. Pour contourner les difficultés liées à la quantification de l'accumulation des dommages, un ensemble d'essais de propagation de fissures a été conçu et délibérément arrêté à un nombre spécifié de cycles au cours de la durée de vie totale. Des observations au microscope optiques de fines sections ($t \sim 0,3$ mm) de matériau fissuré et endommagé sont présentées dans la Fig.VII.6. Une telle technique prend du temps mais elle est efficace pour déterminer la longueur réelle des fissures et évaluer la forme de la fissure et des parties actives de la zone endommagée. Les flèches horizontales, vers le haut et vers le bas indiquent respectivement la direction de propagation de la fissure, l'extrémité de l'entaille et l'extrémité de la fissure.

Sur la Fig.VII.6a, le test a été arrêté dès les premiers stades après l'initiation de la fissure (flèche vers le bas). La longueur de fissure mesurée au microscope est de 3,89mm. La DZ est essentiellement un ensemble de deux bandes de cisaillement (Shear Bands) et une zone de

forme triangulaire à la pointe appelée la crique principale (ou leading craze). A cette étape, les contraintes sont concentrées au fond de fissure et le mécanisme de rupture est du type quasi-fragile car la déformation accompagnant la propagation reste faible. Au-delà de la limite des 5,5mm, la DZ évolue vers une nouvelle configuration. Par exemple, à 7,56mm (Fig.VII.6), la forme de DZ est plutôt diffuse et de multiples fissures sont observées au fond de la fissure.

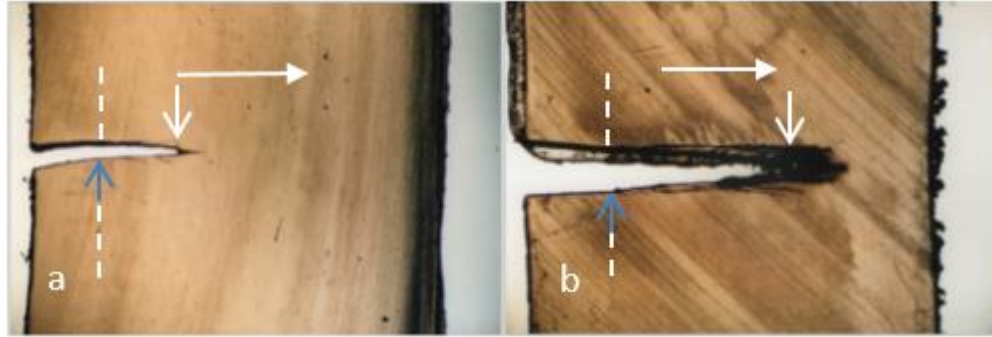


Figure VII.6. Vues de sections fines de matériau fissuré révélant les zones de dommage respectives ; (a) régime fragile et (b) régime ductile [22].

Deux types de bandes de cisaillement sont observées : (i) des SB courtes s'initient au niveau de la trajectoire de la fissure et indiquent très probablement un point de départ d'accumulation de dommage avant le prochain saut de fissure et (ii) des SB plus longues entourant la fissure principale et agissant comme un puits (sink) pour la création de dommages qui soutiennent la crique principale. Aux alentours de 4,5mm, le nombre de SB est intensifié suggérant une compétition entre différents mécanismes absorbant l'effets grandissant des contraintes. Cette observation est probablement liée au début de la rotation marquée de l'éprouvette sous cyclage lorsque la longueur de la fissure approche la moitié de l'épaisseur de l'éprouvette. Une telle approche permet de définir la longueur (l_a) et la largeur (w_a) d'une telle DZ où se produit toute l'accumulation de dommages. Les mesures expérimentales de la taille du DZ en fonction de la longueur de la fissure sont données sur la Fig.VII.7.

Une augmentation monotone de (l_a) et (w_a) est enregistrée et la longueur est supérieure à la largeur correspondante. Ceci est une bonne indication que plus d'énergie est dépensée pour l'extension des fissures que pour leur expansion. Par souci de modélisation ; les deux dimensions sont bien décrites par un ajustement logarithmique en termes de longueur de fissure :

$$l_a = 0.6371 \ln(a) - 0.0965, \quad (R^2 = 0.997), \quad (\text{VII.24})$$

$$w_a = 0.7559 \ln(a) - 0.5053, \quad (R^2 = 0.995) \quad (\text{VII.25})$$

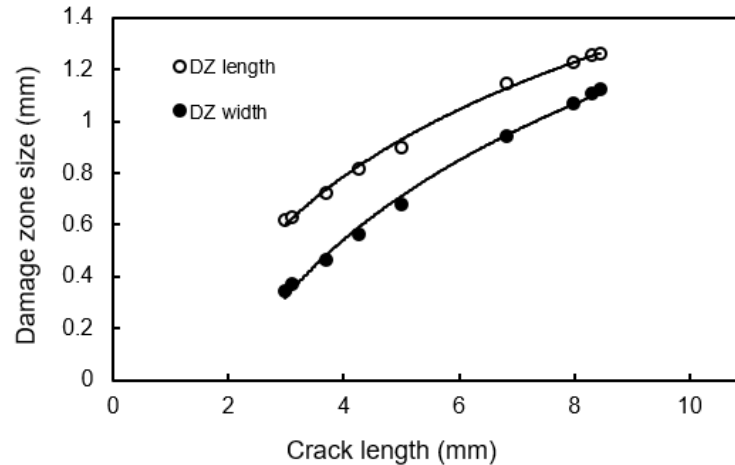


Figure VII.7. Evolution de la taille de la zone endommagée en fonction de la longueur de la fissure [11,22].

Au cours du FCP, le matériau est soumis à un amincissement (réduction de l'épaisseur de l'éprouvette), ce qui suggère qu'un volume donné de matériau transformé en avant du fond de fissure peut être anticipé en utilisant (l_a), (w_a) et l'épaisseur (t) à différentes longueurs de fissure. Les valeurs de (t_i) sont directement mesurées à partir d'un examen microscopique de la surface de rupture et repris de la littérature [11,19]. L'équation suivante est proposée pour approximer un tel volume si la longueur de la fissure est comprise entre 2,5mm et 8,25mm:

$$V_{\text{Damaged}} = l_{a_i} \cdot w_{a_i} \cdot t_i \quad (\text{VII.26})$$

Ainsi, à l'aide des équations (VII.2), (VII.24) et (VII.25), le paramètre de dommage D est directement calculé.

VII.4.1.3. Approche statistique de la fiabilité R(t)

Les distributions statistiques fréquemment utilisées dans le cas des essais de fatigue incluent différents paramètres normaux sur la base de la loi de Weibull. Il y a Weibull à 2 paramètres (W-2P) et à 3 paramètres (W-3P) pour de petits échantillons de mesures. Les nombres de cycles de fatigue sont convertis en données temporelles en utilisant la fréquence des essais de fatigue. Les paramètres W-2P et W-3P sont obtenus graphiquement en utilisant

la fonction de distribution appropriée et la méthode des rangs moyens. Les paramètres des modèles statistiques vérifiés par les tests d'adéquation d'Anderson-Darling (AD) et de Kolmogorov-Smirnov (KS) est détaillé dans cette étude [22].

Étant donné que le paramètre de forme β pour W-2P et W-3P est supérieur à 3, cela signifie que le taux de défaillance augmente avec le temps et que la distribution se rapproche de la normale. Un paramètre de décalage (ou position) négatif (γ) indique qu'à l'origine du temps, certains types de défaillance sont déjà présentes, ce qui est le cas (c'est-à-dire une entaille) tandis que le paramètre (η) correspond au moment où la probabilité de défaillance est de 63,2%. Les tests AD et SK montrent clairement que la distribution W-3P est la meilleure pour décrire ce cas tel qu'il apparaît sur la Fig.VII.8.

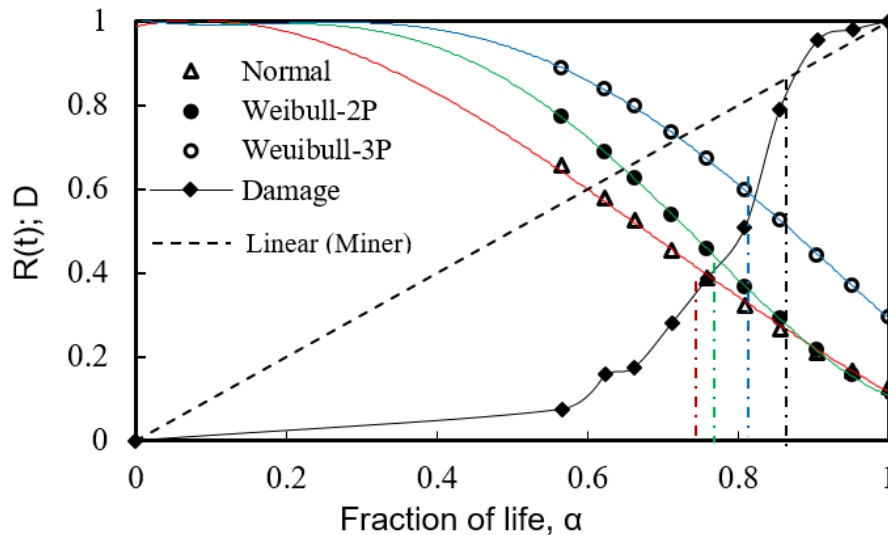


Figure VII.8. Fiabilité et évolution des paramètres de dommage en fonction de la fraction de vie [22].

VII.4.1.4.Indice de fiabilité Cas de fatigue

Habituellement, une étude de fiabilité structurelle s'intéresse au couplage mécanique-fiabilité dont les paramètres incertains sont modélisés par des variables aléatoires (RV). L'une des méthodes les plus connues pour l'approximation de la probabilité de défaillance est FORM, qui apporte une meilleure contribution lors du remplacement de la fonction d'état limite par une forme approchée. Physiquement, l'indice de fiabilité de Hasofer-Lind est identifié comme la distance minimale entre une origine et un point de conception où la

défaillance la plus probable peut se produire dans l'espace des variables gaussiennes standard. Ainsi, la fonction de probabilité de défaillance est généralement liée à ce qui suit [21,24]:

$$p_f = p_r[G(X) \leq 0] \approx \Phi(-\beta) \quad (\text{VII.27})$$

Où p_r est l'opérateur de probabilité et Φ est la fonction de probabilité gaussienne cumulative.

La figure VII.9 présente l'indice de fiabilité calculé en fonction de la longueur de la fissure pour 3 modèles DZ différents : (i)Eq. (VII.2) et Eq. (VII.26), (ii) Eq. (VII.7) ou (iii) Eq. (VII.9).

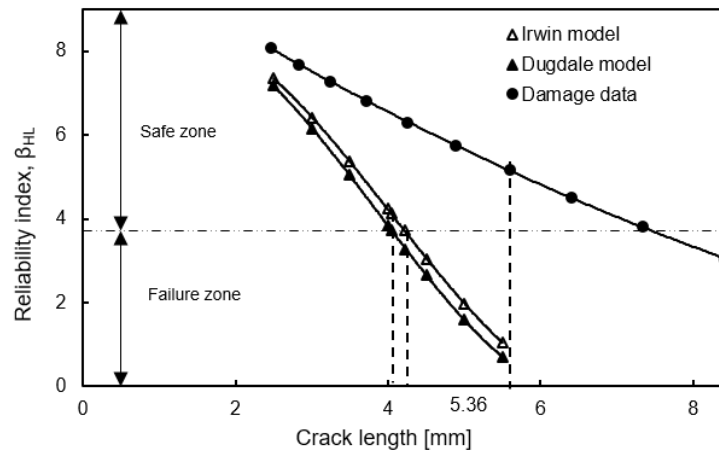


Figure VII.9.Indice de fiabilité basé sur les 2 modèles analytiques et sur des données expérimentales sur les dommages [22].

La ligne horizontale pointillée constitue la limite entre les zones de sûreté et de défaillance ($\beta_{HL}=3.7272$) et représente la limite inférieure de sûreté recommandée par les normes de construction mécanique. Les modèles théoriques Irwin et Dugdale DZ prédisent une ruine de la structure à 4,22mm et 4,05 mm, respectivement, ce qui ne reflète pas la réalité puisque la durée de vie en fatigue dépasse largement ces limites. Cela signifie que les deux modèles sous-estiment la durée de vie de la structure, bien que le modèle d'Irwin suggère une approche légèrement supérieure à celle de Dugdale pour la même taille du défaut représenté ici par la longueur de la fissure. Si l'on considère la longueur critique de fissure suggérée par la distribution statistique W-2P (c'est-à-dire $\alpha_c = 0,82$), il est clair que la rupture a été atteinte bien avant les limites suggérées par les modèles analytiques. D'un autre côté, les données sur

les dommages indiquent qu'il existe encore une marge de sûreté pour une durée de vie allant jusqu'à une longueur de fissure de 7,4mm, ce qui doit être considéré avec une attention particulière, en se basant sur une limite inférieure plus proche de la limite inférieure recommandée de fonctionnement sûr.

La [Figure VII.10](#) illustre l'indice de fiabilité en fonction de la longueur de la fissure. Tout en restant dans le cadre du modèle de Dugdale, cette récapitulation des comportements de l'indice β est basée sur les équations ISO et Hoop, en ajoutant les corrections de (i) Folias et de (ii) Duffy à chaque calcul.

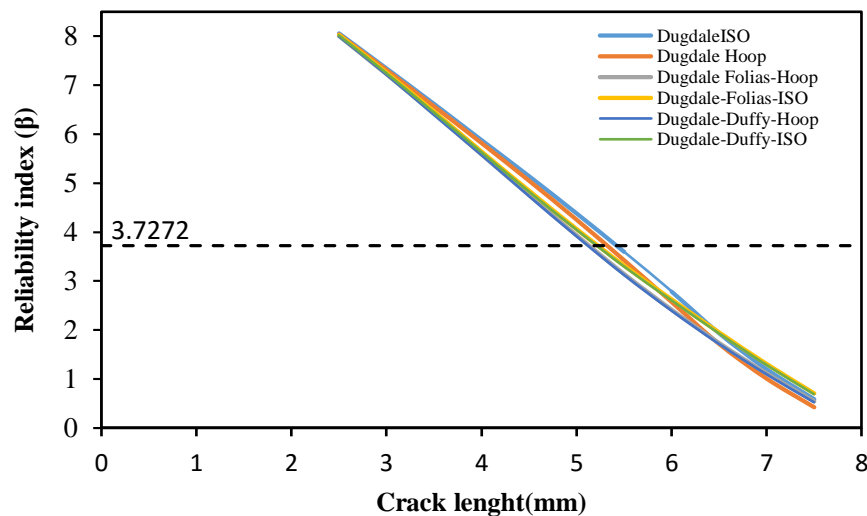


Figure VII. 10. Comparaison de toutes les corrections basées sur le modèle de Dugdale.

