pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

# Doctorat ParisTech

## T H È S E

**pour obtenir le grade de docteur délivré par**

## l'École nationale supérieure des mines de Paris

**Spécialité " Sciences et Génie des Matériaux "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Clémence DEVILLIERS**

le 15 décembre 2011

# Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage :

## Application à la durabilité d'une canalisation sous pression

Directeur de thèse : **Lucien LAIARINANDRASANA**
Co-encadrement de la thèse : **Bruno FAYOLLE**

**Jury**

| | |
|---|---|
| **M. Christopher PLUMMER**, Professeur, EPFL, Lausanne | Président |
| **Mme Agnès RIVATON**, Directeur de recherche CNRS, ENSCCF Clermont Ferrand | Rapporteur |
| **M. Jean-Claude GRANDIDIER**, Professeur, Institut PPrime, ENSMA Poitiers | Rapporteur |
| **Mme Emmanuelle GAUDICHET-MAURIN**, Ingénieur de Recherche, Veolia Environnement | Examinateur |
| **M. Bruno FAYOLLE**, Maître de conférence, Arts et Métiers ParisTech | Examinateur |
| **M. Lucien LAIARINANDRASANA**, Maître de recherche, Mines ParisTech | Examinateur |

T H È S E

**MINES ParisTech**
**Centre des Matériaux – CNRS UMR 7633**
BP 87, 91003 Evry Cedex, France

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*A mes parents,*
*A mes grand-mères,*
*A Paul & Jeanne…*

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# REMERCIEMENTS

On m'aurait dit au début de la rédaction que les remerciements seraient la partie la plus difficile à écrire, je n'y aurais pas cru. Et pourtant, je peux le confirmer maintenant... Ils représentent bien souvent la partie la plus lue d'un mémoire de thèse, ou du moins celle qu'un lecteur regardera naturellement en premier. Il s'agit donc de trouver les mots justes pour chacun, tout en n'oubliant personne. Je commencerai donc par remercier toute personne que j'aurais pu malencontreusement oublier par la suite.

Contrairement aux idées reçues, une thèse n'est pas le résultat d'un travail purement personnel. Au-delà d'être une expérience scientifique incroyable, c'est également une aventure humaine inoubliable qui m'a permis de rencontrer et côtoyer des personnes extraordinaires, qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail. C'est donc naturellement et en toute sincérité que je vais maintenant remercier l'ensemble des personnes qui m'ont entourée pendant ces trois… quatre années !

Je tiens tout d'abord à remercier les deux personnes qui m'ont le plus soutenue pendant cette période de ma vie. Il s'agit de mes deux directeurs de thèse : Lucien Laiarinandrasana et Bruno Fayolle.
Lucien, je te dois beaucoup dans la réussite de cette thèse. Merci pour ton soutien sans faille tout au long de ces quatre années, pour ta disponibilité jours et nuits (promis, je ne t'enverrai plus de mails tard le soir ou pendant tes vacances !), mais aussi pour les différentes discussions que nous avons pu avoir, et qui m'ont permis de me construire un raisonnement scientifique et d'éveiller ma curiosité dans différents domaines.
Bruno, merci à toi de m'avoir initiée à un domaine qui m'était totalement inconnu au départ : la dégradation des polymères. Merci pour les explications et ta patience lors de nos longues discussions sur le sujet. Et "*last, but not least*", merci pour la conférence que tu m'as proposée sur cette île paradisiaque ! On y retourne quand tu veux.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont accordé à la relecture du manuscrit. Je remercie en particulier Christopher Plummer d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse, ainsi que Jean-Claude Grandidier et Agnès Rivaton, en tant que rapporteurs, pour leur expérience et le regard critique qu'ils ont porté sur mon travail. Leurs rapports et la séance de questions m'ont permis de prendre du recul sur le travail réalisé et de garder un esprit critique, nécessaire à tout bon chercheur.

Je remercie également mon partenaire industriel, Véolia Environnement, pour l'intérêt porté sur cette étude. J'espère ainsi que les résultats de ces travaux contribueront à faire progresser leur connaissance sur les mécanismes de dégradation/fissuration dans les canalisations sous pression.

Cette thèse est donc le fruit d'une collaboration entre deux laboratoires : le Centre des Matériaux de Mines ParisTech, et le laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) de Arts et Métiers ParisTech. Je commencerai donc par remercier les personnes du Centre des Matériaux avec qui j'ai passé la plupart de mes trois années de thèse, puis le personnel du PIMM qui m'a réservé un accueil toujours très chaleureux lors de chacune de mes venues.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Du côté du Centre des Matériaux, je commencerai par remercier des personnes que l'on ne remerciera jamais assez : les membres de l'atelier. René, Christophe, Jean-Pierre, Jojo et Franck, merci pour votre constante bonne humeur, votre disponibilité et votre savoir-faire. C'est sur eux que repose la qualité des résultats obtenus dans ce laboratoire. Ils sont capables de réaliser les montages les plus complexes et des éprouvettes de très grande qualité. Ils sont donc essentiels au bon fonctionnement du labo. J'ai vraiment été touchée pour votre présence le jour de ma soutenance, un grand MERCI à vous.

J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux, les plus sincères et les plus profonds à deux personnes qui sont pour beaucoup dans la qualité des résultats obtenus dans ces travaux : Julie et Anne. Merci à vous deux pour l'expérience que vous m'avez transmise en termes d'essais mécaniques ou d'observations microscopiques. Merci aussi pour votre bonne humeur : ce fut un réel bonheur de travailler avec vous.
A travers Anne et Julie, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers l'ensemble des techniciens du Centre des Matériaux : Nicole, Maria, Yves, Steeve, Yann, Lynh-Thy, Abdennour… Ce sont des personnes au savoir-faire exceptionnel qui sont à l'origine des essais les plus complexes, toujours avec beaucoup de rigueur et de précision. Ils contribuent ainsi à la renommée du labo.
Un grand merci également à l'équipe informatique (Grégory, Olivier et Gérard) pour votre disponibilité et pour l'ensemble des moyens informatiques que vous mettez à la disposition des thésards. Merci aussi à l'équipe Val, et notamment Djamel et Nikolay qui rendent cette équipe un peu plus "humaine" et chaleureuse. Djamel, merci pour l'infime partie de tes connaissances numériques que tu m'as transmise au cours ces trois années, et pour tes interventions, toujours bénéfiques, lors des nombreux blocages que j'ai pu avoir sur ce fichu Z-truc !
Je remercie aussi l'équipe administrative : Odile pour la relecture de ma bibliographie et pour tous les articles que tu as su me dénicher à droite à gauche, Konaly pour ton aide au moment des réinscriptions et pour l'organisation de ma soutenance, et Saro pour les rappels à chaque rapport d'avancement, sans oublier Liliane.
Je n'oublie pas non plus Catherine à l'accueil : merci pour ta bonne humeur chaque matin et pour ton aide lors de l'organisation des séminaires du centre.

De par leur forte implication dans l'organisation d'animations diverses (12h, repas de Noël, BBQ, etc…), toutes ces personnes sont à l'origine de l'ambiance chaleureuse caractéristique du Centre des Matériaux. Surtout ne changez rien !

Deux personnes ont également fortement contribué aux résultats obtenus pendant cette thèse, il s'agit de Thilo et Henry. Merci à vous deux pour votre expérience en matière de tomographie. Je n'oublierai pas les nuits blanches que l'on a passées ensemble à l'ESRF, c'était une sacré expérience.

Je vais maintenant m'adresser aux thésards et post-docs qui m'ont accompagné pendant cette période.
Tout d'abord, merci aux filles pour leur soutien inconditionnel tout au long de ces trois années. Angélique, les conférences n'auraient pas été aussi attrayantes sans toi ma minette. Notre premier DEPOS ("Vous n'auriez pas de l'aspirine mesdemoiselles ?") ou encore le DYFP (tout simplement mythique !!) resteront pour moi des souvenirs exceptionnels. Delou, c'est toujours avec un grand plaisir que je t'ai hébergée ces quelques semaines par-ci par-là. Ta gentillesse et ta sincérité font de toi quelqu'un d'exceptionnel. Tu reviens quand tu veux. Florence, j'étais ravie de m'installer dans ton bureau, et quel bureau ! Je n'oublierai pas les



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pâtisseries délicieuses que tu nous apportais régulièrement, j'envie tes collègues ! Julie, c'est toujours avec beaucoup de sincérité que je t'ai apporté mon soutien dans les moments difficiles que tu as vécu pendant cette thèse. J'espère que les années à venir seront remplies de bonheur.
Je remercie aussi l'ensemble des thésards avec qui j'ai pu faire un bout de chemin : Yoann, Fabrice, Jarmila, Bahram, Edouard, Vlad, Lolo, Greg, Thomas, Fifou, Mathieu, Melchior, Manu, Meriadeg, H-A., Auréliane, Jonathan... Et bien sûr, je n'oublie pas les "anciens" : Matthieu, Tony, Nono, Frach', Alex, Cédric, Guyom, Aurélie, Guigui, Florian, Jean-Yves, Mélis, Clara. Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive, je m'excuse auprès des personnes que j'aurais oublié de mentionner.

Je me tourne maintenant du côté du PIMM. Comme je l'ai dit auparavant, c'est toujours avec beaucoup de sympathie que vous m'avez accueillie parmi vous. Je remercie particulièrement Manu, pour les petits restos du 13ème que Bruno et toi m'avez fait découvrir, et pour toutes les discussions que l'on a pu avoir sur divers sujets. Je remercie également Giovanna pour ces longues heures passées ensemble sur le spectro IR, et Camilo (j'espère que tu as gardé un bon souvenir de ton saut en parachute !). Je n'oublie pas les autres thésards que j'ai côtoyés : Bastien, Denis, Magalie, Yahya, Carlota…
Enfin j'adresse un remerciement particulier au personnel permanent du PIMM (Odile, Paulo, Gaëlle, Albert, Alain, et les autres) : leur bonne humeur et leur sympathie confèrent à ce labo une ambiance particulière.

Je remercie celles et ceux qui m'ont apporté leur aide, logistique et morale, le jour de la soutenance. Je pense notamment à Zabeth et Alain, à Françoise, à Sophie, à Lise et à tous ceux qui ont fait le déplacement.

Je vais terminer ces remerciements avec les personnes qui me sont les plus chères : ma famille.
Etre sa petite sœur est une source d'inspiration et de fierté, c'est pourquoi ma sœur tient une place toute particulière. Auré, j'ai vraiment été touchée par ta présence ce jour-là. Même si on ne se le dit pas, saches que tu comptes beaucoup pour moi, et c'est avec beaucoup de fierté que j'ai suivi tes traces. Et même si cela n'a pas été facile entre nous par moment, merci de nous avoir donné le plus beau neveu et la plus belle nièce du monde. Paul et Jeanne sont deux petits êtres adorables, pleins d'énergie et de gaieté, et c'est tout naturellement que je leur dédie en partie cette thèse.
J'ai une pensée tout particulière pour mes grand-mères. J'aurais tant aimé que vous ayez pu venir à ma soutenance. Même si vous n'étiez pas à mes côtés ce jour-là, je sais que vous étiez de tout cœur avec moi et je vous en remercie. Je pense également à mes deux grand-pères qui me manquent depuis tant d'années.
Enfin, je vais terminer par remercier ceux qui me sont les plus chers : mes parents. Merci pour tout l'amour que vous m'avez donné depuis ma plus tendre enfance. Je vous suis vraiment reconnaissante pour tout ce que vous m'avez apporté et tout ce que vous m'apportez encore chaque jour. Je n'en serais pas là sans l'environnement idéal que vous m'avez offert pendant toutes ces années. L'éducation exemplaire que vous m'avez donnée et les valeurs morales que vous m'avez inculquées sont pour beaucoup dans la personne que je suis devenue. Vous êtes un modèle pour moi et je suis fière d'être votre fille. Les mots me manquent pour exprimer tout ce que j'éprouve pour vous…

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# TABLE DES MATIERES

**Remerciements** ..... **1**

**Table des matières** ..... **5**

**Introduction générale** ..... **11**

**Chapitre I - Caractérisation du matériau de l'étude** ..... **17**

**I. PRESENTATION DU CONTEXTE INDUSTRIEL** ..... **19**

I.1. Le polyéthylène haute densité utilisé pour le transport d'eau potable ..... 19
*I.1.1. Qu'est ce qu'un branchement ?* ..... *19*
*I.1.2. Origine de l'utilisation des polymères dans les conduites d'eau potable* ..... *20*
*I.1.3. Part du PEHD dans le réseau d'eau potable* ..... *20*
*I.1.4. Conclusion* ..... *21*

I.2. Notions sur la désinfection des réseaux d'eau potable ..... 21
*I.2.1. La désinfection au chlore* ..... *22*
*I.2.2. Une autre alternative : le dioxyde de chlore* ..... *23*
*I.2.3. Comparaison dioxyde de chlore / chlore d'un point de vue sanitaire* ..... *24*

I.3. Retours d'expérience ..... 25
*I.3.1. Sites désinfectés au dioxyde de chlore* ..... *25*
*I.3.2. Sites désinfectés au chlore* ..... *28*

**II. QUELQUES GENERALITES SUR LE POLYETHYLENE** ..... **30**

II.1. Synthèse du PE - Historique ..... 30

II.2. Structure et morphologie du polyéthylène ..... 31
*II.2.1. De la chaîne macromoléculaire aux sphérolites* ..... *32*
*II.2.2. Les phénomènes de relaxation* ..... *33*

II.3. L'extrusion comme procédé de mise en œuvre ..... 35

**III. CARACTERISATION D'UN TUBE NEUF** ..... **37**

III.1. Caractérisation physico-chimique ..... 37
*III.1.1. Analyse enthalpique différentielle* ..... *37*
*III.1.2. Spéctroscopie mécanique* ..... *39*

III.2. Caractérisation microstructurale ..... 41
*III.2.1. Détermination de la porosité initiale* ..... *41*
*III.2.2. Observation de la structure sphérolitique* ..... *43*

**IV. CONCLUSION** ..... **45**

**Chapitre II – Vieillissement du polyéthylène au contact de désinfectants présents en eau potable** ..... **49**

**I. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET DEMARCHE ENVISAGEE** ..... **51**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

**II. L'OXYDATION DU POLYETHYLENE : ETAT DE L'ART ..... 53**

II.1. Mécanisme de thermo-oxydation du PE pur ..... 54
*II.1.1. Mécanismes réactionnels ..... 54*
*II.1.2. Modélisation de mécanisme d'oxydation ..... 57*

II.2. Prise en compte des stabilisants ..... 65
*II.2.1. Généralités sur le phénomène de stabilisation ..... 65*
*II.2.2. Cas des branchements en PEHD ..... 70*