Il est noté que les calculs effectués avec la formule de l'ISO se révèlent particulièrement intéressants, présentant des limites de longueur de fissure plus étendues. En d'autres termes, ils permettent d'obtenir des marges de sûreté plus importantes par rapport aux modèles calculés avec la formule de Hoop. Concernant les cas de Folias et Duffy, ils produisent des résultats de fiabilité similaires, ceci est probablement dû au fait que ces relations ont été développées pour des structures de pipelines métalliques présentant plus de résistance.

VII.4.2. Calcul de la fiabilité basé sur les données de traction

VII.4.2.1. Cas Basé sur les données du fabricant

Pour un premier essai, les données du fabricant sont utilisées pour déterminer quelle équation utiliser afin de calculer la contrainte circonférentiel (σ_H). La [Figure VII.11](#) montre la variation

de l'indice de fiabilité β en fonction de la longueur de la fissure (a , mm) et une plage de pression, pour les trois cas d'évaluation de la contrainte.

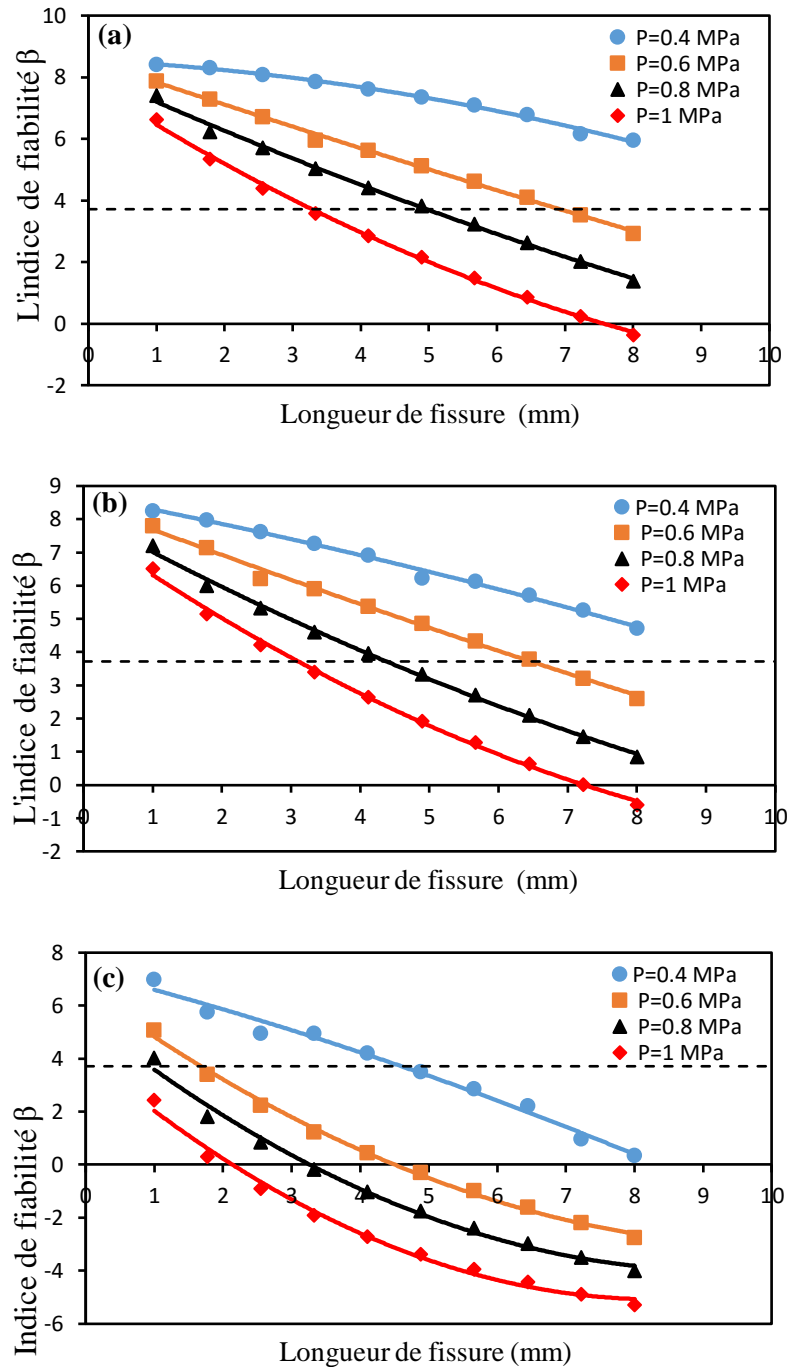


Figure VII.11. Indice de fiabilité (β) en fonction la longueur de fissure et de la pression (a) : cas de σ_{ISO} , (b) : σ_{Hoop} paroi mince, (c) σ_{Hoop} paroi épaisse.

Les données dans ce cas, σ_y et E du fabricant du tube ont été utilisées (Chap. III). En prenant en compte un défaut caractérisé par une longueur de fissure (a , mm) allant de 1mm

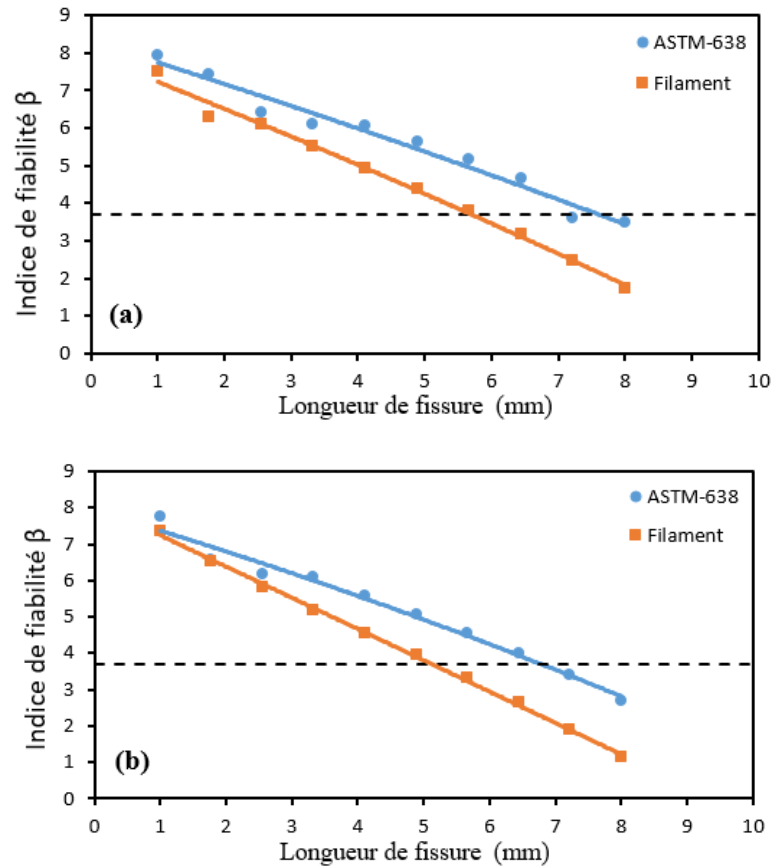
jusqu'à une valeur critique de 8mm, l'indice β est calculé en variant la longueur de fissure et la pression de service (4-10 bars). L'objectif est de déterminer la longueur de fissure admissible (maximale) pour que le tube reste dans la zone de sûreté. Les résultats de la Fig.VII.11 (a-c) montrent que l'augmentation de la taille de la fissure ou du défaut réduit à chaque fois l'indice β quel que soit la pression appliquée. La ligne horizontale ici est considérée comme la frontière ou la fonction limite ($G(x)=0$) qui sépare le domaine de sûreté où $G(x)>0$ du domaine de défaillance où $G(x)<0$.

Trois cas de contraintes ont été utilisés et comparés pour calculer l'indice β en se basant sur l'équation du taux de restitution d'énergie G_I : (a) la contrainte σ_{ISO} recommandée par la norme ISO, (b) la contrainte de Hoop considérant une paroi mince, et (c) la contrainte de Hoop considérant une paroi de tuyau épaisse. Les résultats révèlent que la contrainte σ_{ISO} génère des valeurs de β plus élevées que dans les deux autres cas, lorsqu'une pression est de 0.4 MPa pour les approches ISO et Hoop. Dans ces conditions, le tube reste dans une zone de sûreté, caractérisée par des valeurs dépassant 3.772, quelle que soit la longueur de fissure. Cependant, si la pression est portée à 0.6 MPa, la zone de sûreté est réduite à des valeurs de ($a=7.2\text{mm}$ et 6.4mm) respectivement pour équation basées ISO et Hoop. En prenant en compte une paroi plus épaisse, autorisant ainsi une contrainte plus élevée, la zone de sûreté est limitée à une valeur de ($a=4.7\text{mm}$) pour une pression de 0.4 MPa. Cette valeur diminue à mesure que la pression augmente et ces calculs démontrent que seule l'équation ISO s'adapte de manière satisfaisante, et donc elle sera utilisée dans la suite.

VII.4.2.2. Cas basé sur les données expérimentales (As received)

Dans cette partie, un autre paramètre est introduit dans le modèle, il représente la position dans la paroi du tube. En d'autres termes, il peut être repéré en % de l'épaisseur dans la direction radiale si l'exactitude de la position est recherchée (Chap.IV) ou de manière globale comme ce cas-ci (couches : externe, intermédiaire et interne). Deux types d'éprouvettes sont comparés dans des conditions d'essai identiques. Le premier type implique l'utilisation des données de résistance à la traction et du module d'élasticité provenant de la littérature [10,11] pour les trois couches du tube (externe, intermédiaire et interne), avec des éprouvettes ASTM D-638 (Type IV) dans le sens longitudinal. Le deuxième type utilise les données de traction des filaments issues de cette étude présentées dans la section 3 du Chapitre

IV. La [figure IV.12](#) illustre la variation de l'indice (β) en fonction de la longueur de fissure, en utilisant la contrainte σ_{ISO} , avec une pression de 0.8 MPa appliquée pour les trois couches considérées. Les équations sous formes polynomiales de E et σ_y en fonction de l'épaisseur de tube t/t_0 pour les cas As-Received et vieillis dans un milieu d'acide sulfurique sont présentées dans l'[Annexe D](#).



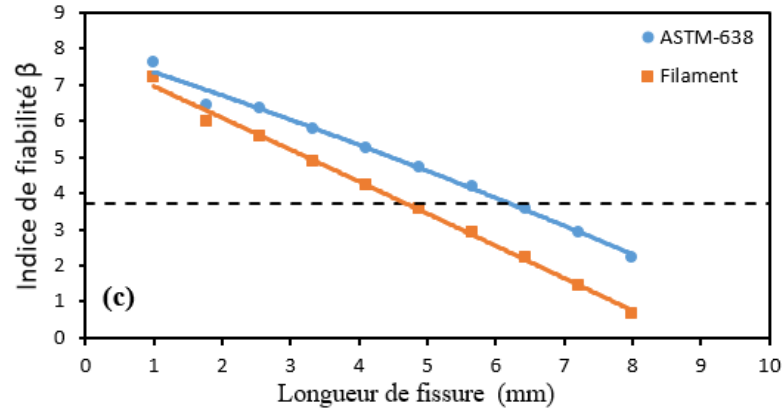


Figure VII.12. Indice de fiabilité pour As-Received en fonction de la longueur de la fissure (a) : couche externe (b) : couche intermédiaire, (c) : couche interne.

Conformément à la Fig.VII.12 (cas A-R), il est observé que la variation de l'indice de fiabilité diffère entre les deux types de spécimens examinés. Les valeurs de β sont systématiquement plus élevées pour les éprouvettes standards que pour les éprouvettes en filaments, pour chacune des trois couches considérées. La marge de sûreté pour les spécimens standards est maximale aux interfaces les plus externes, à une longueur de fissure de ($a=7.9\text{mm}$), tandis que pour les spécimens filamenteux, elle est de 5.5mm . De même, dans les couches médianes, β diminue par rapport aux couches externes, avec une limite de sûreté atteignant ($a=6.5\text{mm}$) pour les standards et $a=5\text{mm}$ pour les filamenteux. Cette diminution se poursuit en progressant vers l'intérieur du tube, pour atteindre une valeur de 6mm pour les standards et de 4.5mm pour les filaments.

VII.4.2.3.Cas des données de filaments vieillis

Sur la base des résultats observés dans le Chapitre IV relatifs aux propriétés mécaniques issus des essais de traction sur des filaments vieillis dans 2 acides forts (H_2SO_4 et HCl), le même modèle est utilisé pour identifier le comportement de β . Dans cette partie, la discussion est limitée aux cas des filaments non-vieillis (A-R) et vieillis dans H_2SO_4 pour les durées de 7, 28, 90 et 210 jours. L'évolution des indices de fiabilité des trois couches vieillis dans H_2SO_4 et non vieillis sont présentées dans les Figs.VII.17 a-c.

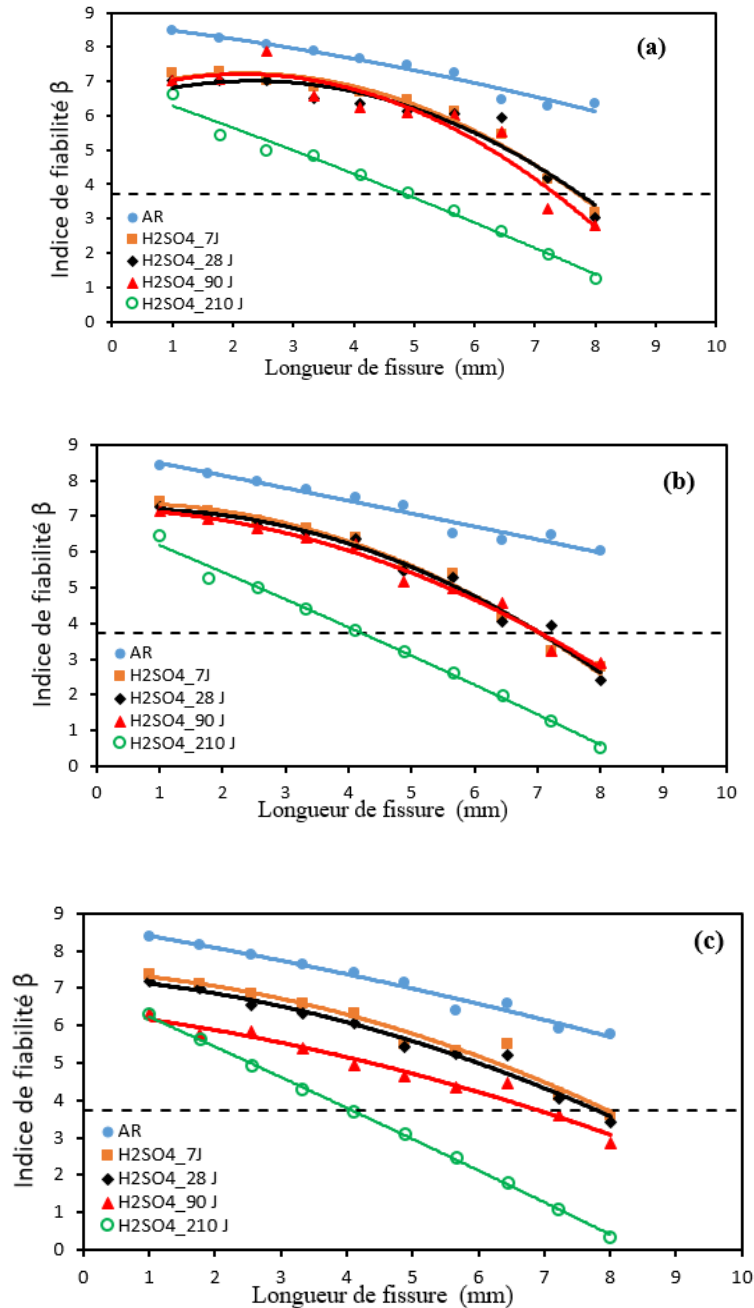
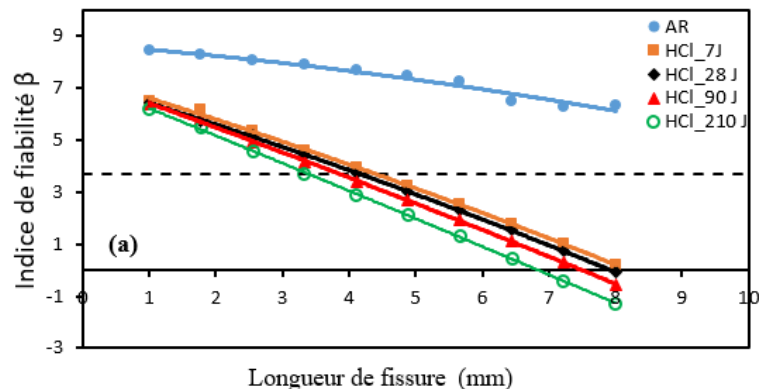


Figure VII.13. Simulation de β en fonction de la longueur de la fissure du HDPE vieilli dans H_2SO_4 pour les couches : (a) externe, (b) intermédiaire et (c) interne.

Les résultats illustrés dans les Figs.VII.13a, b et c révèlent une diminution de l'indice de fiabilité avec l'augmentation du temps de vieillissement indépendamment de la longueur supposée la de fissure. Pour rappel les propriétés mécaniques dans ces cas sont issues d'essais de traction sur des filaments usinés et vieillis. À court terme (7, 28 et 90 jours), la fiabilité connaît une légère baisse, bien que le tube reste dans la zone de sûreté jusqu'à ce qu'une

longueur de fissure critique soit atteinte. Ce constat s'applique indistinctement aux trois couches considérées mais avec des β localisés différents. A long terme (après 210 jours) et sous les mêmes conditions, une diminution significative de β est constatée (courbe verte) et elle montre un comportement très différent des précédentes caractérisé par une linéarité probablement influencée par le durcissement de la matière. Pour les couches les plus externes, la limite de sûreté est identifiée à une longueur de fissure de $a=4.6\text{mm}$. Cette valeur décroît progressivement en avançant vers les couches internes, atteignant 4.1mm pour la couche intermédiaire et 3.9mm pour la couche interne. Comme exposé précédemment dans le Chapitre IV, bien que l'effet de l'acide HCl est plus remarquable que celui de H_2SO_4 sur les propriétés mécaniques, ce dernier a montré une influence notable sur l'indice β .

La Figure VII.14 illustre les résultats de la fiabilité en fonction de la longueur de fissure et du temps d'exposition pour les mêmes trois couches sous une pression de service constante de 4 bars. Une réduction substantielle de β , est observée après le processus de vieillissement dans HCl, à mesure que la durée d'immersion augmente pour chacune des trois couches étudiées. Le seuil de sûreté est identifié à une valeur de la longueur de fissure de $2,5\text{ mm}$, déterminant ainsi la valeur admissible de (a , mm) pour une pression de service de 4 bars et dans les conditions de vieillissement spécifiques. Au-delà de cette valeur, le tube entre dans le domaine de défaillance. Une augmentation de la pression de service restreindrait donc davantage la plage de sûreté, imposant une contrainte supplémentaire sur la longueur maximale de fissure tolérée.



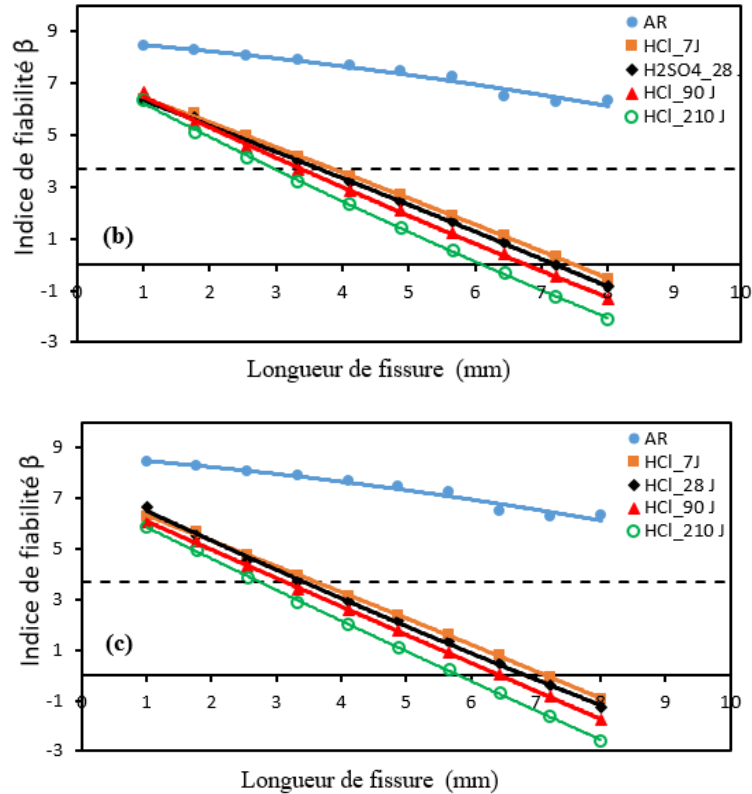


Figure VII.14. Indice de fiabilité (β) en fonction de la longueur de la fissure du HDPE vieilli dans HCl pour les couches : (a) externe, (b) intermédiaire et (c) interne.

Le **Tableau VII.3** récapitule les longueurs critiques de fissure qui correspondent au β de référence valant 3,7272 et qui définit la limite de sûreté des deux milieux acides et pour les trois couches considérées.

Tableau VII.2. Corrélation entre la longueur des fissures et la limite de sûreté $\beta=3.7272$.

Couche (position dans la paroi du tube)	Longueur critique de fissure, (a_c ,mm)							
	H ₂ SO ₄				HCl			
	Durée (Jours)				Durée (Jours)			
	7	28	90	210	7	28	90	210
Externe	7.7	7.4	7.2	4.6	4.1	4.0	3.8	3.2
Intermédiaire	7.1	7.1	7.0	4.1	4.2	4.1	3.2	2.9
Interne	7.8	7.8	6.9	3.9	3.5	3.45	3.1	2.6

Il est évident que les deux acides affectent les tubes en HDPE de manières différentes et par conséquent, les propriétés mécaniques utilisées dans cette simulation ainsi que pour trois couches différentes donnent lieu à des valeurs de β différentes. Ceci peut être mis en relation avec l'hétérogénéité des tubes discutée dans les chapitres antérieurs. Bien que cette hétérogénéité soit établie par divers moyens, les normes continuent d'utiliser des valeurs globales de propriétés constantes pour les différentes caractérisations. Cette approche, fondée sur les résultats des essais accélérés en laboratoire, fournit des informations importantes concernant la sécurité des tubes en HDPE en service sous l'effet du vieillissement en milieux adverses. Les tubes présentent une résistance substantielle, la présence d'une fissure, souvent due à un défaut de fabrication, peut porter gravement à leur intégrité. Selon une étude menée par *Brown et al.* [28], la taille moyenne du défaut aléatoire le plus significatif au sein des réseaux de canalisations commerciales est d'environ 400 μm suite à des observations minutieuses au MEB. Un tel défaut a le potentiel de se propager et d'atteindre des dimensions plus importantes, pouvant entraîner une rupture totale du tube favorisée par la pression de service. La durabilité de ces infrastructures est toujours influencée par les imperfections inhérentes qui pourraient échapper aux contrôles de la qualité lors de la fabrication ou du transport des produits. Cependant, le principal déterminant de la durabilité et la longévité des canalisations demeure la résistance intrinsèque de la résine considérée à la conception et l'ensemble des dispositifs entrepris (plastifiant, fluidifiants, anti-oxydants, pigments et autres adjuvants) pour protéger cette résine des effets du vieillissement à long terme qu'il soit physique ou chimique. La méthode développée montre qu'il y a plusieurs variétés de résultats pouvant être mis au point selon les objectifs des applications industrielles et aussi autant d'analyses suivant les modèles mis au point.

VII.5. Conclusions

Une estimation de la durée de vie de pipe comportant des défauts est présentée sur la base de résultats fournis par une simulation numérique en utilisant PHIMECA Soft. Plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- 1- La propagation de fissure sous le mode chargement en fatigue (FCP) dans les conduites de gaz en MDPE trouve sa faisabilité à travers l'utilisation d'échantillons d'arc entaillés. Jusqu'à une longueur de fissure de 5,5mm, la propagation demeure relativement lente, caractérisée par un amincissement modéré. Au-delà de ce seuil, le processus

s'intensifie, conduisant à une ouverture significative de la fissure, provoquant des arrachements fibrilleux conduisant à une rupture inévitable. Les dimensions de la zone de dommage (DZ) obtenus expérimentalement ont permis d'évaluer le paramètre de dommage, la fraction critique de vie, ainsi que les fonctions de fiabilité associées. L'utilisation d'une distribution Weibull-3P s'avère être le modèle statistique le plus approprié. En considérant les dommages mesurés et en appliquant l'approche FORM (utilisant le logiciel PHIMECA), une diminution monotone de l'indice β est observée avec le temps. Pour toutes les longueurs de fissures testées, les indices β basés sur les dommages mesurés surpassent toujours ceux des modèles analytiques et restent dans la zone de sûreté jusqu'à 7,4mm. Ces résultats, en accord avec les mesures expérimentales qui indiquent que le système peut être exploité en toute sécurité jusqu'à des défauts de tailles similaires. Cependant, dans la pratique, des mesures plus conservatrices sont généralement prises bien avant l'atteinte de cette limite critique.

- 2- Les résultats et les interprétations de la fiabilité, dans le cas de la traction et du modèle G_{IC} , soulignent l'impact significatif de la contrainte σ_{ISO} sur les valeurs de β par rapport aux autres calculs des contraintes. A une pression de service de 0.4 MPa, les tubes demeurent dans une zone de sûreté, caractérisée par des valeurs de β dépassant le seuil 3.772, indépendamment de la longueur de fissure. Le cas de σ_{ISO} se distingue en offrant une marge de sûreté plus importante dans ces conditions. Cependant, une augmentation de la pression à 0.6 MPa limite cette zone de sûreté à des valeurs de ($a=7.2\text{mm}$ et 6.4mm) respectivement pour σ_{ISO} et σ_{Hoop} . Lorsque la paroi est plus épaisse, permettant une contrainte plus élevée, la zone de sûreté est réduite à ($a=4.7\text{mm}$) pour une pression de service de 0.4 MPa, avec une diminution de cette valeur à mesure que la pression augmente. Ces résultats soulignent l'importance de prendre en compte la méthode de calcul de la contrainte et la pression de service dans la conception et l'évaluation des tubes pour assurer leur intégrité structurelle et leur sécurité. Une hétérogénéité dans la structure de tube en HDPE est déduite par l'allure des valeurs de β qui sont plus importantes sur les couches externes vu que la pression de fluide transporté est appliquée à l'intérieur de tube. Le processus de vieillissement sous l'effet des acides altère les propriétés mécaniques des tubes et à long terme, cette

détérioration des propriétés exerce une influence significative sur la fiabilité prévue du système.