II.3. Influence des désinfectants ..... 73
*II.3.1. Cas du dioxyde de chlore ..... 73*
*II.3.2. Cas du chlore ..... 76*

**III. MISE EN EVIDENCE DE L'OXYDATION AU CONTACT DU CHLORE ..... 78**

III.1. Matériaux et techniques ..... 78
*III.1.1. Matériaux étudiés et choix des géométries ..... 78*
*III.1.2. Condition d'exposition ..... 79*
*III.1.3. Techniques de caractérisation mises en œuvre ..... 81*

III.2. Résultats expérimentaux ..... 83
*III.2.1. Transformations à l'échelle moléculaire ..... 83*
*III.2.2. Transformations à l'échelle macromoléculaire ..... 86*
*III.2.3. Lien entre les transformations moléculaires et macromoléculaires ..... 89*

III.3. Discussions et modélisation de l'oxydation ..... 90
*III.3.1. Retour sur l'état de l'art ..... 90*
*III.3.2. Modèle cinétique proposé ..... 91*
*III.3.3. Accord modèle / expérience ..... 93*
*III.3.4. Prédiction du temps à la fragilisation ..... 94*

**IV. PRISE EN COMPTE DES PHENOMENES DE TRANSPORT ..... 97**

IV.1. Matériaux et conditions d'exposition ..... 98

IV.2. Techniques utilisées ..... 98
*IV.2.1. Cartographie infrarouge ..... 98*
*IV.2.2. Microsonde de Castaing ..... 99*

IV.3. Caractérisation du profil d'oxydation ..... 100
*IV.3.1. Détermination de l'épaisseur de la couche oxydée ..... 100*
*IV.3.2. Pénétration de l'élément chlore dans l'échantillon ..... 105*

IV.4. Prise en compte de la diffusion dans le modèle cinétique ..... 106
*IV.4.1. Introduction d'un terme diffusionnel dans le modèle cinétique ..... 106*
*IV.4.2. Critère retenu ..... 108*
*IV.4.3. Ajustement des coefficients de diffusion ..... 109*

**V. CONCLUSION ..... 111**

**Chapitre III – Influence de l'oxydation sur le comportement mécanique ..... 115**

**I. MATERIAUX MODELES ..... 117**

I.1. Présentation et intérêts ..... 117

I.2. Caractérisation physique et microstructurale ..... 118



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*I.1.1. Caractérisation physique* ..... *118*
*I.1.2. Microstructure* ..... *122*

I.3. Représentativité du PE neuf ..... 124

**II. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE ..... 127**

II.1. Conditions expérimentales ..... 127
*II.1.1. Moyens expérimentaux* ..... *127*
*II.1.2. Types d'essais* ..... *129*

II.2. Sollicitations uniaxiales ..... 130
*II.2.1. Choix des éprouvettes* ..... *130*
*II.2.2. Essais de traction monotone* ..... *131*
*II.2.3. Essais de fluage* ..... *135*

II.3. Sollicitations multiaxiales ..... 142
*II.3.1. Choix des éprouvettes* ..... *142*
*II.3.2. Evolution du taux de triaxialité selon Bridgman* ..... *144*
*II.3.3. Essais de fluage sur éprouvettes entaillées* ..... *147*
*II.3.4. Influence de la contrainte nette* ..... *152*
*II.3.5. Influence du taux de triaxialité* ..... *155*

**III. INDICE DE FRAGILISATION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE (TRANSITION DUCTILE / FRAFILE) ..... 158**

III.1. Facteurs fragilisants ..... 158
*III.1.1. Le degré de vieillissement* ..... *158*
*III.1.2. Le taux de triaxialité* ..... *160*
*III.1.3. Le niveau de chargement* ..... *161*
*III.1.4. La profondeur de la fissure* ..... *162*

III.2. Comparaison avec la traction monotone ..... 164
*III.2.1. Comportement en traction monotone* ..... *164*
*III.2.2. Comparaison fluage / traction monotone* ..... *165*

**IV.CONCLUSION ..... 168**

**Chapitre IV – Mécanismes d'endommagement et de rupture en fonction de l'état de vieillissement ..... 171**

**I. INTRODUCTION ..... 173**

**II. OBSERVATION DES FACIES DE RUPTURE ..... 174**

II.1. Cas du PE neuf ..... 174

II.1. Cas du PE "vieilli" ..... 175

**III. OBSERVATION PAR TOMOGRAPHIE A RAYONS X ..... 180**

III.1. Principe de la tomographie ..... 181

III.2. Mécanismes d'endommagement dans le polyéthylène ..... 182
*III.2.1. Cas du PE "vieilli" : comparaison fluage / traction monotone* ..... *183*
*III.2.2. Cas du PE neuf* ..... *187*

III.3. Mécanismes de rupture ductile / fragile ..... 193
*III.3.1. Le phénomène de "crazing" dans les polymères* ..... *193*



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*III.3.2. Multicraquelage diffus : cas du PE neuf* ..... *195*
*III.3.3. Craquelage localisé : cas du PE "vieilli"* ..... *198*
*III.3.4. Relation ductile / fragile à l'échelle macro et microscopique* ..... *201*

**IV. CONCLUSION** ..... **203**

**Chapitre V – Modélisation de la rupture** ..... **207**

**I. INTRODUCTION : SCENARIO DE LA RUPTURE** ..... **209**

**II. ETAPE D'AMORÇAGE** ..... **213**

II.1. Démarche ..... 213

II.2. Notions sur la nocivité des fissures ..... 213

II.3. Application ..... 215

**III. ETAPE DE PROPAGATION** ..... **216**

III.1. Approche globale ..... 216
*III.1.1. Les différents paramètres de chargement de la mécanique de la rupture* ..... *217*
*III.1.2. Etablissement de la courbe maîtresse : calcul de* $C^*_{expérimental}$ ..... *220*
*III.1.3. Application de la courbe maîtresse à la prédiction d'un tube sous pression : calcul de* $C^*_{simplifié}$ ..... *223*
*III.1.4. Discussions* ..... *232*

III.2. Approche locale ..... 233
*III.2.1. Modélisation numérique de la loi de comportement* ..... *234*
*III.2.2. Localisation de l'endommagement* ..... *241*

III.3. Détermination de $C^*$ par éléments finis ..... 243

**IV. CONCLUSION** ..... **246**

**Conclusions & Perspectives** ..... **251**

**Références bibliographiques** ..... **259**

**Annexes** ..... **275**
ANNEXE 1 : PROTOCOLE D'ATTAQUE CHIMIQUE POUR L'ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU POLYETHYLENE ..... 276
ANNEXE 2 : SCHEMA CINETIQUE ..... 277
ANNEXE 3 : DETERMINATION DE L'EPAISSEUR DE LA COUCHE OXYDEE ..... 279
ANNEXE 4 : COMPARAISON DES DEFORMATIONS TRAVERSE ET LASER ..... 281
ANNEXE 5 : LONGUEUR ET CONTRAINTE DE REFERENCE ..... 283
ANNEXE 6 : MODELISATION ANALYTIQUE DE LA LOI DE COMPORTEMENT ..... 287
ANNEXE 7 : ETABLISSEMENT DE L'EXPRESSION DU PARAMETRE $C^*_{EXP}$ ..... 289

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, les matériaux polymères ont vu leur utilisation croître dans divers domaines. Les applications liées aux canalisations sous pression (transport d'eau potable, d'eau chaude, d'eaux usées ou encore de gaz) en sont un exemple. En effet, leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût de production et leurs caractéristiques mécaniques variées, sont autant d'atouts qui ont conduit les opérationnels à privilégier ce type de matériau.

Cependant, ces structures en polymère doivent être conçues et dimensionnées de façon à supporter les contraintes (mécaniques et/ou environnementales) auxquelles elles sont exposées en service. Pour mieux prédire leur ruine, il est donc important de bien connaître le comportement mécanique des polymères, ainsi que leur mode d'endommagement, en fonction du type de chargement qu'ils subissent. La durabilité de ces structures est également une notion importante à prendre en compte dans l'estimation de leur durée de vie. En effet, elles sont souvent exposées à des contraintes environnementales sévères (exposition aux UV, aux produits chimiques, etc…), qui induisent en général une modification de la nature même du matériau (microstructure, état physique, composition chimique, etc…). Tout l'enjeu repose alors sur une estimation réaliste de la durée de vie de ces structures, en tenant compte de l'aspect "vieillissement" du matériau qui les constitue. Les difficultés associées à ce type de prédiction sont de taille à cause de la durée limitée dont dispose l'expérimentateur pour analyser les phénomènes mis en jeu.

Parmi les matériaux polymères utilisés dans le transport de fluide, on peut citer le polyéthylène haute densité (PEHD), qui représente depuis les années 1990, une part non négligeable dans les branchements reliant les compteurs des abonnés au réseau de distribution d'eau potable. En 2011 en France, la proportion du PEHD dans les installations exploitées par Veolia Eau est estimée à 41,5 %. D'après la norme ISO 9080:2003 [ISO9080], les tubes sont censés résister à une pression hydrostatique constante pendant une durée de 50 ans à température ambiante (20°C) avec l'eau comme fluide interne. La question de la durabilité du PE est alors clairement posée. En effet, des ruptures prématurées ont été constatées depuis une dizaine d'années, et la canicule de l'été 2003 n'a fait qu'amplifier le phénomène. Il est maintenant communément admis [IFW98, CHO07, YU11] que les désinfectants présents en eaux potables, tels que le chlore et le dioxyde de chlore, ont un rôle non négligeable dans la rupture des branchements.

Ainsi, dans le cadre de la gestion patrimoniale de ses réseaux d'eau potable, Véolia Environnement souhaiterait proposer aux collectivités une politique de renouvellement des canalisations plus fiable, basée sur des informations provenant du terrain. Pour cela, une estimation réaliste de la durée de vie résiduelle des branchements en PEHD déjà en service, est indispensable. Il est donc impératif que cette estimation prenne en compte à la fois les mécanismes de dégradation du PE, mais aussi leur impact sur l'amorçage et la propagation d'une fissure dans un branchement soumis à une pression interne, tel que cela a été montré par les retours d'expérience provenant du terrain.

La problématique de cette étude est donc double :

- Il s'agit d'abord d'identifier les mécanismes de dégradation du PE au contact de désinfectants, et plus particulièrement dans le cas du chlore ($Cl_2$). En effet, bien que le vieillissement du PE au contact du dioxyde de chlore ait été élucidé récemment [COL09a, COL09b], un doute subsiste quant au chlore. Le premier objectif consistera donc à lever les interrogations liées à la désinfection au chlore. Le but final est l'intégration de ces mécanismes de dégradation dans un modèle décrivant l'évolution



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

physique de l'état du PE. On notera que cette dégradation engendre l'amorçage de fissures sur la surface interne du branchement.

- Une fois l'amorçage survenu, l'étape suivante consiste à modéliser la propagation de ces fissures dans un branchement soumis à une pression interne (chargement en fluage). Cependant, le comportement en fluage des matériaux polymères est encore mal connu des bureaux d'étude et il n'existe que peu d'études scientifiques réalisées sur la rupture en fluage de ces matériaux. L'enjeu consiste alors à décrire finement les mécanismes de déformation, d'endommagement et de rupture pour un état neuf et un état vieilli de PE, et de s'en inspirer pour les intégrer dans un modèle mécanique de prédiction de durée de vie.

La recherche scientifique est très active dans ces deux domaines, il n'en demeure pas moins que les laboratoires impliqués sont plutôt rares. Cette étude est donc le fruit d'une collaboration entre le Centre des Matériaux et le PIMM, laboratoires spécialisés respectivement dans la mécanique de la rupture des matériaux, et le vieillissement des polymères.

Aussi, l'objectif général de cette thèse étant l'étude du vieillissement du PE au contact de désinfectants présents en eaux potables, et son influence sur les mécanismes de propagation de fissures pour une structure sollicitée en fluage, nous l'avons naturellement structurée de la manière suivante. Précisons qu'aucun chapitre ne sera consacré exclusivement à la bibliographie. Nous avons fait le choix de diffuser les références bibliographiques pertinentes à travers chaque chapitre, au moment opportun.

Le chapitre I a pour objectif d'introduire la problématique et le contexte industriel de l'étude. Les deux désinfectants utilisés en France pour la distribution d'eau potable, et leurs caractéristiques chimiques, y sont présentés. Une étude bibliographique de la microstructure et de la morphologie des polymères semi-cristallins, dont le PE fait partie, permet d'introduire les principales notions abordées dans l'étude. Nous nous intéresserons également à la caractérisation physico-chimique de tubes neufs commerciaux utilisés pour le transport d'eau potable, ainsi qu'à l'analyse de leur microstructure initiale. Les techniques utilisées, auxquelles nous ferons référence dans la suite de l'étude, seront également décrites. Enfin, une analyse microscopique des branchements vieillis et rompus en service nous donnera des indications précieuses sur leur mode de rupture.

Le chapitre II s'attache à comprendre et décrire le mode de vieillissement chimique du PE induit par les conditions de désinfection du réseau d'eau potable. Pour cela, des échantillons seront vieillis de façon accélérée, au contact de solutions de chlore fortement concentrées, pour exacerber les phénomènes. Différentes techniques seront mises en œuvre pour caractériser les échantillons vieillis et déterminer leur cinétique de dégradation. Le but de cette étude est de développer un modèle numérique qui permettra de simuler la dégradation d'un branchement dans des conditions réelles d'utilisation. La présence d'antioxydants et le caractère diffusionnel de la dégradation seront intégrés au modèle pour reproduire aussi fidèlement que possible les mécanismes réels mis en jeu. Les paramètres inconnus seront déterminés par méthode inverse à partir des résultats expérimentaux. Enfin, un critère de fragilisation locale, issu de la littérature [FAY07], sera appliqué aux résultats obtenus pour prédire un temps de fragilisation du polymère en fonction de la concentration en chlore.

Le chapitre III a pour but de décrire comment la dégradation du PE affecte ses propriétés mécaniques. Pour cela, nous retiendrons deux nuances "modèles" de PE, représentatives d'un



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

état neuf et d'un état vieilli, sur lesquelles divers essais mécaniques seront réalisés et analysés. Ces essais consistent essentiellement en des essais de fluage, après une phase de mise en charge rapide. C'est en effet le type de chargement réalisable en laboratoire qui est le plus représentatif de la sollicitation réelle vue par le branchement en service. La rareté des données expérimentales sur les matériaux polymères en général, et sur le PEHD en particulier, pour un chargement multiaxial en fluage, nous a incité à étudier l'influence de la triaxialité des contraintes à partir d'éprouvettes plates entaillées, avec différents rayons de fond d'entaille. L'objectif est de créer une base de données expérimentale complète pour établir, par la suite, une loi de comportement acceptable du matériau. A ce stade, un critère de fragilisation macroscopique du PE sera proposé uniquement à partir de l'analyse des courbes de fluage, donc à l'échelle globale de l'expérimentateur.