Références bibliographiques

- [1] C. F Jasso Gastinel, Kenny J. M (2016). Modification of Polymer Properties. Edition: 1st Publisher: Elsevier, Plastics Design Library ISBN: 9780323443982
- [2] Khan .I, Mansha, M.,Mazumder, M.A.J.(2018).Polymer Blends . In: Jafar Mazumder, M.,sheardown, H., H., Al-Ahmed, A(eds) Functional Polymers. Polymer and polymeric composites: Areference Series. Springer, Cham. <https://DOI:10.1007/978-3-319-92067-2>
- [3] Jim R. White. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect, Comptes Rendus Chimie., vol. 9, 2006<https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.07.008>
- [4] American Water Works Association, Infrastructure Needs for the Public Water Supply Sector, Denver, Colorado, December 2001.
- [5] John M.Plastic failure analysis and prevention (2001), Society of Plastics Engineers, SPE, Norwich, NY. ISBN-10 :1884207928
- [6] Frank A, Pinter G. and Lang R.W. (2009): Prediction of the remaining lifetime of polyethylene pipes after up to 30 years in use.– Polymer Testing, vol.28, pp.737-745, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.06.004>
- [7] PPI, Plastic Pipe Institute (2008): Handbook of Polyethylene Pipe, 2nd Edition, 620p
- [8] Devilliers C, Laiarinandrasana L, Fayolle B, Gaudichet-Maurin E. Characterisation of aged HDPE pipes from drinking water distribution : investigation of crack depth by Nol ring tests under creep loading. Fracture of materials and structures from micro to macro scale - ECF 18 Germany. 2010:
- [9] Niglia A., Cisilino R., Seltzer R. and Frontini P. (2002): Determination of impact fracture toughness of polyethylene using arc-shaped specimens.– Engineering Fracture Mechanics, vol.69, pp.1391-1399, [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(02\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(02)00008-5)
- [10] ISO 1167-1 (2006) Thermoplastics pipes, fittings and assemblies for the conveyance of fluids –Determination of the resistance to internal pressure–, Part 1: General method. 8. http://www.driso.ir/standards/iso/ISO_1167_1_2006,Thermoplastics.pdf
- [11] Chaoui K. (1989): A Theory for Accelerated Slow Crack Growth in Medium Density Polyethylene Fuel Gas Pipes.– PhD Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 179p. (DOE, OSTI 5875509).
- [12] Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials. ASTM E399-90-A9.
- [13] Moet A, Strebel J, Chaoui K, Chudnovsky A.,Fatigue Acceleration of Slow Crack Growth in Ethylene/Hexene Copolymer Pipes. Annual Report, Gas Research Institute (Chicago, Illinois, USA) 1989,GRI-5083-260-0940

- [14] R. Khelif, A. Chateauneuf, and K. Chaoui, Reliability-based assessment of polyethylene pipe creep lifetime, *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 84, no. 12, pp. 697–707, 2007, <https://doi:10.1016/j.ijvpv.2007.08.006>
- [15] Besson J. Continuum Models of Ductile Fracture: A Review. *International Journal of Damage Mechanics*. 2010;19:3-52
- [16] Alimi L., Chaoui K., Amirat A. and Azzouz S. (2018): Study of reliability index for HDPE based on pipe SDR and fracture toughness limits.– *Int. J. Advanced Manufacturing Technology*, vol.96, pp.123-136, <https://doi.org/10.1007/s00170-017-1564-7>
- [17] Chudnovsky A.: Slow crack growth its modeling and crack-layer approach: A review.– *Int. J. Engineering Science* (2014), vol.83, pp.6-41
<https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2014.05.015>
- [18] Majid F., Rhanim R., Lahlou M., and Rhanim H., Maintainability and reliability of High Density Polyethylene pipes through experimental and theoretical models, *Procedia Struct. Integr.*, vol. 25, no. 2019, pp. 430–437, 2020, <https://doi:10.1016/j.prostr.2020.04.048>
- [19] Chaoui K., Moet A., Chudnovsky A. Consequences of residual stress on crack propagation in PE Pipes. *Proc. 10th Inter. Conf. Experim. Mech.*, Lisbon, Portugal, 1994
- [20] Crissman J.M., Wang F.W., Guttman G.M., Mauray J.R., Fanconi B.M., and Vanderhart D.L. (1987): Reference Standard Polyethylene Resins and Piping Materials.– GRI, Final Report # 86/0070, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, USA, 96p
- [21] PHIMECA Engineering (1992): PHIMECA-Reliability-based design and analysis.– User’s Manual, Ver.1.6, Aubière, France
- [22] Berkas K, Chaoui K. Damage-reliability approach for fatigue crack propagation in MDPE gas pipe. *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*. 2023; 28(3):42-52. <https://doi:10.59441/ijame/172897>
- [23] Lyonnet P. (1992): *La Maintenance Mathématiques et Méthodes.*– 3 rd Ed., Lavoisier TEC & DOC, Paris, 363p
- [24] Lemaire M., Chateauneuf A. and Jean-Claude M., *Structural Reliability*. ISBN: 978-1-84821-082-0
- [25] Broek D, *Elementary engineering fracture mechanics*. LONDON, 1982.<https://DOI:10.1007/978-94-009-4333-9>
- [26] Dahlberg T. and Ekberg A. (2022): *Failure and Fracture Fatigue-An Introduction.*– Publisher Studentlitteratur, Lund, Sweden, 356p.
- [27] Hasofer A.M., Lind N.C., Exact and Invariant Second Moment Code Format, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 1974,100, pages 111-121

Référence bibliographique

- [28] Brown N., Intrinsic Lifetime of Polyethylene Pipelines Norman, Society, pp. 1–10, 2006, Retrieved from http://repository.upenn.edu/mse_papers/131
- [29] Ghabeche W., Chaoui K., An Investigation into Property Variances Between Outer and Inner HDPE Pipe Layers. MECHANIKA. (2019) Vol. 25(2): 99–106 <https://doi.org/10.5755/j01.mech.25.2.22115>

**CONCLUSION GENERALE et
PERSPECTIVES**

Conclusion générale

L'objet de cette thèse est une contribution à l'étude de la durabilité et de la fiabilité des tubes en HDPE destinés au transport de fluides sous pression en interaction avec des milieux acides. Elle met aussi la lumière sur le phénomène de l'ESC (la fissuration sous contrainte environnementale) avec des essais de vieillissement à court et long termes, sachant qu'il est la cause d'environ 25% des cas de défaillances en service. Les travaux essentiels abordés sont (1) la notion de la durabilité des tubes en HDPE, (2) état de l'art sur l'interaction avec les milieux acides (et du vieillissement), (3 et 4) comportements (en traction et sous le mode impact) du HDPE vieilli dans H_2SO_4 et HCl , (5) Approche de l'indice de fiabilité du HDPE vieilli. Les contributions concernent l'application d'une procédure expérimentale pour fabriquer des filaments uniformes ou des arcs de tubes en vue du vieillissement et des essais mécaniques pour établir les variations des propriétés (hétérogénéités à travers le mur du tube), les effets du vieillissement et proposer une approche pour le calcul de la fiabilité (niveau d'assurance ou de confiance) dans la structure après effets de l'environnement.

Dans tous les cas testés (non-vieillis : A-R et vieillis), les essais de traction ont révélé des variations significatives des propriétés mécaniques entre les différentes zones d'une courbe σ - ϵ . Plus spécifiquement, le module d'Young (E), la limite d'élasticité (σ_y) et la déformation à la rupture (ϵ_f) ont montré une augmentation en allant des couches les plus externes vers les couches les plus internes suggérant des changements dans la rigidité, la résistance mécanique et la ductilité du HDPE en fonction du temps et du vieillissement. À l'inverse, la déformation élastique (ϵ_y) a diminué en se déplaçant vers la couche la plus interne, ce qui pourrait contribuer à équilibrer la déformation de rupture et la zone d'étirage observées dans les couches internes et externes des tubes.

Cependant, après exposition aux acides, une augmentation significative du module (E) et de (σ_y) dans les couches externes et une diminution dans les couches internes ont été observées pour toutes les durées d'exposition considérées (7, 28, 90 et 210 jours). Ces observations soulignent l'impact différencié de l'environnement agressif sur le comportement mécanique du HDPE. La plupart des propriétés obtenues à partir des filaments sont également en faveur pour les couches internes.

Pour le cas de H_2SO_4 , les changements des propriétés restent relativement modérés à faibles, à l'exception de E pour les courtes durées. Également, la limite élastique est croissante à travers la paroi de la couche externe à la couche interne pour toutes les durées à l'inverse des 2 propriétés basées sur la déformation ; ϵ_f , et $\Delta\epsilon_{CD}$. Après 210 jours d'exposition qui est la période où le plus changement a eu lieu, E a changé de manière significative par rapport au matériau d'origine pour les couches externes (+35 %) et (-21%) pour les couches internes. Dans la même situation, les variations enregistrées pour ϵ_f sont (-71 %) pour les couches externes et (-67 %) pour les couches internes par rapport au cas initial.

Dans le HCl, l'effet à 7 jours est le plus important avec l'augmentation de E de +52% et +74% respectivement pour les couches externes et internes. A l'inverse, une réduction de ϵ_f de plus de 70% et 61% respectivement pour les couches externes et internes. Initialement, le module a augmenté à court terme pour diminuer après 210 jours d'exposition. Cela indique que le HDPE, a progressivement perdu de sa ductilité en relation avec l'augmentation de la cristallinité pour cet état de vieillissement dans les milieux acides.

Par rapport à l'étude des essais de Charpy, c'est une nouvelle approche basée sur des éprouvettes en arcs et visant à caractériser les propriétés de sorption et de résilience mécanique des conduites de gaz en HDPE après un vieillissement chimique à court et à long termes. Le fait d'utiliser des éprouvettes directement prélevées sur le tube fini est résolument indiqué dans me but de conserver toutes les variances propres issues du mode de fabrication. L'utilisation d'éprouvettes non standards s'est révélée pertinente pour des expériences de fissuration sous contrainte environnementale plus représentatives, en tenant compte de la préservation de l'histoire thermomécanique du matériau. Cette approche ouvre la voie à l'extension des normes d'essai actuelles ou à la suggestion de nouvelles formes. La méthodologie adoptée a permis de caractériser la sorption des acides faibles et forts, dévoilant un accroissement maximal de 20 % enregistré pour HCl au cours des 2 premières semaines, suivi d'une désorption quasi intégrale au cours des 28 semaines suivantes. Pour H_2SO_4 , une désorption avec des valeurs négatives a été constatée, ce qui indique une consommation de certains adjuvants comme les antioxydants ou les pigments de noir de carbone. Les variations des énergies de rupture sous choc (Charpy) sont significatives en fonction des environnements de vieillissement, avec une résilience accrue mais une fragilité apparente pour les échantillons exposés à HCl et CH_3COOH . L'amorçage des

fissures sont précédés par une zone de criques, tandis que les tailles des sauts de fissuration ont été amplifiées par le vieillissement dans les acides. Une approche basée sur le % réduction de la surface de rupture a permis d'apprécier la ductilité, révélant des augmentations significatives pour les vieillissements dus aux acides forts HCl et H₂SO₄.

Les variations des caractéristiques structurelles et thermiques et ont été examinées avec FTIR et DSC. Les analyses FTIR révèlent une augmentation de l'indice carbonyle (IC) en corrélation avec la prolongation du temps de vieillissement des trois couches (Externe, Intermédiaire et Interne), indiquant ainsi des dégradations localisées (scission de chaînes et/ou pertes d'adjuvants) lors du processus de vieillissement en environnement acide. Aussi, il est à noter qu'aucune distinction apparente n'a été observée quant aux effets produits par ces deux types d'acides, une observation reflétée également dans les spectres FTIR. Ces résultats indiquent que ces deux acides forts exercent pratiquement des effets (de dégradation) similaires sur la structure. En DSC et sur la base des mesures de l'Indice d'Oxydation Inductive (OIT), les résultats ont démontré que la stabilité oxydative diminue avec l'augmentation du temps d'exposition aux acides pour les trois lots de couches du tube (CE, CM et CI). Il est établi que cette diminution de l'OIT entraîne des variations dans l'alignement des chaînes polymères, augmente la cristallinité, ainsi qu'elle modifie la température de fusion. Ces résultats fournissent des indications significatives sur les modes attendus de défaillances ou de dégradations au contact de milieux acides et l'influence sur les performances à long terme.

Enfin, une approche de calcul de l'indice de fiabilité par PHIMECA Soft d'un tube en HDPE sous plusieurs conditions est présentée. Elle utilise des données de propagation de fissure sous fatigue (FCP) et des éprouvettes en arc et entaillées. L'autre contribution réside dans la prise en considération du vieillissement dans les acides H₂SO₄ et HCl par le biais des propriétés mécaniques altérées. Dans les détails, la propagation de fissure sous le mode chargement en fatigue dans les conduites plastiques de gaz est caractérisée par une zone de dommage en tête de fissure. Les dimensions mesurées de la zone de dommage (DZ) ont permis d'évaluer le paramètre de dommage, la fraction critique de vie, ainsi que les fonctions de fiabilité associées. L'utilisation d'une distribution Weibull-3P s'avère être le modèle statistique le plus approprié pour l'estimation de la fiabilité R(t). En considérant les propriétés (avant et après vieillissement) et en appliquant l'approche FORM (du logiciel PHIMECA), une diminution monotone de l'indice de fiabilité β est observée avec le temps. Pour toutes les longueurs de fissures testées, les indices β basés sur les

dommages mesurés et sur le taux de restitution d'énergie critique (G_{IC}), surpassent toujours ceux des modèles analytiques (Irwin et Dugdale) et restent dans la zone de sûreté jusqu'à 7,4mm. Ces résultats, en accord avec les mesures expérimentales qui indiquent que le système peut être exploité en toute sécurité jusqu'à des défauts de tailles similaires. Cependant, dans la pratique, des mesures plus conservatrices sont généralement prises bien avant l'atteinte de cette limite critique. Les calculs ont été menés pour les 3 cas de contrainte circonférentielle de Hoop (σ_{iso} , paroi mince et paroi épaisse). Les résultats soulignent l'importance du mode de calcul de la contrainte et la pression de service à partir de la conception. Les calculs de l'indice β , ainsi faits, comportent toutes les hétérogénéités dans la structure de tube ayant pu être représentées par les propriétés établies. L'allure obtenue des valeurs de β sont plus importantes sur les couches externes dans ce cas de traitement.

Le processus de vieillissement sous l'effet des acides altère les propriétés mécaniques des tubes HDPE et à long terme, cette détérioration exerce une influence significative sur la fiabilité prévue du système. Cet état de détérioration se répercute sur la durabilité du tubes plastiques en augmentant les périodes de contrôles et en resserrant les temps systématiques d'intervention en maintenance préventive jusqu'à la décision de remplacement.

Perspectives

Cet ensemble d'études a ouvert la voie à d'autres perspectives intéressantes pour la durabilité des systèmes de tubes en matières plastiques. Il est possible mettre au point des suites d'études logiques pour répondre à des questions encore plus compliquées liées aux modes de préparation des éprouvettes par rapport aux normes existantes, ou aux procédures d'essais ou aux méthodes de calculs de paramètres exprimant la fiabilité et menant vers la durée de vie réelle des systèmes. Le vieillissement est un phénomène très compliqué et pouvant être abordé par différentes méthodes. Les premiers thèmes en perspectives peuvent être :

1. Essais de traction sur des éprouvettes standards (ASTM D-628) vieilles dans les acides : tester les concentrations diluées (faibles ; moins de 20%, chercher des valeurs en accord avec les eaux des égouts ou des zones terrestres d'enfouissement acides) ;

2. Introduction du facteur température et des paramètres météorologiques : Inclure l'effet de la température, l'humidité et la photo-dégradation (effets des stabilisants UV...). Evaluer la durabilité des tubes en HDPE dans des conditions environnementales réelles et chercher un modèle de qui prend en charge cette dégradation de long-terme (Weathering).
3. Observations microscopiques (OM, MEB) : Utiliser les différentes microscopies pour observer en détail la microstructure des échantillons avant et après vieillissement. Cette analyse fournira des informations précieuses sur les mécanismes de dégradation et voir qu'elles sont les recommandations à donner aux formulateurs de résines HDPE.
4. Autres essais mécaniques sur des tubes HDPE-100 vierges et vieillis (essais en grandeur nature) : Essais de fatigue (FCP), fluage (CCP) ou de relaxation afin de mesurer la résistance à long terme du matériau face à des sollicitations répétées ou constantes (simuler la durée de vie dans les cas des réseaux de gaz ou d'eau potable ou d'eaux résiduaires).
5. Autres modèles de fiabilité : Élaborer un nouveau modèle de fiabilité basé sur les résultats des essais d'impact (Charpy) associés au vieillissement.

ANNEXES

Annexe A

Table A.1. Identification des couches à travers la paroi du tube.

N° (couche)	t/t0	D (mm)	Long. de la couche (mm)	Nombre d'éprouvettes	Observation
1	0.04	198.00	621.72	5.18	Perdue
2	0.08	197.20	619.21	5.16	Perdue
3	0.12	196.40	616.70	5.14	-
4	0.16	195.60	614.18	5.12	-
5	0.20	194.80	611.67	5.10	-
6	0.24	194.00	609.16	5.08	-
7	0.27	193.20	606.65	5.06	-
8	0.32	192.40	604.14	5.03	-
9	0.35	191.60	601.62	5.01	-
10	0.39	190.80	599.11	4.99	-
11	0.43	190.00	596.60	4.97	-
12	0.47	189.20	594.09	4.95	-
13	0.51	188.40	591.58	4.93	-
14	0.55	187.60	589.06	4.91	-
15	0.59	186.80	586.55	4.89	-
16	0.63	186.00	584.04	4.87	-
17	0.67	185.20	581.53	4.85	-
18	0.70	184.40	579.02	4.83	-
19	0.74	183.60	576.50	4.80	-
20	0.78	182.80	573.99	4.78	-
21	0.82	182.00	571.48	4.76	-
22	0.86	181.20	568.97	4.74	-
23	0.90	180.40	566.46	4.72	Perdue
24	0.94	179.60	563.94	4.70	Perdue
25	0.98	178.80	561.43	4.68	Perdue

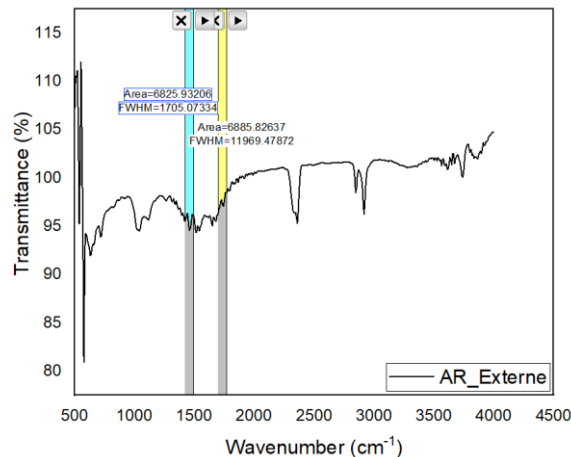
Table A.2.Correspondance filaments, couches et milieux d'essais.

N° Filament	Durée (Jours)	Couches	milieu
F1	7	C3, C5, C7, C9, C11, C13, C15, C17, C19, C21	H ₂ SO ₄
		C4, C6, C8, C10, C12, C14, C16, C18, C20, C22	Autre
F2	28	C4, C6, C8, C10, C12, C14, C16, C18, C20, C22	H ₂ SO ₄
		C3, C5, C7, C9, C11, C13, C15, C17, C19, C21	Autre
F3	90	C4, C6, C8, C10, C12, C14, C16, C18, C20, C22, C24	H ₂ SO ₄
		C3, C5, C7, C9, C11, C13, C15, C17, C19, C21 C23	Autre
F4	210	C3, C5, C7, C9, C11, C13, C15, C17, C19, C21 C23	H ₂ SO ₄
		C4, C6, C8, C10, C12, C14, C16, C18, C20, C22	Autre
F5	7	[42]	HCl
			Autre
F6	28		HCl
			Autre
F7	90	C3,C5, C7, C9, C11, C13, C15, C17, C19, C21, C23	HCl
		C4, C6, C8, C10, C12, C14, C16, C18, C20, C22	Autre
F7	210	C3,C5, C7, C9, C11, C13, C15, C17, C19, C21, C23	HCl
		C4, C6, C8, C10, C12, C14, C16, C18, C20, C22	Autre

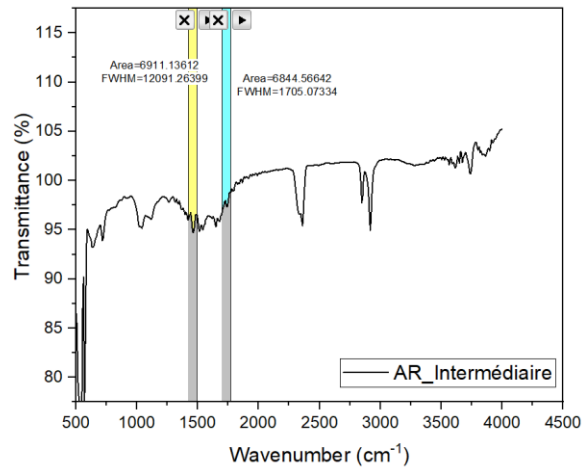
Annexe B

B.1. As received

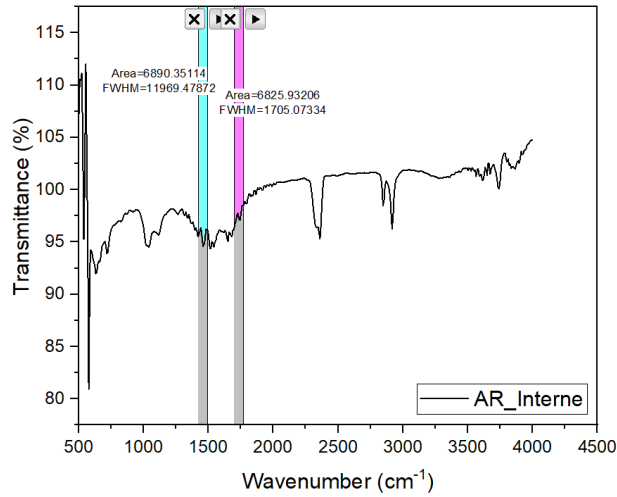
B.1.1. Couche Externe



B.1.2. Couche Intermédiaire

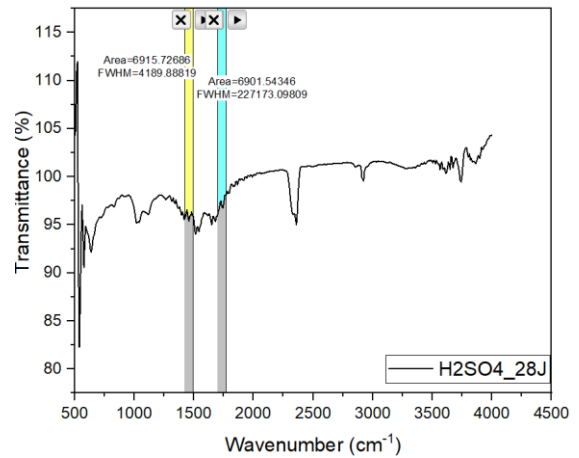
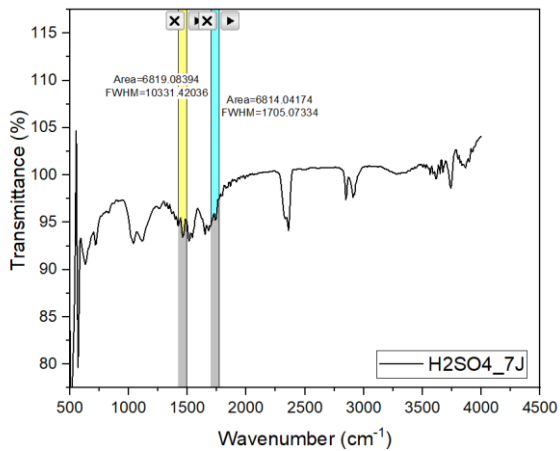


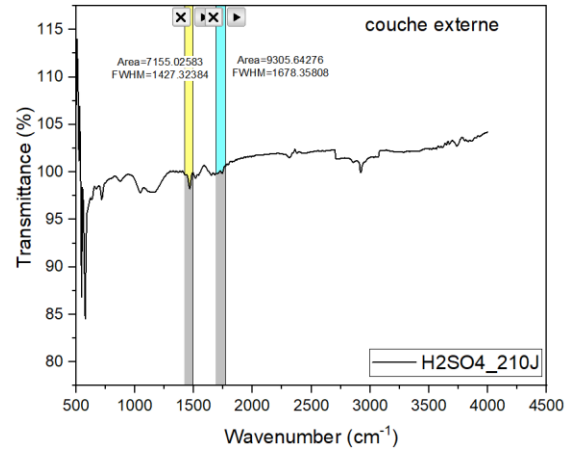
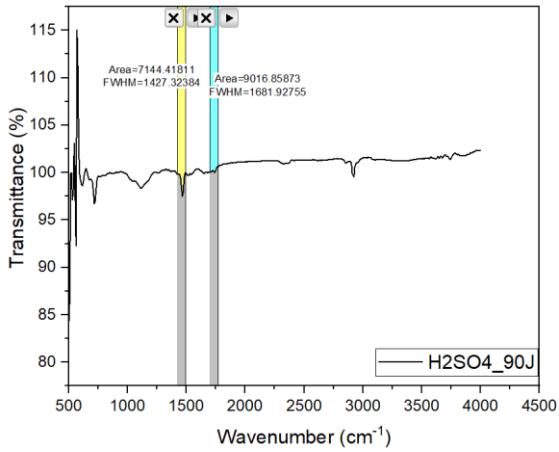
B.1.3. Couche Interne



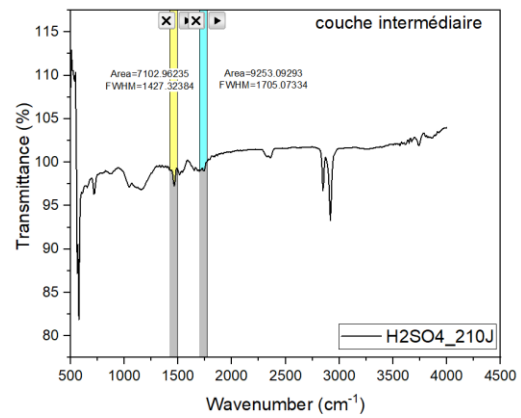
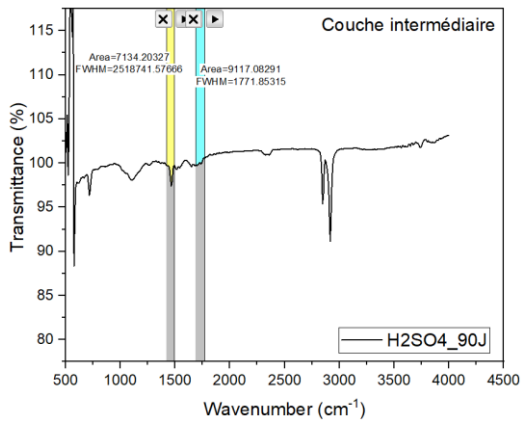
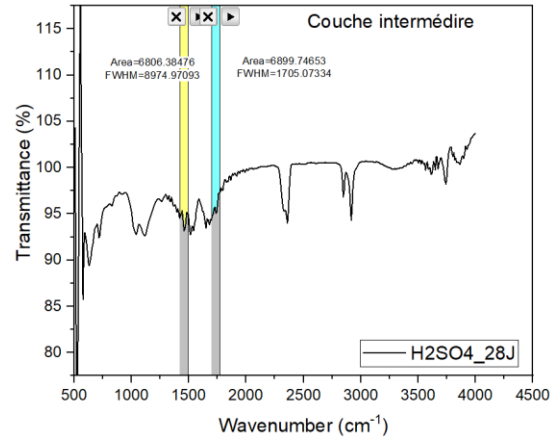
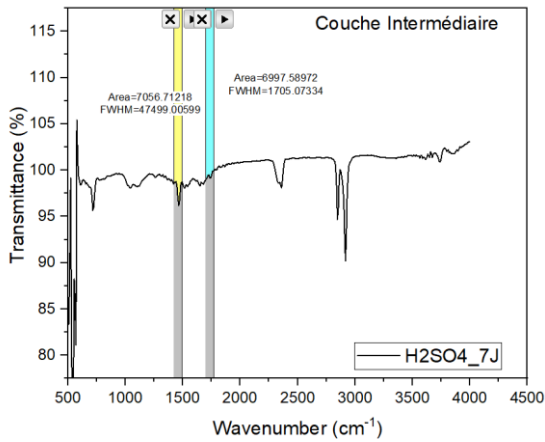
B.2. Vieillessement dans 20% H₂SO₄