Le chapitre IV cherche à identifier les mécanismes d'endommagement et de rupture du PE à l'échelle de la microstructure pour tenter d'expliquer la différence de comportement mécanique en fluage, mis en évidence au chapitre précédent. Pour cela, des éprouvettes issues d'essais interrompus seront analysées par une technique non destructive : la tomographie à rayons X, en haute résolution. L'endommagement observé en 3D sera caractérisé à partir de sa morphologie, sa distribution et son anisotropie. Ces observations permettront de décrire l'évolution de la microstructure à partir de son état initial, en fonction du chargement subi. En outre, l'analyse approfondie des faciès de rupture permettra de faire le lien entre les observations tomographiques et les mécanismes responsables de la rupture finale. A partir de ces observations diverses, un critère de fragilisation à l'échelle locale pourra être proposé et comparé au critère global défini au chapitre III. Les limites d'un critère selon l'échelle retenue (globale ou locale) seront ensuite discutées.

Le chapitre V propose un scénario traduisant les différentes étapes qui conduisent à la rupture d'un branchement en PE soumis à une pression interne et en contact avec des désinfectants. Le modèle cinétique établi au chapitre II est mis en application ici pour prédire le temps nécessaire à la création d'une couche de PE vieilli, suffisamment épaisse pour amorcer des fissures nocives au branchement. Plusieurs méthodologies sont ensuite proposées pour simuler la propagation de ces fissures, dans le but de prédire la durée de vie résiduelle d'un branchement contenant une fissure déjà amorcée. Dans un premier temps, une méthodologie de type "ingénieur" sera développée. Il s'agit de l'approche globale de la mécanique non linéaire de la rupture, en viscoplasticité, appliquée aux matériaux polymères [BEN07, REG09b]. L'objectif est tout d'abord d'établir une courbe maîtresse permettant de définir une durée de vie, pour une structure contenant un défaut. Ensuite, une méthode de calcul est proposée pour estimer le paramètre de chargement associé à cette courbe maîtresse. Dans un deuxième temps, nous proposerons d'appliquer l'approche locale de la rupture, qui repose sur l'utilisation d'un code de calcul par éléments finis. Cette approche consiste à modéliser le comportement de structures en polymère, inspiré des mécanismes de déformation et d'endommagement discutés auparavant. Le choix de la loi de comportement s'est porté sur un modèle multi-mécanismes [REG09c] pour prendre en compte le caractère bi-phasé du PEHD, couplé à un modèle d'endommagement [SAI11]. Les coefficients de la loi de comportement ainsi proposée permettront de simuler numériquement l'état de déformation et de contrainte dans un branchement fissuré longitudinalement soumis à une pression interne constante.

Pour conclure, un bilan du travail réalisé dans cette étude sera dressé à la lumière des objectifs initialement énoncés, à savoir, la prédiction de la durée de vie résiduelle de branchements en PEHD vieillis au contact de désinfectants. Enfin, des axes de travail seront donnés quant à l'orientation à donner sur la poursuite du travail.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# Chapitre I - Caractérisation du matériau de l'étude

*L'objet de ce chapitre consiste dans un premier temps à présenter le contexte industriel de l'étude. La part importante du polyéthylène sur les réseaux d'eau potable (41,5% du parc de Veolia Eau) montre les forts enjeux associés à cette étude. Le retour d'expérience de Veolia Eau montre que les conditions d'exploitation d'un réseau (type de désinfectant, concentration, température et temps de séjour) semblent avoir un impact non négligeable sur la rupture prématurée des branchements en PE. De ce fait, l'analyse microscopique de branchements rompus en service nous donnera les premières indications sur les modes de rupture des branchements. Nous présenterons ensuite quelques généralités sur la synthèse du polyéthylène, sa structure morphologique et le procédé de mise en œuvre utilisé pour la fabrication des branchements. Enfin, nous caractériserons un branchement en polyéthylène d'un point de vue physico-chimique et microstructural.*

Sommaire :

**I. PRESENTATION DU CONTEXTE INDUSTRIEL ..... 19**

I.1. Le polyéthylène haute densité utilisé pour le transport d'eau potable ..... 19
*I.1.1. Qu'est ce qu'un branchement ? ..... 19*
*I.1.2. Origine de l'utilisation des polymères dans les conduites d'eau potable ..... 20*
*I.1.3. Part du PEHD dans le réseau d'eau potable ..... 20*
*I.1.4. Conclusion ..... 21*

I.2. Notions sur la désinfection des réseaux d'eau potable ..... 21
*I.2.1. La désinfection au chlore ..... 22*
*I.2.2. Une autre alternative : le dioxyde de chlore ..... 23*
*I.2.3. Comparaison dioxyde de chlore / chlore d'un point de vue sanitaire ..... 24*

I.3. Retours d'expérience ..... 25
*I.3.1. Sites désinfectés au dioxyde de chlore ..... 25*
*I.3.2. Sites désinfectés au chlore ..... 28*

**II. QUELQUES GENERALITES SUR LE POLYETHYLENE ..... 30**

II.1. Synthèse du PE - Historique ..... 30

II.2. Structure et morphologie du polyéthylène ..... 31
*II.2.1. De la chaine macromoléculaire aux sphérolites ..... 32*
*II.2.2. Les phénomènes de relaxation ..... 33*



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

II.3. L'extrusion comme procédé de mise en œuvre ..... 35

**III. CARACTERISATION D'UN TUBE NEUF ..... 37**

III.1. Caractérisation physico-chimique ..... 37
*III.1.1. Analyse enthalpique différentielle ..... 37*
*III.1.2. Spectroscopie mécanique ..... 39*

III.2. Caractérisation microstructurale ..... 41
*III.2.1. Détermination de la porosité initiale ..... 41*
*III.2.2. Observation de la structure sphérolitique ..... 43*

**IV. CONCLUSION ..... 45**

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# I. PRESENTATION DU CONTEXTE INDUSTRIEL

## I.1. Le polyéthylène haute densité utilisé pour le transport d'eau potable

### I.1.1. Qu'est ce qu'un branchement ?

Le transport de l'eau est assuré par un réseau constitué de différentes sous-parties, définies de la façon suivante :

- Les ouvrages d'adduction, désignés très souvent par le nom d'aqueducs, servent à amener l'eau brute depuis des sites plus ou moins éloignés où elle est généralement plus abondante et moins polluée, vers les zones d'utilisation. Les ouvrages d'adduction ne font pas partie du réseau de distribution.
- La conduite de transfert, appelée aussi réseau primaire, se distingue des ouvrages d'adduction parce qu'elle véhicule de l'eau potable. Elle se trouve très souvent implantée hors des zones urbanisées.
- La conduite de distribution, appelée aussi réseau secondaire, alimente les secteurs du réseau. Implantée majoritairement dans les zones construites, c'est sur cette conduite que sont raccordées les conduites de branchement.
- La conduite de branchement établit la liaison entre la conduite de distribution et les installations de l'utilisateur. Le plus souvent, à un utilisateur correspond une conduite de branchement.

Ces notions sont illustrées par la Figure I-1.

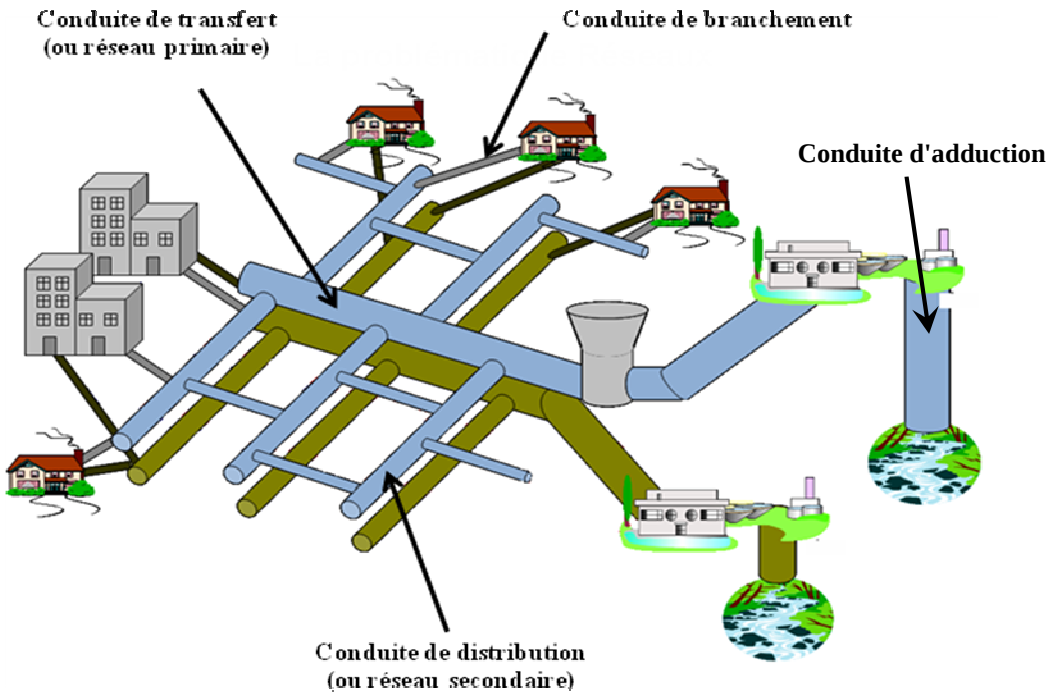



**Figure I-1 : Structure d'un réseau de distribution d'eau, extrait d'un document interne de Véolia Eau**

Les conduites vertes apparaissant sur la Figure I-1, correspondent au réseau de récupération et de retraitement des eaux usées.

Par la suite, le terme de "canalisation" désignera à la fois les conduites de transfert et de distribution (réseau primaire et secondaire). Le terme de "branchement", quant à lui, désignera l'ouvrage qui conduit l'eau potable du réseau secondaire au compteur de l'abonné.

### I.1.2. Origine de l'utilisation des polymères dans les conduites d'eau potable

Jusqu'en 1960, le plomb a été très largement utilisé pour réaliser les branchements entre les réseaux publics et privés. L'analyse de l'eau du robinet a montré la présence d'une quantité non négligeable de plomb, preuve irréfutable que la dissolution des conduites est un phénomène bien réel. La concentration en plomb dans l'eau du robinet dépend alors du temps de stagnation dans les tuyaux et de la qualité de l'eau distribuée. C'est aujourd'hui la principale source de contamination.

Le plomb et ses dérivés inorganiques sont aujourd'hui considérés comme hautement cancérigènes pour l'homme. La réglementation européenne concernant la présence de plomb dans l'eau destinée à la consommation humaine est très stricte [CHO08] :

- Depuis décembre 2003, l'eau destinée à la consommation humaine ne doit pas contenir plus de 25 µg de plomb par litre.
- Cette valeur devra être inférieure à 10 µg / L à partir de décembre 2013 [DUG06].

Pour atteindre cette concentration, un vaste programme de renouvellement des canalisations et branchements contenant du plomb a été lancé. Beaucoup ont été remplacés par des matières plastiques, généralement moins chères, plus faciles à poser (techniques de pose sans tranchée), et réputées inertes pour le transport d'eau. On peut citer entre autre le polychlorure de vinyle PVC ou le polyéthylène PE.

### I.1.3. Part du PEHD dans le réseau d'eau potable

#### *I.1.3.1 Dans les canalisations*

Sur l'ensemble du territoire français, le patrimoine est généralement très mal connu des collectivités : absence de plans, manque de données sur les matériaux et les années de pose. Pour palier à ce manque d'informations, une enquête a été lancée au printemps 2001, par Cador *et al*. [CAD02], dans 8 départements tests. Les résultats ont ensuite été extrapolés pour tenter une estimation à l'échelle nationale du patrimoine en canalisations d'eau potable. Ces résultats concernent uniquement les canalisations des réseaux primaire et secondaire, hors branchements :

- environ 850 000 km de canalisations,
- 85 milliards d'euros pour l'ensemble du parc national.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Les matériaux les plus représentés sont les fontes à hauteur de 55 % pour les canalisations les plus anciennes. Le PVC représente une large part dans le réseau, avec 38 % de canalisations. Le polyéthylène haute densité PEHD, quant à lui ne représenterait que 1 % des canalisations à l'échelle nationale (hors branchements), soit environ 8 500 km.

#### *I.1.3.2 Dans les branchements*

Des données nationales manquent également à ce sujet. Cependant, le Syndicat des Eaux d'Ile de France (SEDIF), exploitant historique des installations de production et de distribution d'eau potable en région parisienne, a pu fournir des données relativement précises pour la région Ile de France [CHO08]. Celles-ci montrent la part importante du polyéthylène dans les branchements :

- 563 000 branchements d'un linéaire global d'environ 4 763 km,
- 67 % en polyéthylène PE, soit environ 377 000 branchements, les autres matériaux les plus représentés étant le plomb (25 %) et la fonte (6 %),

La pose des premiers branchements en PE remonte au début des années 1970, il s'agissait de polyéthylène basse densité (PEBD). Les polyéthylènes haute densité (PEHD) sont apparus plus tard, dans les années 90, après l'apparition du marquage NF [NF114], qui préconise notamment la présence d'une bande bleue sur les tuyaux, caractéristique du transport d'eau potable. La distinction PEBD et PEHD est expliquée au paragraphe II.1.

### I.1.4. Conclusion

La gestion patrimoniale des réseaux de distribution d'eau potable représente un enjeu financier important à l'échelle nationale. Même si les canalisations appartiennent aux collectivités locales, Veolia Eau, en tant qu'exploitant, s'est engagé à maintenir en bon état le parc existant. Le renouvellement de l'ensemble des canalisations existantes met en jeu des masses financières considérables. Il est donc essentiel de fournir aux collectivités une aide pour planifier le renouvellement des branchements en PE potentiellement défaillants.

Dans ce contexte, et dans le but de mettre en place une stratégie de renouvellement du parc de distribution d'eau potable, une bonne estimation de la durée de vie des branchements en PEHD est essentielle. Pour cela, la prédiction de la durée de vie des branchements doit être réaliste et tenir compte de tous les facteurs environnants (température, pression), en particulier de l'impact des désinfectants sur le polyéthylène. Ces désinfectants sont nécessaires pour assurer une bonne qualité microbiologique de l'eau potable distribuée. C'est ce que nous allons voir dans le paragraphe suivant.