B.2.1. Couche Externe

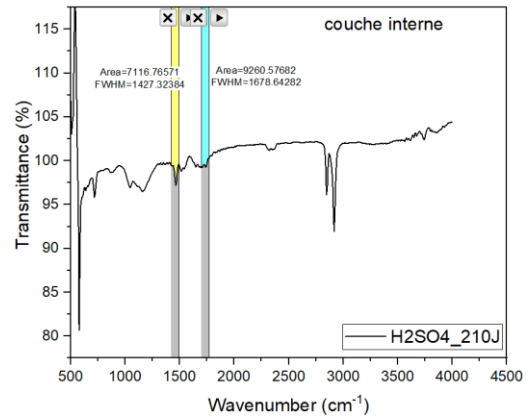
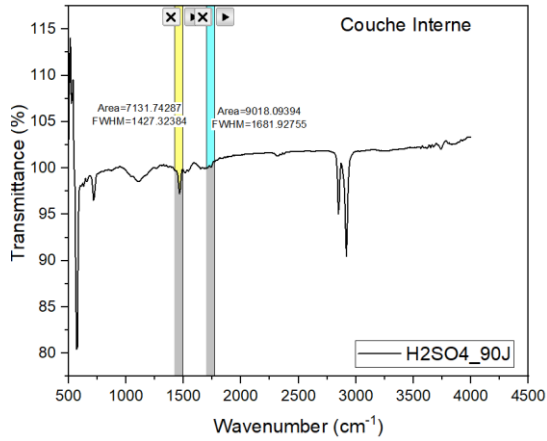
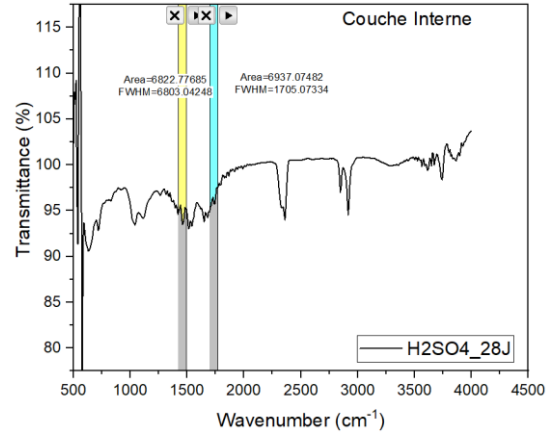
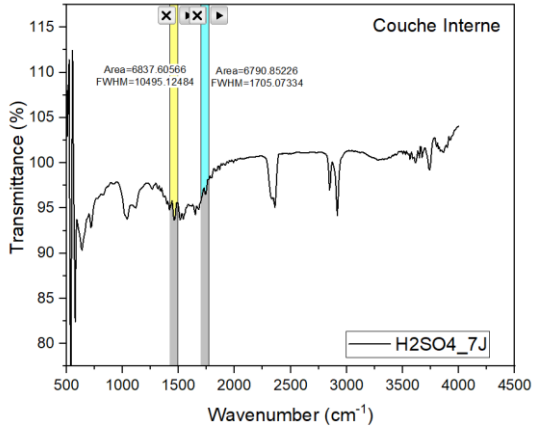




B.2.2. Couche intermédiaire

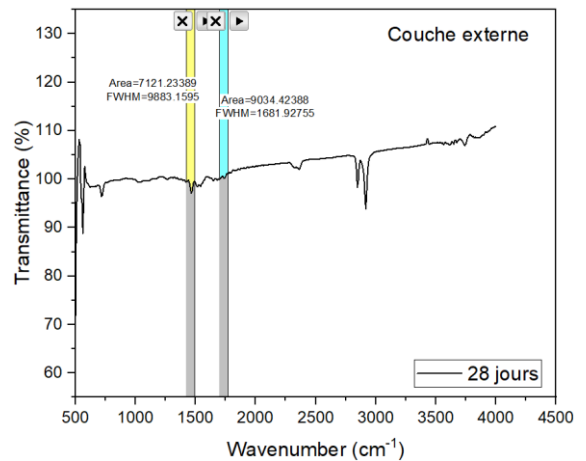
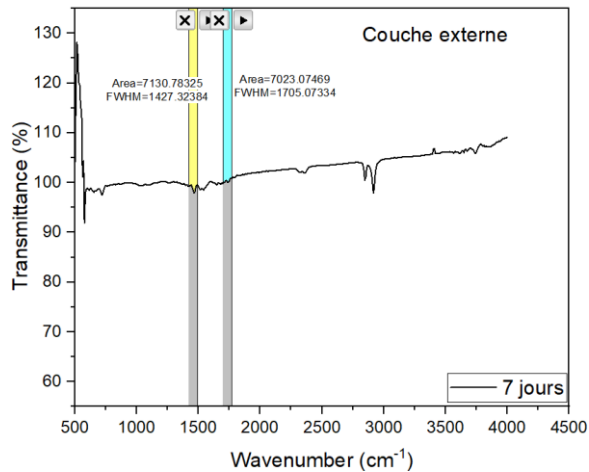


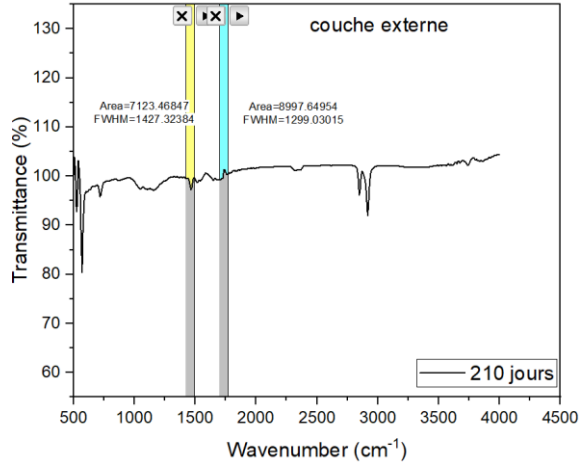
B.2.3. Couche interne vieilli dans H₂SO₄



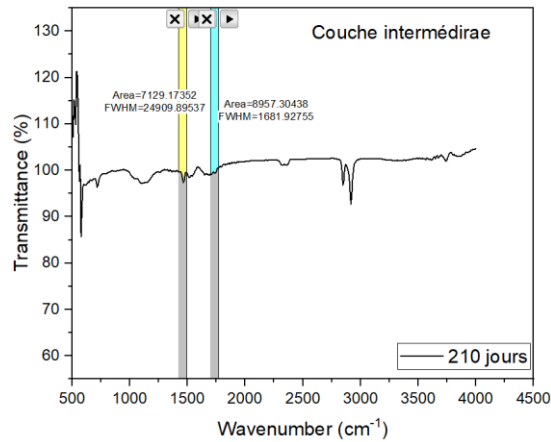
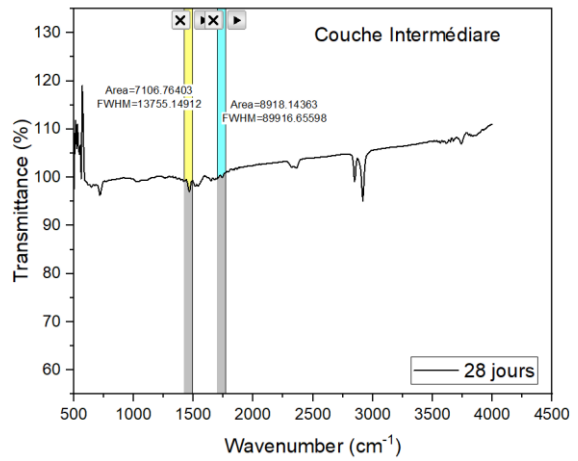
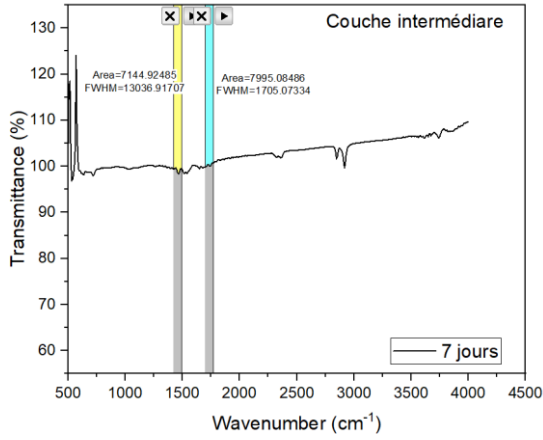
B.3. Vieillessement dans 20% HCl

B.3.1. Couche Externe

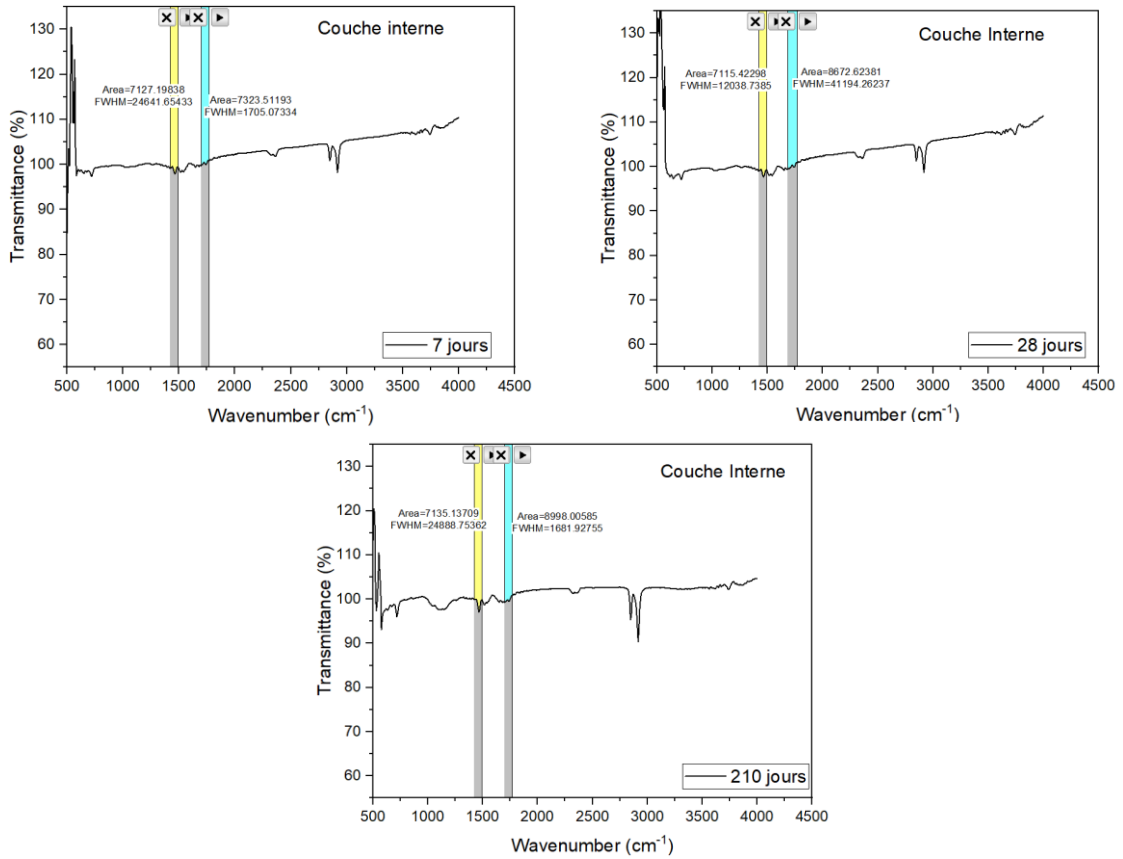




B.3.2. Couche Intermédiaire



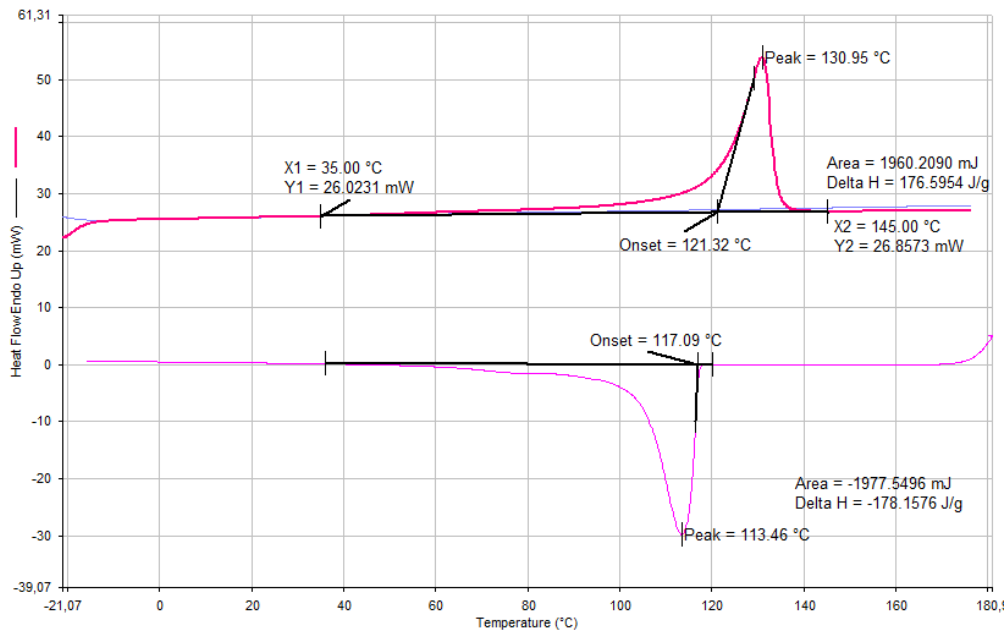
B.3.3. Couche Interne



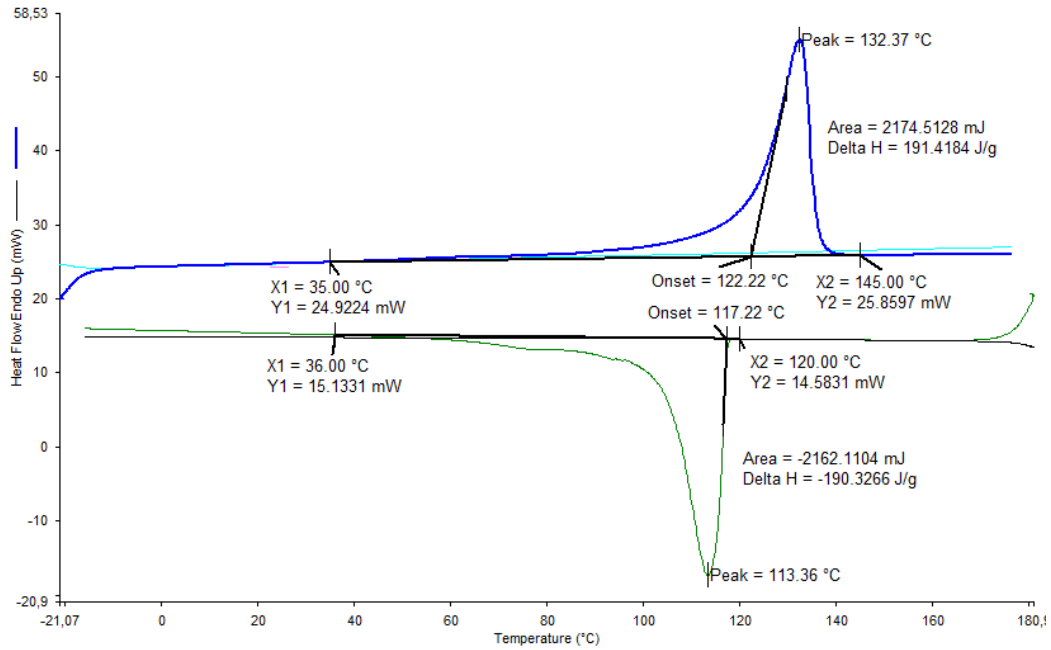
Annexe C : Calorimétrie Différentielle à Balayage