## I.2. Notions sur la désinfection des réseaux d'eau potable

Pour des raisons de santé publique, la réglementation européenne relative à la distribution de l'eau potable se veut très stricte. L'eau destinée à la consommation humaine doit répondre à un ensemble de critères basés sur des paramètres microbiologiques (bactéries, virus, algues, légionelle, etc…) et physico-chimiques (plomb, nickel, chlorites, etc…). Pour respecter ces



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

critères, Véolia Eau a recours à différents procédés de traitement en usine et en réseau de distribution. On peut citer entre autres : la clarification, la filtration, l'ozonation, le traitement UV, la désinfection chimique. De manière à assurer une rémanence du traitement sur tout le réseau, la désinfection chimique est largement utilisée.

Historiquement, le chlore a été l'un des premiers oxydants à être utilisé dans la désinfection de l'eau potable. Mais depuis ces vingt dernières années, le dioxyde de chlore a fait son apparition comme agent de désinfection sur certains réseaux de distribution d'eau potable.
Ce paragraphe présente de façon non exhaustive les propriétés physiques, chimiques et sanitaires des deux désinfectants utilisés sur le territoire français, à savoir le chlore et le dioxyde de chlore.

### I.2.1. La désinfection au chlore

Le chlore peut-être utilisé sous trois formes différentes :

- le chlore gazeux $Cl_2$, stocké sous pression en phase liquide (bouteilles, tanks),
- l'hypochlorite de sodium, ou eau de javel NaOCl (liquide),
- l'hypochlorite de calcium $Ca(ClO)_2$, $2H_2O$ (solide).

Dans les trois cas, la mise en contact du désinfectant avec l'eau à traiter donne le véritable agent de désinfection : l'acide hypochloreux HClO.

<u>Généralités sur la chimie du chlore</u> :

L'acide hypochloreux HClO étant un acide faible, il se dissocie partiellement en anions hypochlorites ($ClO^-$) selon l'équilibre suivant :

$$HClO + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + ClO^-$$

$$Ka = 1{,}6.10^{-8} \text{ à } 3{,}2.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (de 0 à 25°C)}$$

A 25°C et à un pH voisin de celui des eaux naturelles à potabiliser (environ pH = 7), l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite sont en concentration équimolaire. Les concentrations relatives de ces composés varient de manière significative en fonction de la température, mais aussi du pH.

Les solutions d'acide hypochloreux et d'ion hypochlorites sont particulièrement instables, notamment sous l'action de la lumière, à haute température (T > 40°C) et à forte concentration :

- Les ions hypochlorites se dismutent en ions chlorures et chlorates selon la réaction suivante :

$$3\ ClO^- \leftrightarrow ClO_3^- + 2\ Cl^-$$

- Il existe également une dégradation avec formation d'oxygène :

$$2\ ClO^- \leftrightarrow 2\ Cl^- + O_2$$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Les sous-produits de désinfection du chlore :

Lors de sa réaction avec la matière organique, le chlore produit des sous-produits de désinfection qui se divisent en deux catégories : ceux qui sont extraits sous forme alcaline-neutre et ceux qui le sont sous forme acide (cf. Figure I-2).

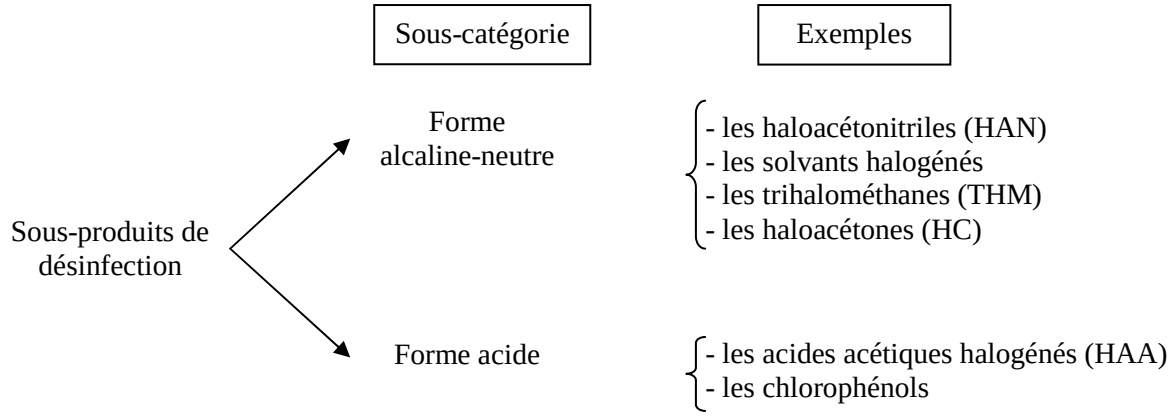



**Figure I-2 : Les sous-produits de désinfection du chlore**

Les trihalométhanes THM, mais aussi les acides acétiques halogénés HAA, sont des groupes importants de sous-produits chlorés issus de la désinfection de l'eau potable. De plus, ils peuvent avoir des effets non souhaités :

- sur la qualité de l'eau : les composés halogénés donnent un goût et une odeur à l'eau, nuisibles et gênants pour le consommateur,
- sur la santé publique : les THM sont susceptibles d'augmenter les risques de cancer chez l'homme, bien qu'aucun lien direct n'ait pu être établi à ce jour.

### I.2.2. Une autre alternative : le dioxyde de chlore

Même si le dioxyde de chlore est utilisé depuis plusieurs années en matière de désinfection d'eau potable, sa demande a fortement augmenté au cours de la dernière décennie, dû aux avantages non négligeables qu'il présente.

Généralités sur la chimie du dioxyde de chlore : [DOR89]

Dans l'eau, le dioxyde de chlore est très soluble et très volatil. En milieu neutre, il se dissout pratiquement sans hydrolyse, en formant des ions chlorites $ClO_2^-$ et des ions chlorates $ClO_3^-$ selon la réaction suivante :

$$2\ ClO_2 + H_2O \leftrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + 2\ H^+$$

$$K = 1{,}2.10^7 \text{ à } 20°C$$

La grande réactivité du dioxyde de chlore s'explique par deux facteurs :

- son degré d'oxydation qui est de + 4, à comparer à celui du chlore qui vaut + 1, le dioxyde de chlore a donc un pouvoir plus oxydant que le chlore,
- sa structure radicalaire : le dioxyde de chlore possède un électron non lié (cf. Figure I-3).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

**Figure I-3 : Formule chimique du dioxyde de chlore**

Les sous-produits de désinfection du dioxyde de chlore :

Il a été montré que le dioxyde de chlore ne forme pas de THM [GAU96]. Les sous-produits attendus de l'utilisation du dioxyde de chlore sont les ions chlorures $Cl^-$ (40 à 60 %), chlorites $ClO_2^-$ (30 à 60 %) et chlorates $ClO_3^-$ (0 à 10 %) [WHI99].

Notons par ailleurs que, lors de la fabrication du dioxyde de chlore, du dichlore $Cl_2$ est également généré en faible quantité. On peut donc s'attendre à obtenir les sous-produits de désinfection organohalogénés cités dans le cas du chlore (THM, acides acétiques halogénés), mais dans des proportions moindres.

### I.2.3. Comparaison dioxyde de chlore / chlore d'un point de vue sanitaire

Dans le cas du chlore, un élément majeur à prendre en compte est le pH. Selon sa valeur, la proportion des deux principales formes du chlore (acide hypochloreux et ion hypochlorite) varie de façon importante. Or l'acide hypochloreux est beaucoup plus efficace que l'ion hypochlorite [AST06]. L'efficacité de la désinfection dépendra donc du pH de l'eau. L'action du dioxyde de chlore sur les microorganismes n'est, quant à elle, pas modifiée par des changements de pH, dans la gamme de 6 à 9.

Un résiduel de désinfectant doit être maintenu en tout point du réseau pour que la qualité de l'eau ne se dégrade pas au cours de sa distribution. Grâce à son fort pouvoir rémanent, l'utilisation du dioxyde de chlore comme désinfectant, ne nécessite pas de points de re-chloration de l'eau sur son parcours de distribution, ce qui n'est pas le cas avec le chlore.
Un autre avantage de l'utilisation du dioxyde de chlore par rapport au chlore, est la non-formation de sous-produits de désinfection.

Globalement, le pouvoir désinfectant du chlore est sensiblement identique à celui du dioxyde de chlore. Néanmoins quelques différences subsistent, telles que la rémanence en réseau, l'efficacité sur les virus et les sous-produits de désinfection formés (cf. Tableau I-1) :

| **Caractéristique comparée** | **Chlore $Cl_2$** | **Dioxyde de chlore $ClO_2$** |
|---|---|---|
| Abattement bactéries | ** | ** |
| Abattement virus | * | *** |
| Recroissance bactérienne | * | * |
| Rémanence | * | ** |
| Sous-produits | *** | * |
| Coûts | * | * |
| Coûts d'investissement | ** | ** |

** bas, ** moyen, *** haut*

**Tableau I-1 : Comparaison chlore / dioxyde de chlore sur plusieurs critères [AST08]**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Malgré les nombreux avantages qu'il présente, le dioxyde de chlore a vu son utilisation fortement diminuer ces dernières années en raison des ruptures prématurées de branchements, observées sur les sites désinfectés au dioxyde de chlore. En effet, au vu des nombreuses ruptures, les exploitants ont décidé de réutiliser le chlore comme agent désinfectant. On estime à environ 500 000 le nombre de branchements qui ont été en contact avec le dioxyde de chlore dans les années passées, contre 200 000 aujourd'hui, le reste étant au contact de chlore. L'enjeu de cette étude est donc de taille.

## I.3. Retours d'expérience

Depuis une dizaine d'années, des ruptures prématurées ont été constatées sur les sites exploités au dioxyde de chlore en conditions moyennes d'utilisation (0,5 mg/L, 20°C et 3 bar). La canicule de l'été 2003 n'a fait qu'amplifier et accélérer ce phénomène, qui n'a d'ailleurs pas cessé d'être observé depuis. En présence de chlore, une altération des branchements en polyéthylène a également été constatée sur des prélèvements "terrain" exploités en conditions particulières et indispensables à la potabilisation de l'eau (0,8 à 1 mg/L, 25 à 27°C et 8 bars).
Les désinfectants seraient a priori à l'origine de la dégradation des branchements en polyéthylène. Etant donné l'ordre d'apparition des ruptures, il est légitime de penser que le dioxyde de chlore est a priori plus "agressif" que le chlore vis-à-vis du polyéthylène. La température, quant à elle, serait un facteur aggravant dans le processus de dégradation. Pour anticiper ces ruptures, il est important de connaître le mode de dégradation du polyéthylène au contact des désinfectants. Ce point sera abordé au Chapitre II.

L'analyse microscopique de ces branchements rompus est une source précieuse d'informations sur leur mode de rupture. En effet, elle va nous permettre de connaître le mode d'amorçage et de propagation de la fissure qui a conduit à la ruine du branchement. Nous avons donc observé les tubes rompus dont nous disposions, provenant tous de réseaux exploités par Veolia Eau, de deux manières :

- Observation de la surface interne du tube, en contact avec le désinfectant,
- Observation de la surface de rupture.

Les résultats sont présentés ci-dessous en fonction du type de désinfectant utilisé sur le site.

### I.3.1. Sites désinfectés au dioxyde de chlore

Plusieurs tubes provenant du Sud de la France ont pu être analysés. La Figure I-4 montre l'aspect extérieur et intérieur de l'un de ces tubes.

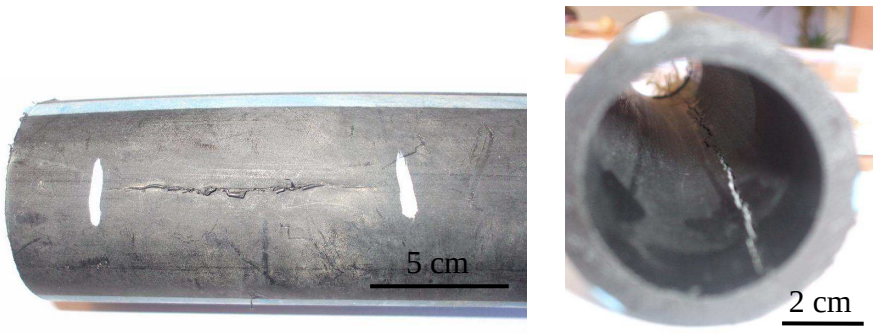



**Figure I-4 : Tube fissuré provenant d'un site désinfecté au dioxyde de chlore**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

A première vue, une fissure longitudinale débouche sur la surface externe du tube sur une dizaine de centimètres environ. En regardant à l'intérieur, on constate que cette fissure est en réalité présente sur toute la longueur du tube disponible. Pour en savoir plus sur les modes de propagation de la fissure, nous avons regardé dans un premier temps l'aspect de la surface de rupture.

Une cartographie de la surface de rupture met en évidence la présence d'une multitude de fissures côte à côte (cf. Figure I-5). Celles-ci semblent se propager de façon indépendante les unes des autres.

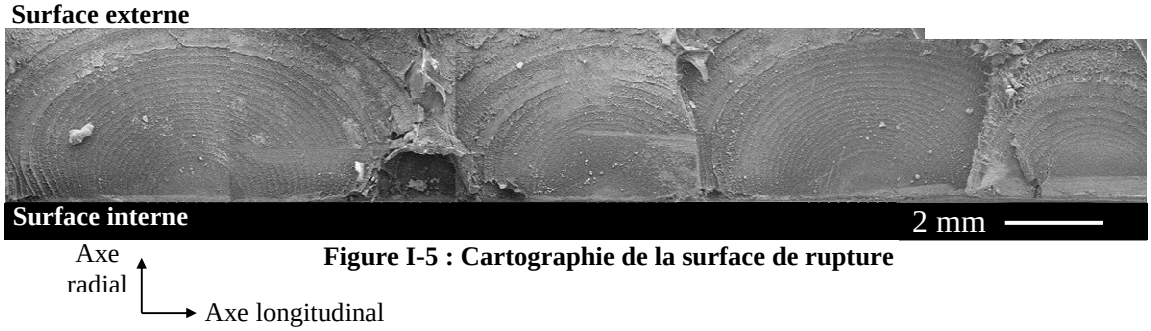



**Figure I-5 : Cartographie de la surface de rupture**

Chaque fissure présente une forme initiale semi-elliptique. De plus, on observe une propagation par bandes discontinues. Ce mode de propagation avait déjà été mis en évidence par Ben Hadj Hamouda *et al.* en 2001, en observant les mécanismes d'endommagement en fluage de tubes en polyéthylène utilisés pour le transport de gaz [BEN01]. L'espacement inter-strie augmente au fur et à mesure de l'avancement du front de fissure.

En regardant de plus près la zone proche de la surface interne du tube en contact avec l'eau désinfectée, on remarque la présence d'une couche de polyéthylène d'apparence plus lisse sur 150 µm environ (cf. Figure I-6). Deux hypothèses peuvent être émises :

- Soit cette couche lisse est due à une érosion de la surface par l'eau transportée,
- Soit elle est due à une modification du PE sur quelques microns, ce qui pourrait entraîner un mode de rupture différent.

A ce stade, ces deux options sont envisageables. Toutefois, l'analyse physico-chimique de tubes vieillis de façon accélérée (cf. Chapitre II) permettra de répondre à cette interrogation.

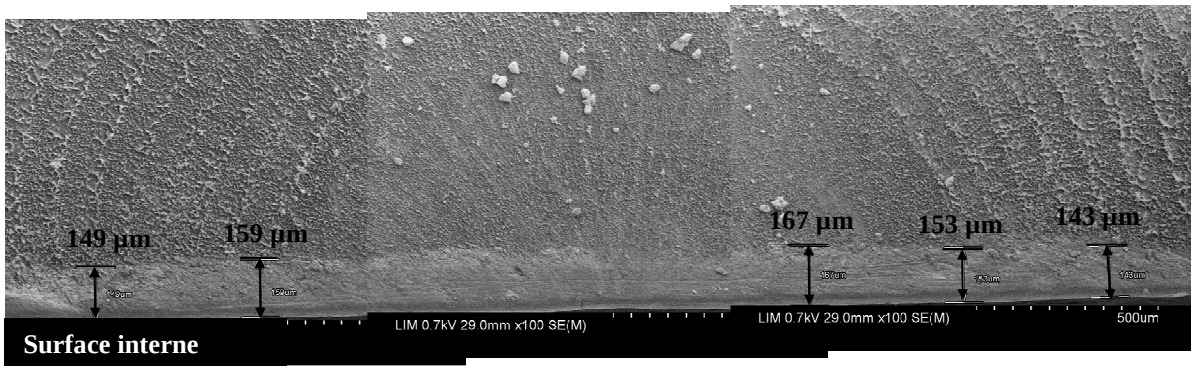



**Figure I-6 : Zoom sur la partie proche de la surface interne**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Sur certains échantillons, on remarque la présence de microfissures circonférentielles partant de la surface interne et se propageant jusqu'à une profondeur de 200 à 250 µm environ (cf. Figure I-7).

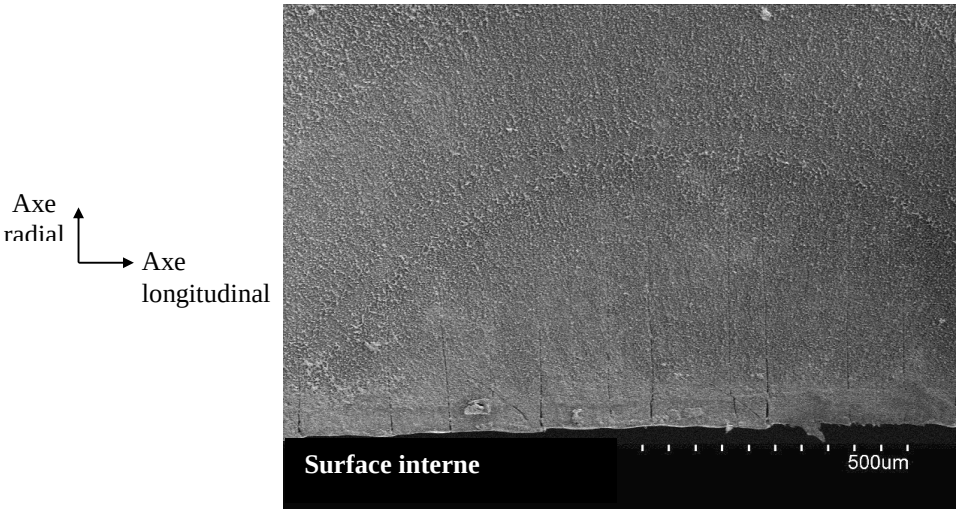



**Figure I-7 : Microfissures observées sur la surface de rupture d'un tube désinfecté au dioxyde de chlore**

La présence de ces fissures circonférentielles nous a conduits à observer la surface interne des tubes. On constate la présence d'un réseau tridimensionnel de fissures sur l'ensemble de la surface interne (cf. Figure I-8).

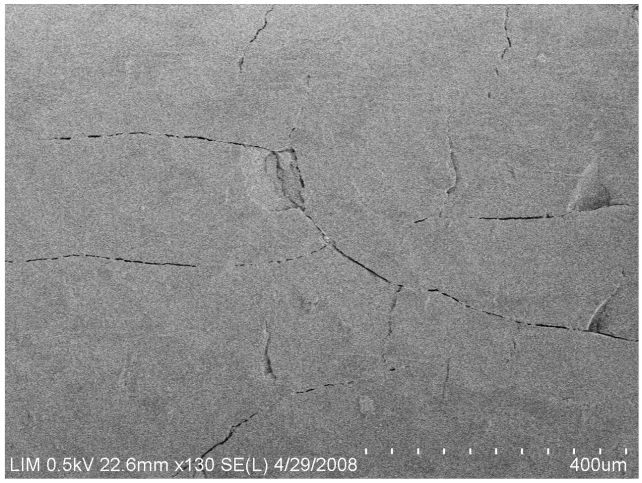



**Figure I-8 : Réseau de fissures observé sur la surface interne d'un tube désinfecté au dioxyde de chlore**

Le même genre de réseau de fissures a été observé par Choï et al. en 2005, 2007 et 2009 [CHO05, CHO07, CHO09], pour des tubes vieillis de façon artificielle au contact d'une solution de dioxyde de chlore à 4 ppm, à une température de 110°C et à une pression de 4,8 bars (cf Figure I-9). Ils attribuent cet amorçage de fissure au phénomène de corrosion sous contrainte (ou Stress Corrosion Cracking, SCC) que subissent les tubes. Il est dû à l'effet mécanique de la pression interne couplé au vieillissement naturel en service, ce dernier étant lié à la présence de désinfectants. Nous reviendrons plus en détail sur cette notion dans le Chapitre IV.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

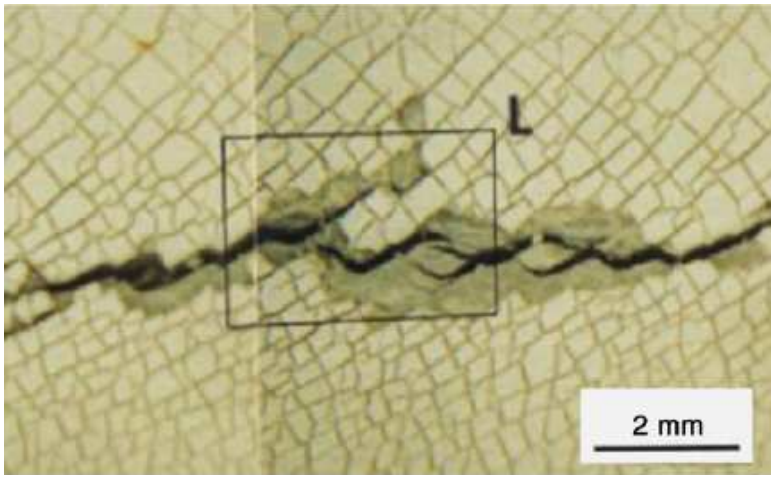



**Figure I-9 : Réseau de fissures observé par Choï *et al.* en 2005 [CHO05]**

L'impact du dioxyde de chlore sur le polyéthylène est donc probablement à l'origine de l'amorçage de ces fissures. Regardons maintenant ce qu'il en est pour le chlore.

### I.3.2. Sites désinfectés au chlore

Dans le cas du chlore comme agent désinfectant, les premières ruptures ont été constatées récemment sur des sites exploités dans les conditions suivantes : 0,8 à 1 mg/L de chlore résiduel, pression interne de 8 bars avec une température de l'eau comprise entre 25 et 27°C. Ces conditions, bien que plus sévères que les conditions moyennes d'exploitation des réseaux (environ 0,5 ppm de chlore résiduel, 3 bars avec une température de l'eau de l'ordre de 20°C), sont toutefois indispensables à la potabilisation de l'eau distribuée.

L'analyse de ces branchements rompus montre une fissure traversante et débouchante sur 2 cm environ. Un réseau de fissures particulièrement dense est également présent sur la surface interne du tube (cf. Figure I-10).

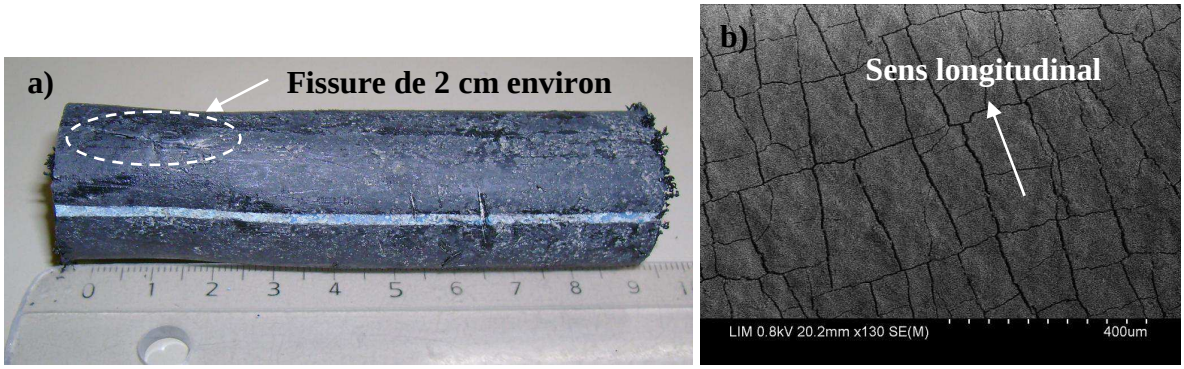



**Figure I-10 : Branchement provenant d'un site exploité au chlore : a) vue globale, b) observation de la surface interne**

En observant la surface de rupture de la fissure principale traversante, on constate également une propagation par bandes discontinues semi-elliptiques, même si les stries sont moins marquées que dans le cas du dioxyde de chlore.

Par ailleurs, on constate que l'aspect de la surface de rupture est beaucoup plus lisse sur une longueur de 600 µm environ à partir sur la surface interne (cf. Figure I-11).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

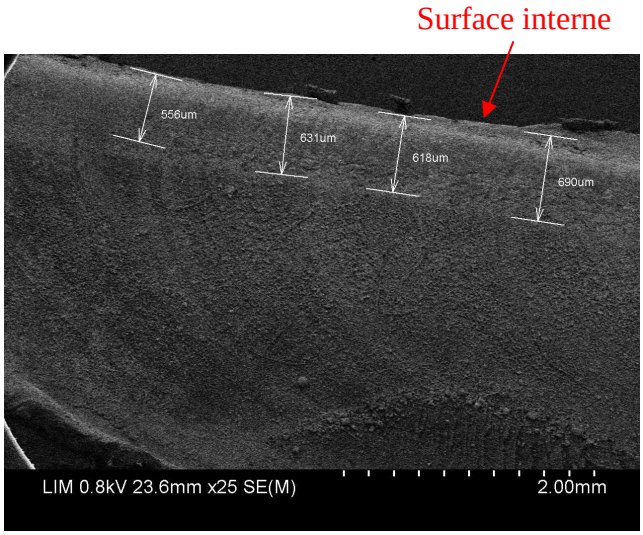



**Figure I-11 : Surface de rupture d'un tube désinfecté au chlore**

En zoomant sur cette zone, on remarque que le faciès de rupture est plutôt chaotique, contrairement à l'autre zone où on observe la présence de fibrilles signe d'une rupture ductile du matériau (cf. Figure I-12). La même question se pose quant à l'origine de cette zone lisse : est-elle due à l'érosion de l'eau ou à une dégradation locale du polyéthylène dû aux désinfectants ? Le chapitre II apportera les éléments de réponse nécessaires.

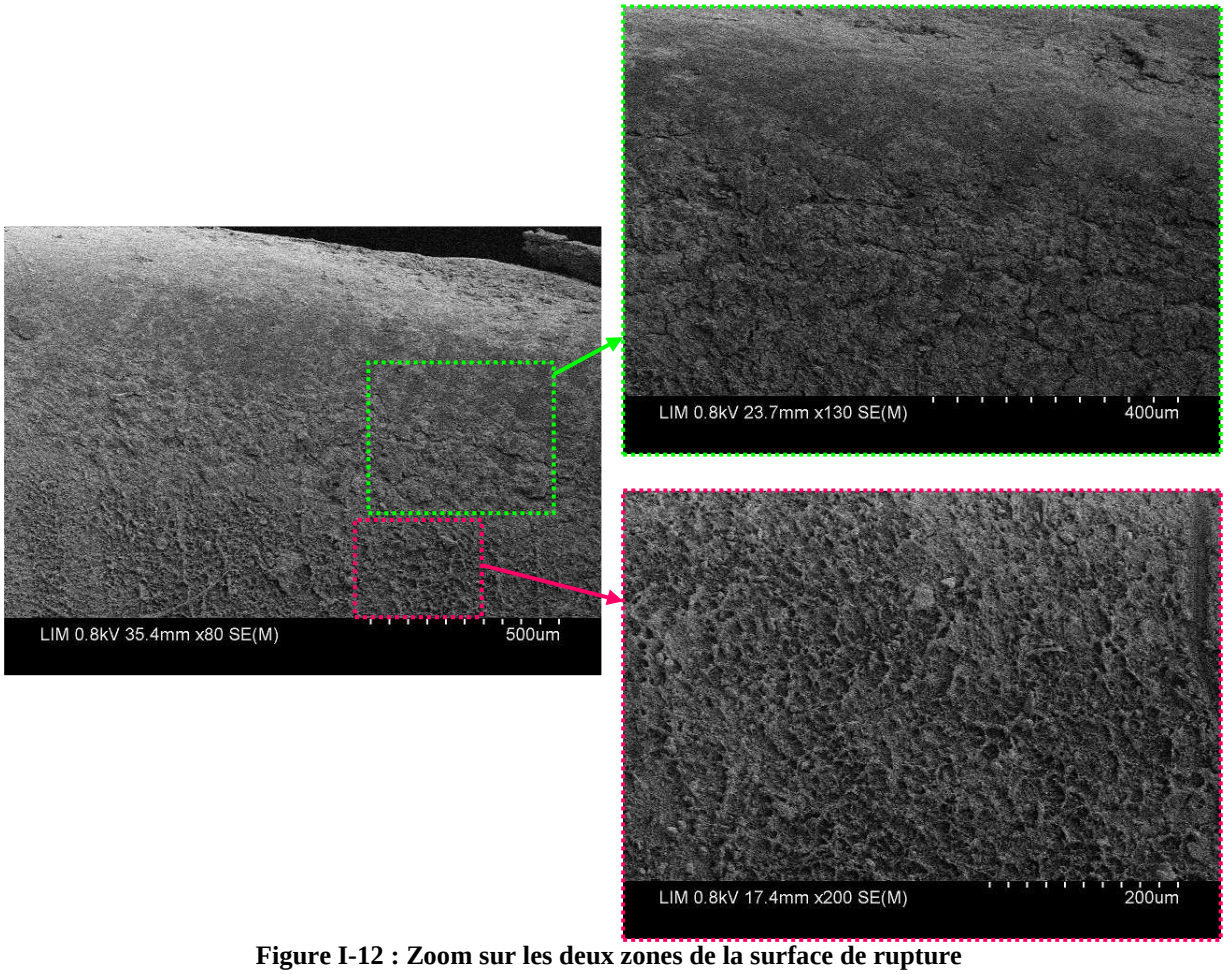



**Figure I-12 : Zoom sur les deux zones de la surface de rupture**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

En revanche, contrairement au dioxyde de chlore, aucune microfissure circonférentielle n'a été constatée sur la surface de rupture, même si la présence d'un réseau de fissure tridimensionnel sur la surface interne ne fait aucun doute.