C.1. Etat initial

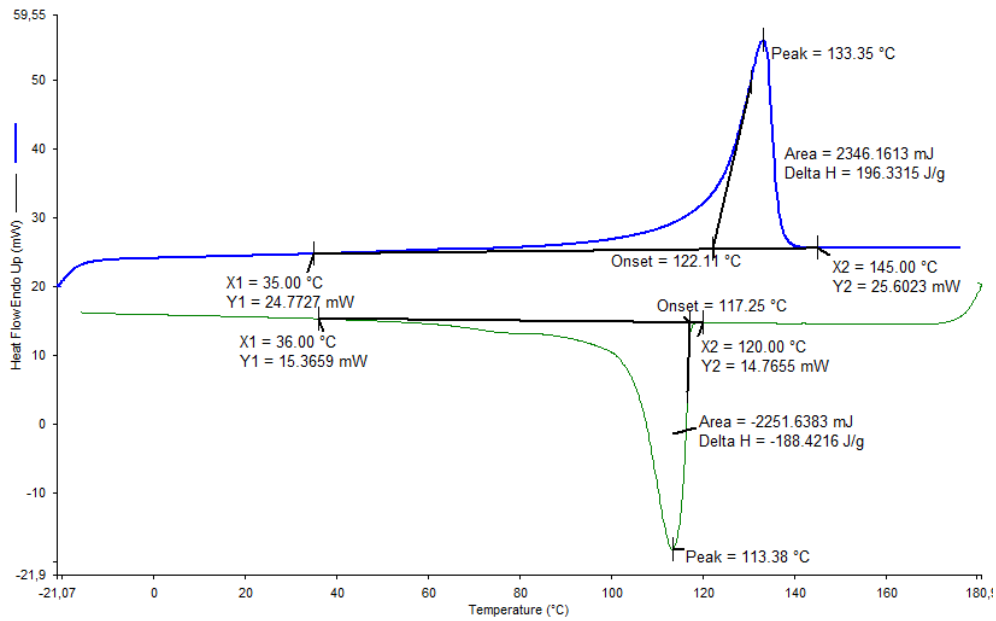
C.1.1. Couche externe



C.1.2. Couche Intermédiaire

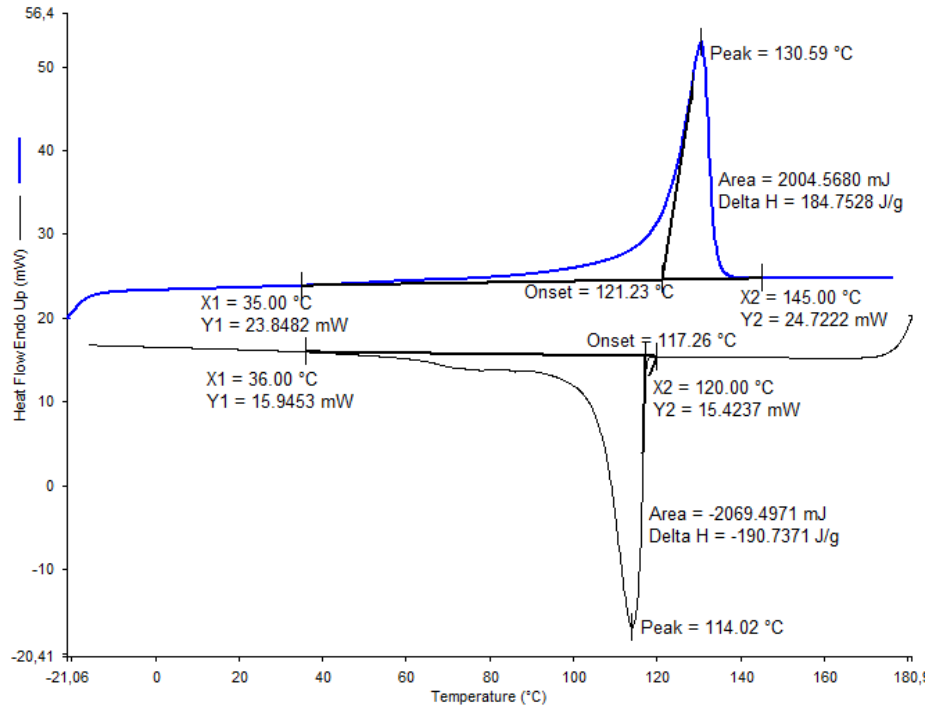


C.1.3. Couche Interne

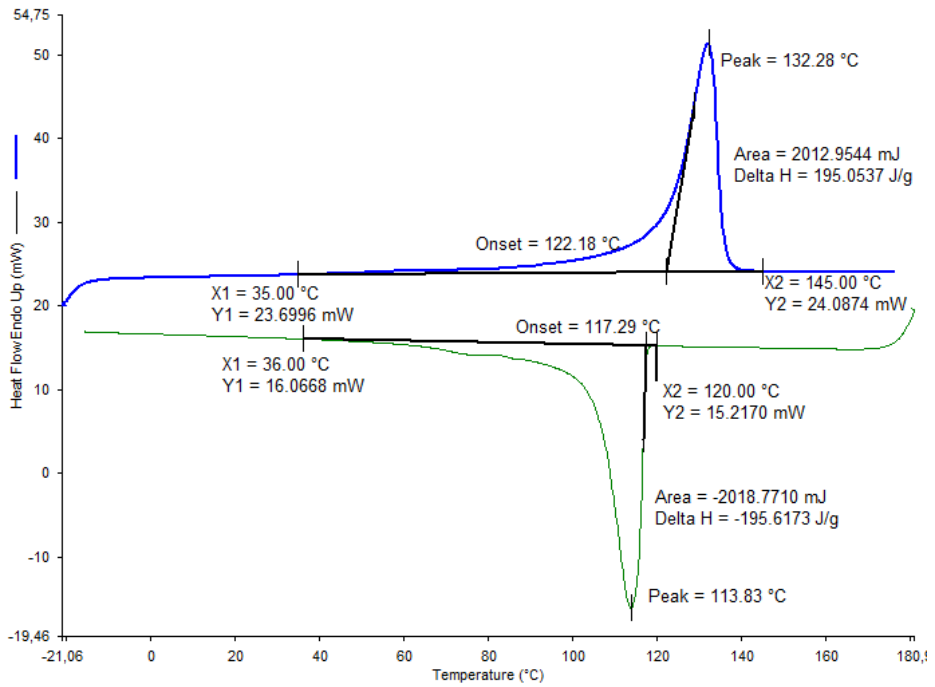


C.2. Vieillis dans 20% H₂SO₄ pendant 7 mois

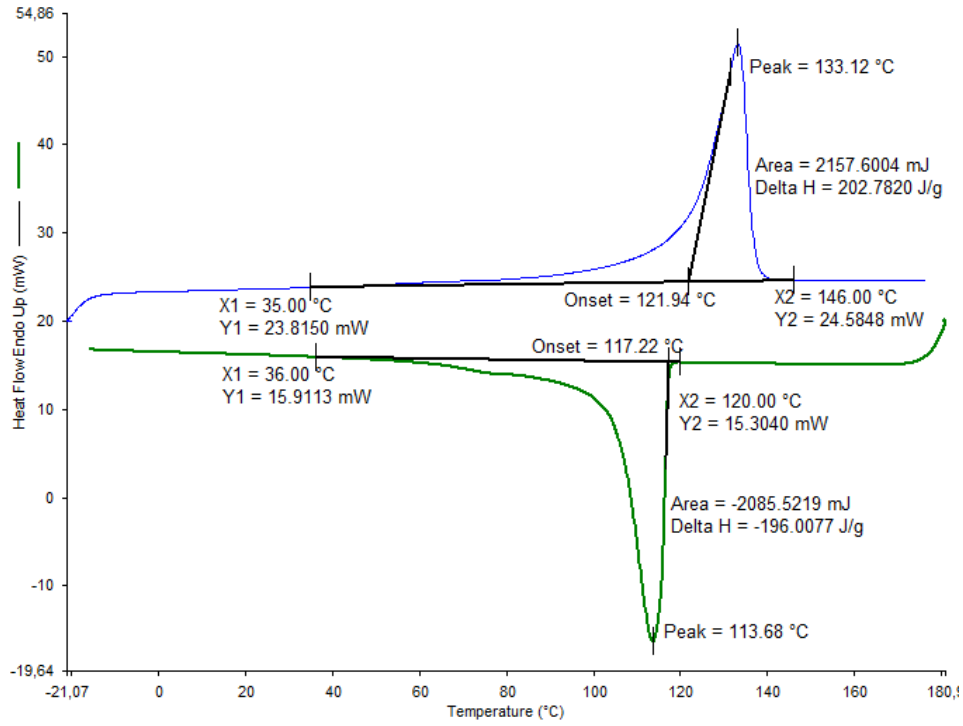
C.2.1. Couche Externe



C.2.2.Couche Médiane

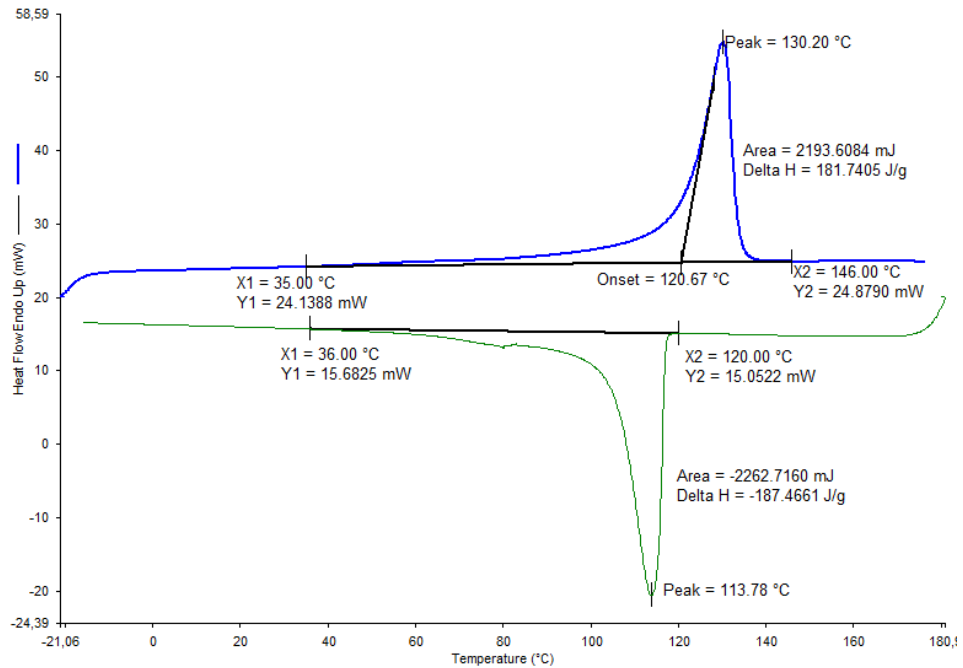


C.2.3.Couche Interne

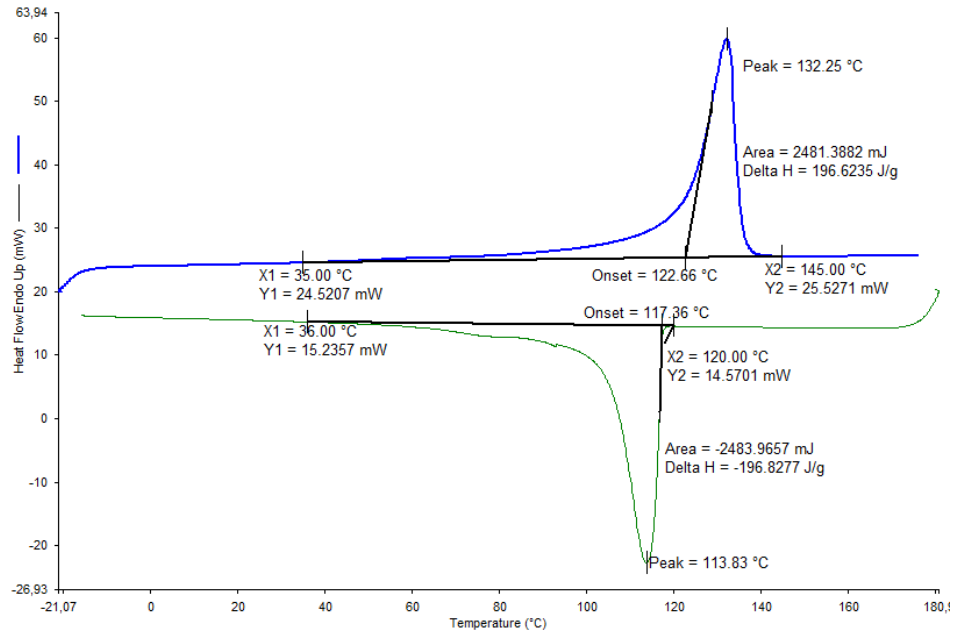


C.3. Vieillis dans 20% H₂SO₄ pendant 90 jours

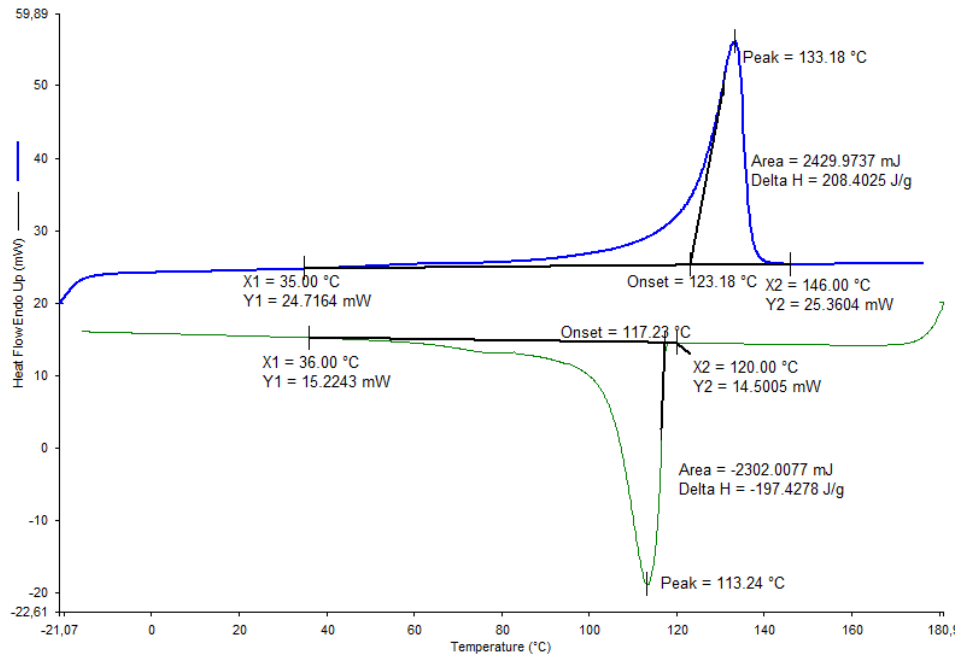
C.3.1. Couche Externe



C.3.2. Couche Médiane

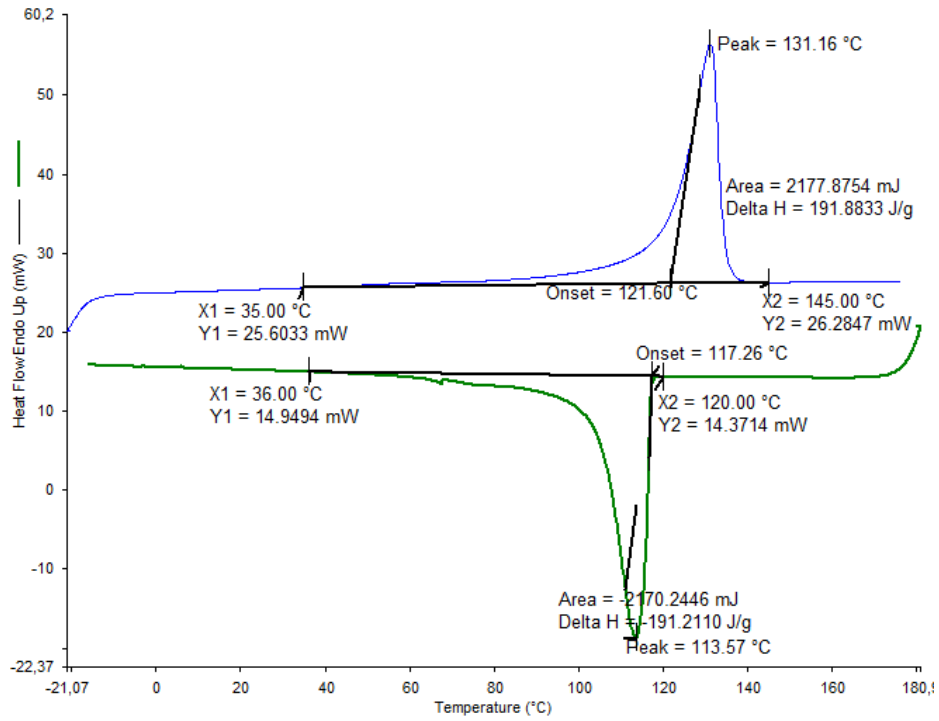


C.3.3. Couche Interne

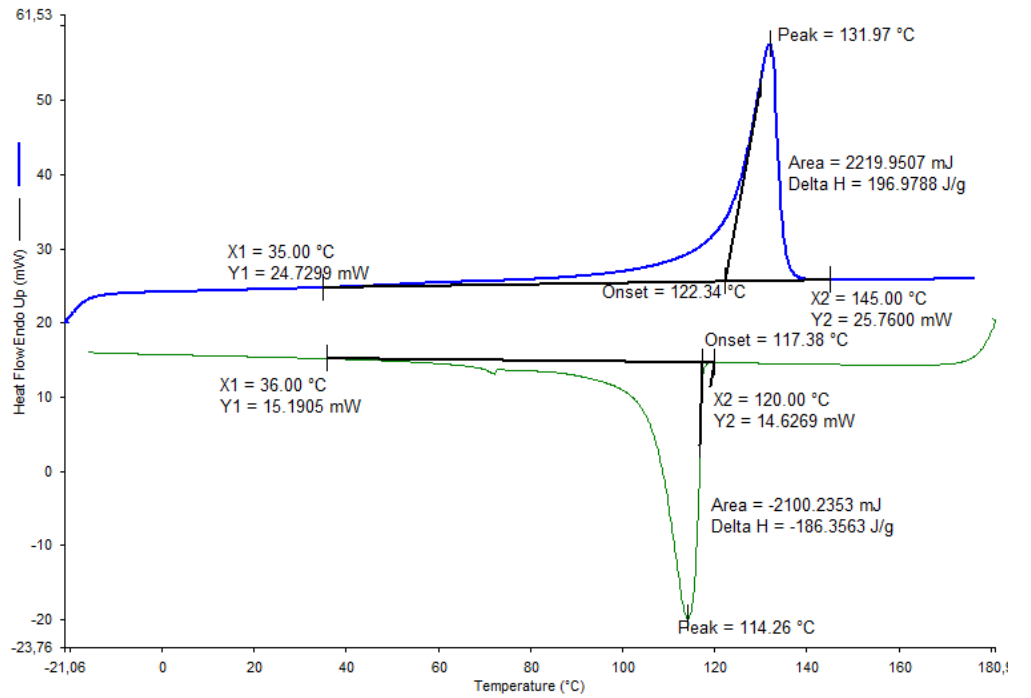


C.4. Vieilli dans 20% HCl pendant 7 mois

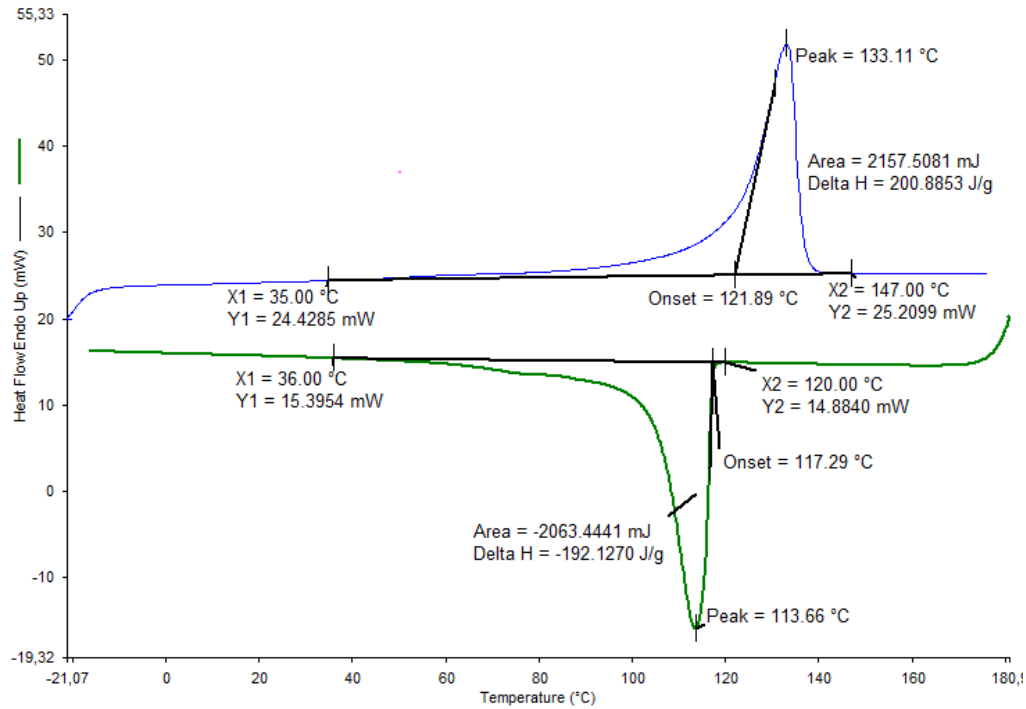
C.4.1. Couche Externe



C.4.2. Couche Médiane



C.4.3. Couche Interne



Annexe D : Equations de module d'élasticité (E) et la limite d'élasticité (σ_y) en fonction de l'épaisseur adimensionnelle (t/t_0)

D.1. Cas : As Received

$$E = -29539(t/t_0)^4 + 47357(t/t_0)^3 - 24440(t/t_0)^2 + 5113.7(t/t_0) + 268.33$$

$$R^2 = 0.958$$

$$\sigma_y = -306.35(t/t_0)^4 + 523.58(t/t_0)^3 - 303.22(t/t_0)^2 + 72.026(t/t_0) + 20.478$$

$$R^2 = 0.9543$$

D.2. Cas : Vieillissement dans H₂SO₄ 20 %

a. 7 jours

$$E = -16691(t/t_0)^4 + 29425(t/t_0)^3 - 18790(t/t_0)^2 + 4909.3(t/t_0) + 458.59$$

$$R^2 = 0.7304$$

$$\sigma_y = -4.9099(t/t_0)^4 + 96.799(t/t_0)^3 - 118.58(t/t_0)^2 + 47.978(t/t_0) + 21.698$$

$$R^2 = 0.8993$$

b. 28 jours

$$E = 21842(t/t_0)^4 - 37046(t/t_0)^3 + 20233(t/t_0)^2 - 3460.7(t/t_0) + 890.92$$