*Conclusion partielle :*

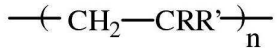
L'impact des désinfectants sur les branchements en polyéthylène n'est maintenant plus à démontrer. Il ne fait aucun doute que ces derniers contribuent à réduire de façon significative la durée de vie des branchements.
Si la température est un facteur aggravant de la dégradation du PE avec les désinfectants, on est en mesure de penser que d'autres ruptures prématurées auront lieu prochainement à des températures modérées. Il est donc important de pouvoir anticiper le renouvellement des branchements. L'interaction entre les désinfectants et le polyéthylène fera l'objet du chapitre II.
Ces retours d'expérience sont riches d'informations pour la compréhension du mode de rupture des branchements. Nous reviendrons sur ces observations au Chapitre V, une fois que nous aurons déterminé le mécanisme de dégradation du polyéthylène, et analysé les mécanismes d'endommagement et de rupture plus finement.

Maintenant que nous avons défini le contexte industriel, il convient se s'intéresser au matériau de l'étude : le polyéthylène haute densité.

# II. QUELQUES GENERALITES SUR LE POLYETHYLENE

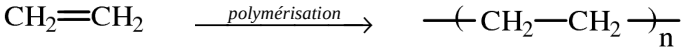
## II.1. Synthèse du PE - Historique

Le polyéthylène (PE) est un polymère appartenant à la famille des polyoléfines dont la formule générique est donnée ci-dessous :



où R et R' sont soit des atomes d'hydrogène (cas du PE), soit des groupements alkyles.

Le polyéthylène est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène :




Il existe différents modes de polymérisation : le procédé "haute pression" et les procédés "basses pressions". Les conditions de synthèse du polyéthylène influent énormément sur la structure du produit final.

Le procédé dit "haute pression" est historiquement le plus ancien. Il a été découvert accidentellement par Eric Fawett et Reginald Gibson en 1933, en appliquant une pression très élevée (plusieurs centaines de bars) sur un mélange d'éthylène et de benzaldéhyde à haute température. La réaction s'était alors amorcée grâce à des traces d'oxygène présent dans le réacteur. Difficile à reproduire, ce n'est pas avant 1935 que Michel Perrin transforma cet accident en un procédé reproductible et industrialisable. La première production industrielle a lieu en 1939.
En raison des nombreuses réactions de transfert, les chaînes de polymère présentent beaucoup de ramifications (cf. Figure I-13). Ces ramifications gênent l'arrangement macromoléculaire,



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

ce qui empêche le polyéthylène de cristalliser facilement. On le nomme **Polyéthylène Basse Densité** (PEBD) ou Low Density Polyethylene (LDPE). Il est défini par une densité comprise entre 0,91 et 0,94 g/cm$^3$.

**Figure I-13 : Schéma d'une chaîne ramifiée de PEBD**

Les procédés dits "basses pressions" sont apparus dans les années 50, peu de temps après des avancées majeures dans le domaine des catalyseurs. Ils permettent la polymérisation du polyéthylène à des faibles pressions (< 50 bars). On distingue en particulier :

- la catalyse Phillips : découverte en 1951 par J. Paul Hogan et Robert L. Banks de la société Phillips, elle utilise des oxydes de chrome et d'aluminium en tant que catalyseurs. Le principal inconvénient de ce procédé est de ne pas pouvoir polymériser d'autres monomères que l'éthylène,
- la catalyse Ziegler : développée en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler, elle repose sur l'utilisation d'un système catalytique composé d'halogénures de titane, appartenant à la famille des catalyseurs dits Ziegler-Natta. Ce procédé permet de travailler à des pressions encore plus faibles que pour le procédé Phillips.

Ces procédés permettent d'obtenir des chaines macromoléculaires linéaires qui pourront donc cristalliser facilement (cf. Figure I-14). Ce type de polyéthylène est appelé **Polyéthylène Haute Densité** (PEHD) ou High Density Polyethylene (HDPE). Il est défini par une densité supérieure à 0,941 g/cm$^3$.

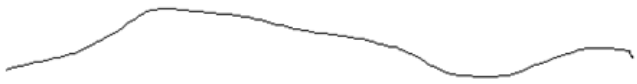


**Figure I-14 : Schéma d'une chaîne linéaire de PEHD**

Par ailleurs, le taux de cristallinité du polyéthylène est intimement lié à sa densité : un PE sera d'autant plus dense qu'il est cristallin. Le taux cristallinité est de l'ordre de 60 % pour un PEHD, alors qu'il n'est que de 40 % pour un PEBD. Cette structure confère au PEHD de bonnes propriétés mécaniques élastiques dues à des modules très élevés (module d'Young E ou de cisaillement G par exemple), c'est pourquoi il est principalement utilisé pour la fabrication de produits rigides (tubes, flacons par exemple). Le PEBD quant à lui, a des applications plus restreintes, comme des produits souples (films, sachets…).

## II.2. Structure et morphologie du polyéthylène

Le caractère semi-cristallin du polyéthylène lui confère une morphologie bien particulière, qui doit être analysée à plusieurs échelles.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### II.2.1. De la chaine macromoléculaire aux sphérolites

La Figure I-15 représente les trois différentes échelles décrivant la structure du polyéthylène semi-cristallin :

- la structure cristallographique de la phase cristalline à l'échelle de l'Angström,
- la structure lamellaire des cristallites à l'échelle nanométrique,
- et enfin la superstructure des lamelles en sphérolite à l'échelle microscopique.

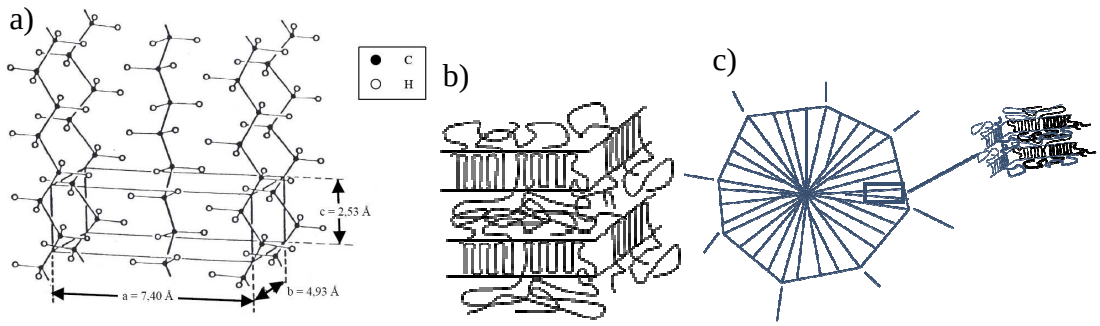



**Figure I-15 : Les trois échelles de description de la structure du PE : a) structure cristallographique, b) structure lamellaire des cristallites et c) superstructure sphérolitique.**

#### *II.2.1.1 Structure cristallographique*

Sous certaines conditions (refroidissement lent et régularité structurale par exemple), le refroidissement d'un polymère semi-cristallin à partir de l'état liquide provoque une cristallisation de ses chaînes macromoléculaires. Celles-ci s'arrangent parallèlement entre-elles pour former une structure stable. La structure la plus stable du PE correspond à une maille cristalline de type orthorhombique, dont les paramètres de maille (a = 0,740 nm, b = 0,493 nm et c = 0,253 nm) ont été mesurés par Bunn en 1939. Dans certaines conditions, d'autres structures cristallines peuvent se former, comme par exemple la maille monoclinique ou la maille hexagonale.

#### *II.2.1.2 Structure lamellaire*

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires s'organisent selon un processus de repliement multiple d'une même chaîne en segments de longueurs égales pour former des lamelles cristallines. L'épaisseur et la régularité de ces lamelles dépendent des conditions de cristallisation mais aussi de la rigidité de la chaîne, des ramifications et des défauts d'enchevêtrement [LEF02]. Les lamelles sont reliées entre elles par des morceaux de chaînes macromoléculaires appartenant à d'autres lamelles : ces pontages sont appelés chaînes liens. Le pontage peut être aussi assuré par le réseau d'enchevêtrements repoussé dans la phase amorphe lors de la cristallisation. En effet, les lamelles sont séparées par une phase amorphe inter-lamellaire composée de chaînes liens, de chaînes libres, de bouts de chaînes et de tout ce qui n'a pas pu cristalliser (additifs, impuretés, etc…) [HAU95]. Un schéma détaillé de l'arrangement lamellaire est donnée par la Figure I-16.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

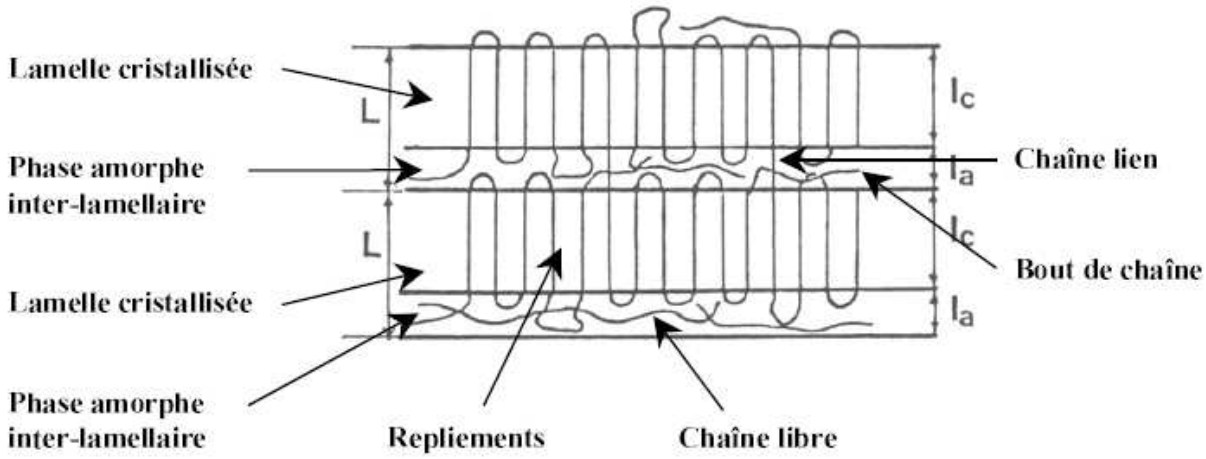



**Figure I-16 : Schéma de l'organisation des lamelles cristallines formées par le repliement de chaînes macromoléculaire [HAU95]**

### *II.2.1.3 Superstructure sphérolitique*

Au cours de leur étape de croissance, les lamelles s'organisent entre elles pour former des sphérolites. Un sphérolite est un arrangement polycristallin constitué d'un ensemble de cristallites radiales séparées par la phase amorphe qui croissent à partir d'un centre pour occuper l'ensemble de l'espace disponible [HAU95]. Les sphérolites sont généralement de forme sphérique, dont la taille, dépendant généralement des conditions de refroidissement, peut varier du micromètre au millimètre. Les sphérolites présentent une forme plutôt sphérique lors de leur étape de croissance, jusqu'à ce qu'ils rencontrent d'autres sphérolites (fin de la cristallisation) où leur contour montre alors un aspect plutôt polygonal [MAG01] (cf. Figure I-17).

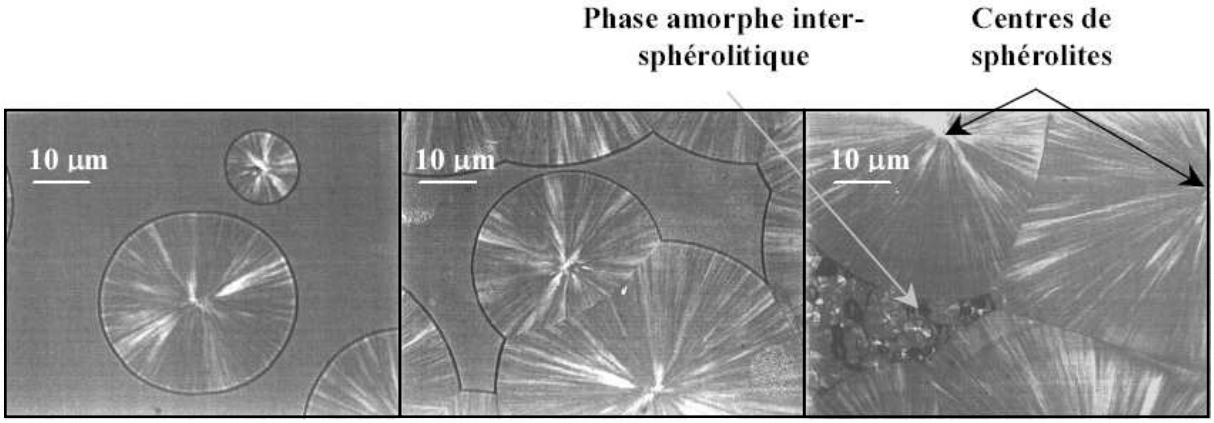



**Figure I-17 : Observation de la croissance de sphérolites dans du PET par microscopie optique en transmission et lumière polarisée [LEF02]**

## II.2.2. Les phénomènes de relaxation

Dans le cas du polyéthylène, trois transitions peuvent être identifiées par spectroscopie mécanique (Dynamique Mechanical Analysis (DMA), pendule de torsion, etc.) ou encore par spectroscopie diélectrique. Ces transitions apparaissent successivement au cours d'un



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

balayage en température et sont conventionnellement appelées α, β et γ pour une température décroissante (cf. III.1.2). Bien que certains détails soient encore sujets à controverse dans la littérature, les bases de chaque processus de relaxation sont bien définies [BOY85a, BOY85b].

La transition α :

Elle est observée pour tous les polymères semi-cristallins et se manifeste aux alentours de 70°C. Il est établi de façon unanime que cette transition est attribuée à la mise en mouvement des groupements $–CH_2–$ de la chaîne au sein de la phase cristalline. Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent, plus la transition α est marquée et plus la température associée est élevée. Bien que la présence d'une phase cristalline soit indispensable, la relaxation α activée mécaniquement implique un adoucissement ou une déformation de la phase amorphe [BOY85a]. La plupart des auteurs revendique la nature complexe de la transition α constituée selon eux de deux voire trois processus de relaxation indépendants [NAK61, OHT94]. Par ailleurs, Perena *et al.* ont montré que l'incorporation de composés chimiques tels que le chlore dans le PE, contribue à diminuer l'intensité de cette transition jusqu'à sa disparition complète pour des fortes concentrations en chlore [PER80].

La transition β :

Cette transition apparaît entre -40°C et 0°C. Elle est principalement due à la phase amorphe. Les mécanismes impliqués dans cette transition peuvent être soit des mouvements de fins de chaîne, soit des mouvements de points de branchement, soit une rotation des chaînes dans la zone amorphe. Popli *et al.* [POP83] ont montré que cette transition résulte de la relaxation des groupements $–CH_2–$ dans la partie amorphe proche de la partie cristallisée (zone interfaciale). Cette relaxation est plus prononcée pour un polyéthylène fortement branché (PEBD) et il se peut qu'elle n'ait pas lieu pour un polyéthylène linéaire (PEHD).

La transition γ :

Cette relaxation a lieu aux alentours de -120°C. Son origine provient de mouvements moléculaires dans la phase amorphe, même si certains auteurs ont proposé qu'elle soit en partie due à la diffusion de défauts thermiquement activés dans la phase cristalline. Les mécanismes et la localisation précise ne sont pas encore bien identifiés. Il se pourrait que cette zone de transition soit constituée en réalité de deux relaxations ou plus avec des origines différentes, des temps de relaxation différents et des énergies d'activation différents. Selon Alberola *et al.* [ALB92a, ALB92b], la transition vitreuse du polyéthylène serait associée à la relaxation γ. Plus le taux de cristallinité est élevé, moins le pic est intense (diminution de la quantité de phase amorphe) et plus la température associée est élevée. De plus, cette température de transition vitreuse (notée aussi $T_g$) varie de manière inverse avec la masse moléculaire en nombre. En outre, le nombre et la disposition des ramifications (branches courtes ou longues) dans une macromolécule influent sur la transition vitreuse. D'un point de vue général, plus les branchements sont petits et symétriques, plus la température de transition vitreuse est faible.

La phase amorphe, de par son caractère désordonné, offre au polymère un certain degré de liberté fortement qui dépend fortement de la température. En effet, la zone de transition vitreuse permet de distinguer deux comportements distincts du polymère : un régime vitreux et un régime caoutchoutique.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- Lorsque la température est inférieure à celle de la transition vitreuse, l'agitation thermique est insuffisante pour permettre le mouvement des molécules dans la phase amorphe : il s'agit de l'état vitreux.
- Au dessus de $T_g$, un mouvement interne, engendré par l'agitation thermique, s'opère au sein de la phase amorphe : on parle alors d'état caoutchoutique.

Lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse, les polymères semi-cristallins admettent des déformations bien plus importantes. Ceci s'explique par le fait que la phase amorphe à l'état caoutchoutique permet de supporter des déformations de grande amplitude. En dessous de $T_g$, la phase amorphe se déforme très peu et peut, selon les cas, être plus fragile que la phase cristalline.

## II.3. L'extrusion comme procédé de mise en œuvre

La technique de mise en œuvre de produits longs (de section droite constante), tels que les branchements en polyéthylène, repose sur le procédé d'extrusion. Le principe est de fondre et plastifier des granulés de polymère par l'intermédiaire d'une extrudeuse avant de mettre la matière en forme à l'aide d'une tête d'extrusion (ou filière de conformation). La Figure I-18 représente les différentes parties d'une filière d'extrusion.

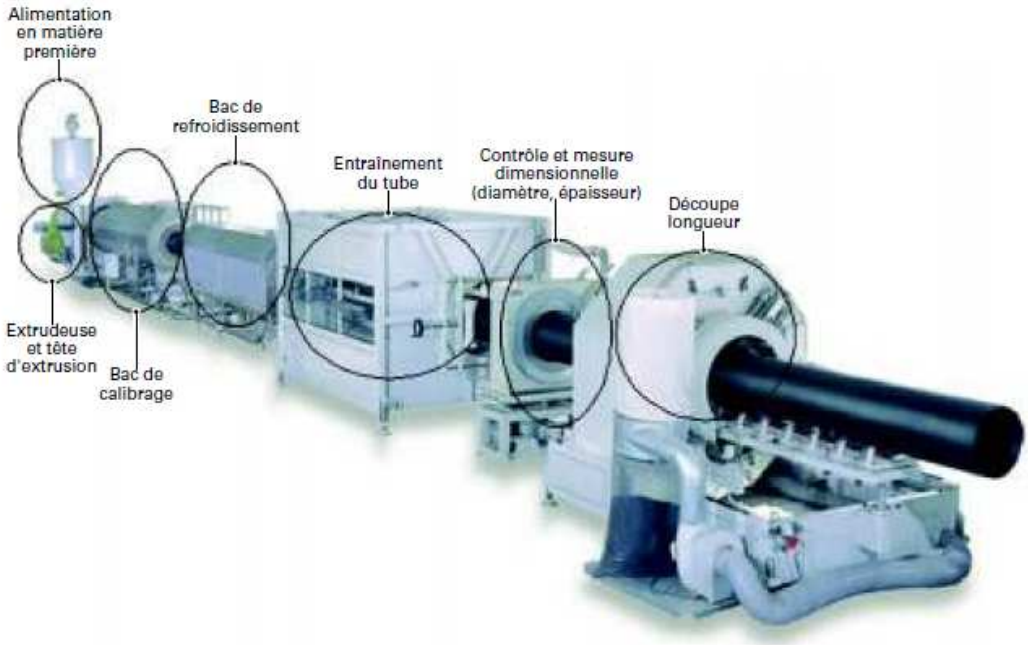



**Figure I-18 : Les différentes parties d'une ligne d'extrusion de tubes [TI3642]**

Dans le cas de polyoléfines, tel que le polyéthylène, l'extrudeuse est souvent monovis. C'est l'élément essentiel d'une ligne d'extrusion. Elle a pour fonction de convoyer, fondre, homogénéiser et mettre sous pression la matière pour la pousser dans la tête d'extrusion. Cette vis sans fin est en rotation à l'intérieur d'un fourreau régulé en température. Elle est subdivisée en tronçons de fonctionnalités différentes (cf. Figure I-19) [TI3642]:

- la zone d'alimentation qui sert à alimenter et compacter les granulés encore froids,
- la zone de plastification qui sert à plastifier (fondre) le polymère,



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- la zone de pompage qui sert à générer la pression nécessaire pour le passage de la matière dans l'outillage de conformation,
- la zone de mélange pour introduire d'autres composants de manière homogène dans la matière (colorants, principes chimiquement actifs, stabilisants ou encore noir de carbone).

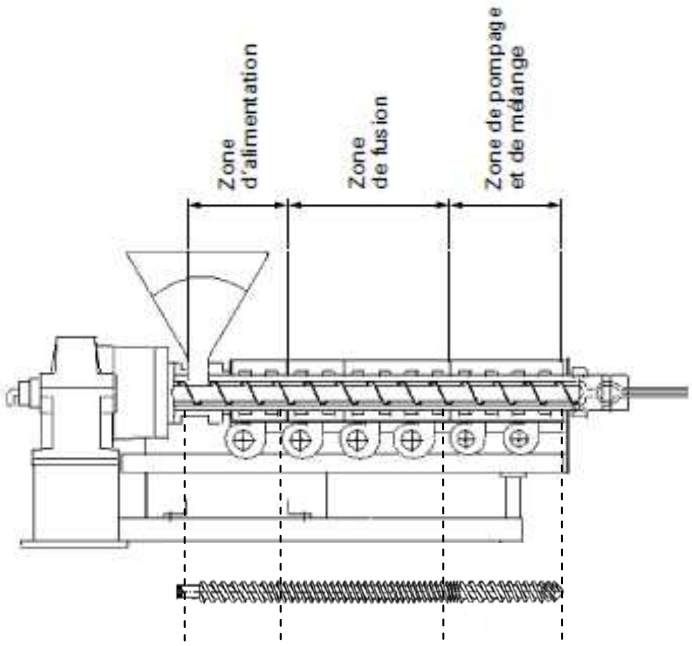



**Figure I-19 : Les différentes fonctions de l'extrudeuse, et l'impact sur la forme de la vis.**

Lors du passage du polymère dans la tête d'extrusion, celui-ci voit sa morphologie fortement orientée dans le sens de l'extrusion. Le branchement en polyéthylène sera donc un matériau anisotrope dont les propriétés mécaniques devraient varier suivant le sens de sollicitation. Cette anisotropie plastique induite devra être prise en considération pour la suite de l'étude.

*Conclusion partielle :*

Le polyéthylène haute densité a été obtenu dans les années 1950 grâce à un procédé dit "basse pression" qui permet d'obtenir des chaînes linéaires. Le taux de ramification est en effet très faible, ce qui lui permet de cristalliser relativement facilement. Son taux de cristallinité est relativement plus élevé que celui observé pour les autres polyéthylènes.
Le caractère semi-cristallin du polyéthylène lui confère une morphologie bien particulière, qui doit être analysée à plusieurs échelles : l'échelle de la structure cristallographique (maille orthorhombique), de la structure lamellaire et de la superstructure sphérolitique. Ce caractère semi-cristallin est également à l'origine des différentes transitions observées sur le polyéthylène, notamment la transition vitreuse qui permet de distinguer le domaine vitreux du domaine caoutchoutique.
Enfin, la mise en œuvre du polyéthylène sous forme de tube est assurée par le procédé d'extrusion. Il permet d'obtenir de façon continue un tube au fur et à mesure de l'ajout de la matière. Il confère toutefois au matériau une anisotropie plastique induite qui impactera ses propriétés mécaniques.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# III. CARACTERISATION D'UN TUBE NEUF

## III.1. Caractérisation physico-chimique

### III.1.1. Analyse enthalpique différentielle

La technique d'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) (ou Differential Scanning Calorimetry (DSC)) est couramment utilisée dans le cas de matériaux polymères semi-cristallins. Elle permet d'identifier les différentes transformations comme, par exemple, la fusion, la cristallisation ou encore la transition vitreuse.

Le principe est le suivant. L'échantillon à analyser est placé dans un creuset en aluminium dans un premier four, alors qu'un autre creuset est laissé vide dans le deuxième four, servant ainsi de référence. Les deux fours, supposés identiques, sont chauffés selon une rampe de température constante. Lorsqu'un phénomène de transition survient dans l'échantillon, celui-ci ne peut plus suivre la rampe de température et une différence de température est détectée entre les deux fours. L'appareil apporte alors la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir les 2 fours à la même température.
Les flux de chaleur des systèmes {creuset vide} et {creuset + échantillon} sont enregistrés. La différence entre ces deux signaux renseigne sur le flux de chaleur absorbé ou généré par l'échantillon lors de ses changements d'états (transition vitreuse, fusion…). On peut alors en déduire la capacité calorifique de l'échantillon.

Un polymère semi-cristallin est constitué de deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline, c'est pourquoi le pic enregistré au moment de la fusion n'est pas un pic étroit, mais un pic large s'étendant sur un domaine de plusieurs dizaines de degrés. La température de fusion correspond au sommet de ce pic. L'aire sous le pic (obtenue par intégration) correspond à l'énergie nécessaire pour la fusion, c'est l'enthalpie de fusion $\Delta H_f$. En divisant cette valeur par l'enthalpie de fusion du même matériau 100 % cristallin $\Delta H_f^0$, on obtient le taux de cristallinité $\chi_c$ de notre échantillon :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\,0}}$$

avec : - $\Delta H_f$ l'enthalpie de fusion de l'échantillon mesuré lors de l'essai (en J/g),
- $\Delta H_f^0$ l'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100 % cristallin (en J/g) estimé dans la littérature à 293 J/g [WUN80].

Pour s'assurer de la représentativité de la mesure, trois essais ont été réalisés. Des échantillons de 10 mg environ sont prélevés au cœur d'un tube neuf d'épaisseur 4,5 mm. Pour balayer une large plage de température et éventuellement détecter la température de transition vitreuse de notre matériau, nous avons commencé les essais à -150°C. Le thermographe obtenu est donné par la Figure I-20.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

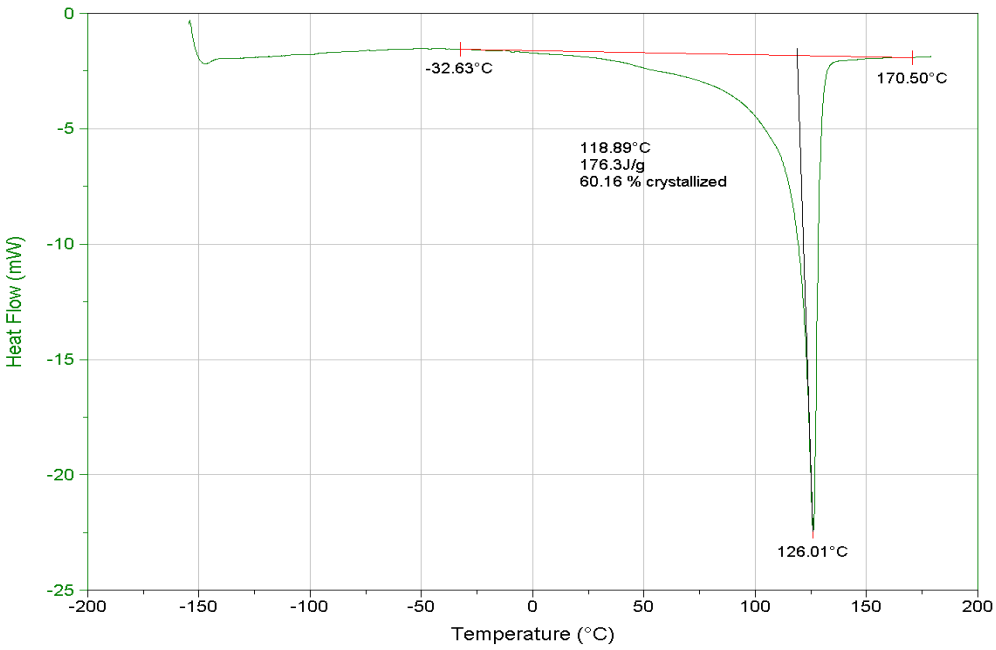



**Figure I-20 : Analyse enthalpique différentielle d'un tube neuf, réalisée par DSC**

Les trois essais réalisés montrent une bonne reproductibilité des mesures. La température de fusion est de l'ordre de 126 °C (conformément à la fiche technique du matériau fournie par le fabricant) et correspond à celle d'un polyéthylène haute densité. Le taux de cristallinité, quant à lui, est de 60 % environ.