$$R^2 = 0.8849$$

$$\sigma_y = -4.9099(t/t_0)^4 + 96.799(t/t_0)^3 - 118.58(t/t_0)^2 + 47.978(t/t_0) + 21.698$$

$$R^2 = 0.8993$$

c. 90 jours

$$E = 2134.3(t/t_0)^4 - 3275.2(t/t_0)^3 + 613.12(t/t_0)^2 + 514.15x + 847.05$$

$$R^2 = 0.6403$$

$$\sigma_y = -189.29(t/t_0)^4 + 368.84(t/t_0)^3 - 250.87(t/t_0)^2 + 73.786(t/t_0) + 21.691$$

$$R^2 = 0.9566$$

d. 210 jours

$$E = -125463(t/t_0)^5 + 249505(t/t_0)^4 - 177108(t/t_0)^3 + 52971(t/t_0)^2 - 6105.7x + 1108$$

$$R^2 = 0.6371$$

$$\sigma_y = -312.34(t/t_0)^4 + 528.54(t/t_0)^3 - 310.61(t/t_0)^2 + 77.95(t/t_0) + 23.173$$

$$R^2 = 0.9656$$

E.3. Cas : Vieillessement dans HCl 20 %**a. 7 jours**

$$E = 5459.4(t/t_0)^4 - 3599.5(t/t_0)^3 - 2094.7(t/t_0)^2 + 1761.1(t/t_0) + 755.25$$

$$R^2 = 0.1878$$

$$\sigma_y = 22.208(t/t_0)^4 - 38.075(t/t_0)^3 + 17.163(t/t_0)^2 + 4.5909(t/t_0) + 27.903$$

$$R^2 = 0.658$$

b. 28 jours

$$E = -7850.2(t/t_0)^4 + 18142(t/t_0)^3 - 13961(t/t_0)^2 + 4284.8(t/t_0) + 506.92$$

$$R^2 = 0.7172$$

$$\sigma_y = -207.25(t/t_0)^4 + 371.8(t/t_0)^3 - 237.69(t/t_0)^2 + 68.242(t/t_0) + 21.799$$

$$R^2 = 0.9248$$

c. 90 jours

$$E = -6583(t/t_0)^4 + 9566.8(t/t_0)^3 - 3849.6(t/t_0)^2 + 80.275(t/t_0) + 858.69$$

$$R^2 = 0.7429$$

$$\sigma_y = -255.61(t/t_0)^4 + 447.72(t/t_0)^3 - 270.15(t/t_0)^2 + 69.303(t/t_0) + 22.675$$

$$R^2 = 0.9088$$

d. 210 jours

$$E = 21794(t/t_0)^4 - 37287(t/t_0)^3 + 21307(t/t_0)^2 - 4321.2(t/t_0) + 1061.7$$

$$R^2 = 0.6044$$

$$\sigma_y = 144.13(t/t_0)^4 - 173.77(t/t_0)^3 + 42.275(t/t_0)^2 + 16.022(t/t_0) + 28.012$$
$$R^2 = 0.8956$$