La technique d'analyse calorimétrique DSC est un moyen de mettre en évidence la transition vitreuse du matériau. Celle-ci se caractérise par un point d'inflexion sur le thermographe, comme dans le cas du PET (cf. Figure I-21), signe d'une augmentation de la capacité calorifique du matériau au-delà de la $T_g$. Or nos résultats expérimentaux ne présentent pas de point d'inflexion. Il faudra donc utiliser une autre technique pour déterminer la température de transition vitreuse de notre matériau.

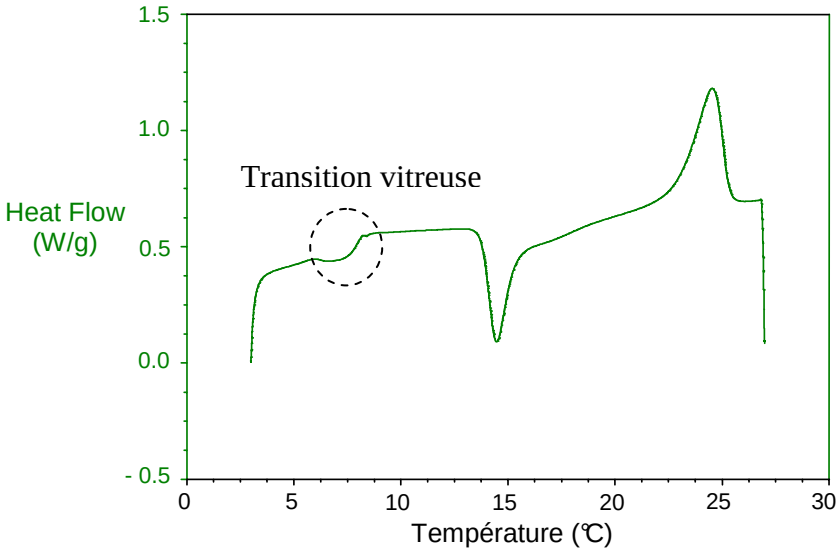



**Figure I-21 : Analyse par DSC du polyéthylène téréphtalate (PET)**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Nous proposons donc d'utiliser une méthode d'analyse plutôt "mécanique" qui permettra de mettre en évidence la perte de propriétés autour de la transition vitreuse de notre matériau, et donc de quantifier la température de transition vitreuse $T_g$ du PEHD.

### III.1.2. Spectroscopie mécanique

L'Analyse Mécanique Dynamique (AMD) (ou Dynamic Mechanical Analysis (DMA)) fait partie des techniques de spectroscopie mécanique, qui permettent de caractériser les propriétés viscoélastiques d'un matériau par la mesure de son module dynamique en fonction de la température ou de la fréquence. Cependant, cette méthode n'est valide que pour de petites déformations, c'est-à-dire en viscoélasticité linéaire.
Cette technique consiste à appliquer une déformation dynamique $\gamma$ (sinusoïdale) à un échantillon. La contrainte résultante $\tau$ est elle aussi sinusoïdale mais décalée d'un angle $\delta$ par rapport à la déformation :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \qquad \text{et} \qquad \tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

En écriture complexe, on a : $\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t}$ et $\tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}$

On peut définir le module de cisaillement complexe $G^*$, dit aussi module de Coulomb, par :

$$G^* = G' + i\,G'' = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta}$$

On peut identifier alors les expressions de G' et G" :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta \qquad \text{et} \qquad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin\delta$$

Le module G' est appelé module de conservation, il traduit le caractère élastique du matériau, alors que le module G" appelé module de perte, représente la composante visqueuse du matériau. La viscosité traduit sa capacité à dissiper l'énergie mécanique, irréversiblement perdue sous forme de chaleur. Le facteur d'amortissement ou le facteur de perte, tan $\delta$, est donné par le rapport G"/G'. Il caractérise les frottements intérieurs et représente la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur dans un échantillon par rapport à l'énergie élastique mise en jeu au cours du cycle. L'angle de déphasage $\delta$ est relié à la capacité d'amortissement du matériau.
Les variations du module complexe de Coulomb $G^*$ et de tan $\delta$, en fonction de la température ou de la fréquence, correspondent aux différentes relaxations pouvant se produire dans les matériaux (transition vitreuse par exemple). Dans le cas des polymères, elles sont associées aux divers degrés de liberté des chaînes moléculaires (cf. II.2.2).

La technique est utilisée ici dans le but de déterminer la température de transition vitreuse de notre matériau, qui n'a pas pu être identifiée par DSC.

L'appareil utilisé est un pendule de torsion inversé fonctionnant sous oscillations forcées hors résonance et capable de travailler à de très basses fréquences ($10^{-5}$ à 4 Hz). La plage de température balayée peut varier de -180 à 450°C. Le pendule est constitué d'une partie électronique qui assure le pilotage de l'essai et le traitement des données, et d'une partie mécanique. L'échantillon est fixé à un mors inférieur fixe et à un mors supérieur relié à une tige rigide sur laquelle est appliqué un couple de torsion. Celui-ci est créé par l'interaction entre l'aimant et les bobines de Helmholtz parcourues par un courant sinusoïdal. La mesure de



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

l'angle déformation de l'échantillon est réalisée par une méthode optique (méthode de Poggendorf) : un pinceau lumineux est réfléchi par un miroir rendu solidaire du mors mobile et une cellule photovoltaïque différentielle fournit une tension proportionnelle à la déviation du rayon lumineux. L'échantillon est placé dans un four cylindrique thermo-régulé, lui-même contenu dans une enceinte étanche qui est immergée dans un bac cryogénique.

Les échantillons testés sont de forme parallélépipédique, dont les dimensions sont les suivantes :

- épaisseur : e = 1 mm,
- largeur : l = 10 mm,
- longueur : L = 50 mm.

La plage de température étudiée se situe entre -170°C et 50°C, avec une vitesse de chauffage de 1°C/min. Un angle dynamique de $4.10^{-3}$ rad, avec une fréquence de 1 Hz, est appliqué.

Le module de Coulomb $G^*$ est le rapport entre le couple de torsion $\Gamma^*$ et la déformation angulaire $\Theta^*$ corrigée par un facteur de forme f :

$$G^* = \frac{\Gamma^*}{f\,\Theta^*}$$

L'expression du facteur de forme est connue pour un échantillon parallélépipédique :

$$f = \frac{\beta\, e^3\, l}{L}$$

où $\beta$ est une fonction de e/l.
Connaissant G*, on peut avoir accès aisément aux modules G' et G", et donc au facteur de perte tan $\delta$.

Les résultats obtenus pour le tube neuf sont présentés à la Figure I-22.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

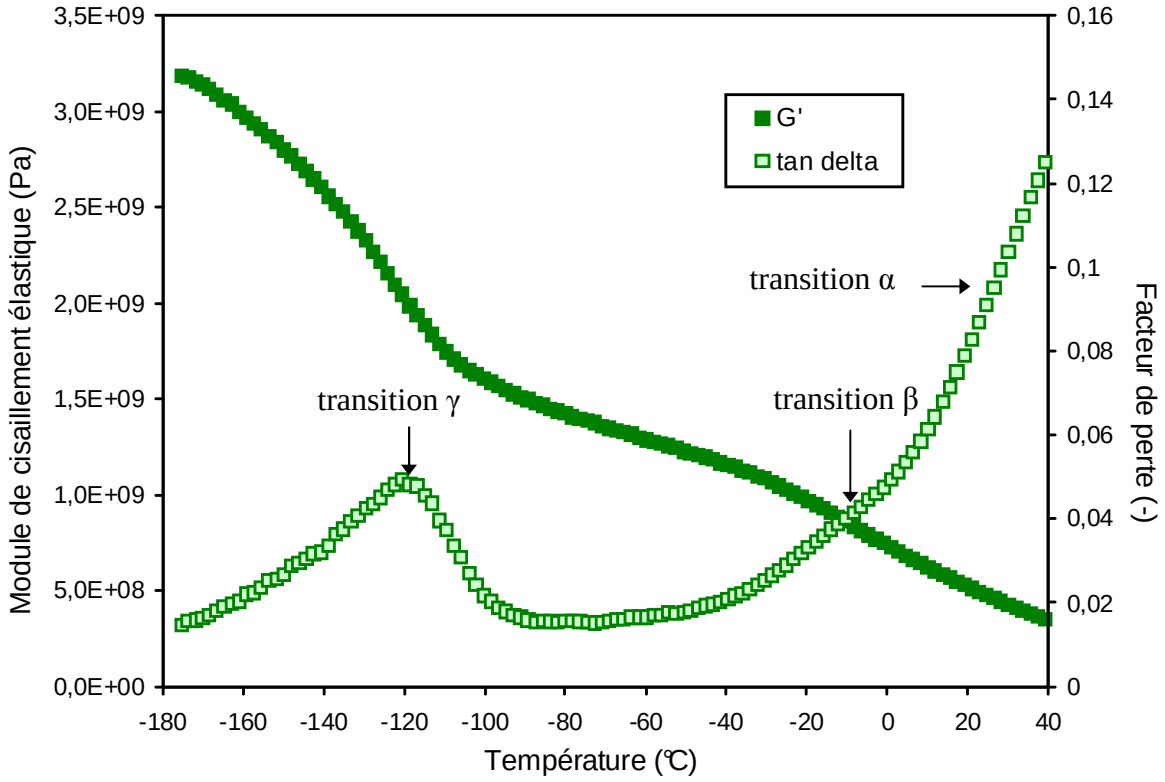



**Figure I-22 : Evolution de E' et tan delta en fonction de la température pour un tube neuf**

L'évolution de tan δ en fonction de la température fait clairement apparaître les trois transitions du polyéthylène (cf. I.2.3.). Malheureusement, l'essai n'a pas été mené jusqu'à une température assez élevée pour clairement identifier la transition α. La transition β apparait aux environs de -10°C, alors que la transition γ, qui correspond à la température de transition vitreuse du PE, se produit à -120°C.

## III.2. Caractérisation microstructurale

La compréhension des mécanismes de déformation, d'endommagement et de rupture d'un tube de PEHD neuf passe tout d'abord par une caractérisation fine de sa microstructure. Différentes techniques sont utilisées ici pour déterminer, par exemple, la présence ou non de porosités induites par le procédé de mise en œuvre, et observer la structure sphérolitique du polyéthylène.

### III.2.1. Détermination de la porosité initiale

#### *III.2.1.1 Cryofractographie*

Nous avons cherché dans un premier temps à savoir si le tube neuf présente des porosités à l'état initial. Celles-ci, si elles existent, pourraient être à l'origine de l'endommagement du polyéthylène. Pour cela, il convient de ne pas déformer le matériau avant observation, afin de ne pas l'endommager : c'est le principe de la cryofractographie.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

L'opération consiste à figer la microstructure de l'échantillon en le plongeant dans de l'azote liquide pendant plusieurs heures, avant de le fracturer manuellement. Notons qu'une fissure a été préalablement introduite à l'aide d'une lame de cutter, pour faciliter l'amorçage de la rupture. L'échantillon étant en-dessous de sa température de transition vitreuse, on peut considérer que les déformations plastiques seront minimes et donc que la microstructure obtenue sera représentative de la microstructure initiale. Les faciès de rupture ont ensuite été observés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB).

#### *III.2.1.2 Principe du Microscope Electronique à Balayage*

Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à observer avec une certaine tension d'accélération, variant de 1 à 15 kV dans le cas du PE. Un détecteur analyse ensuite le faisceau d'électrons secondaires émis par l'échantillon, de manière à obtenir des informations sur le relief de l'échantillon. Notons que, dans le cas où on voudrait obtenir des informations sur le contraste chimique des phases d'un échantillon (métallique par exemple), il conviendrait d'utiliser un détecteur d'électrons rétrodiffusés. On perd alors la notion de relief.

Les matériaux polymères, faiblement conducteurs, doivent au préalable être métallisés de manière à rendre la surface conductrice pour pouvoir évacuer la charge d'électrons accumulés. La métallisation se fait par un dépôt d'or-palladium d'environ 3 à 4 nm d'épaisseur grâce à un métalliseur rotatif. De plus, on réalise un dépôt de laque d'argent reliant un coin de la surface à observer au porte-échantillon dont le but est double : éviter tout dégazage de l'échantillon et améliorer encore la conductivité.

Le microscope Zeiss Gemini 982, disponible au Centre des Matériaux, a été utilisé pour réaliser ces observations. Le choix de la tension d'accélération et de la distance de travail se fait en fonction de chaque échantillon à analyser.

#### *III.2.1.3 Résultats*

Les observations MEB des faciès de rupture indiquent une rupture de type "fragile" (cf. Figure I-23). En effet, le faciès de rupture ne semble pas perturbé ou déformé, contrairement à une rupture de type "ductile" dont le faciès montrerait la présence de cupules (cette notion sera abordée plus en détails au Chapitre III).
La Figure I-23 a) montre un faciès de rupture chaotique dont les bords sont vifs, non déformés. A une échelle inférieure (cf. Figure I-23 b-c-d), on constate la présence de particules intrusives. Ces particules apparaissent en blanc sur les images MEB. Dans sa thèse, H. Ben Hadj Hamouda [BEN00] a montré, par spectrométrie de rayons X à Dispersion d'Energie (EDS), que ces particules seraient de deux natures :

- des résidus catalytiques sous forme de cristaux,
- des particules de chaux sous forme de poudre.

Etant donné leur dimension (diamètre moyen de l'ordre de 50 à 200 nm), on peut également supposer que ces particules soient du noir de carbone introduites pendant la mise en œuvre. Ces hypothèses restent encore à confirmer.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

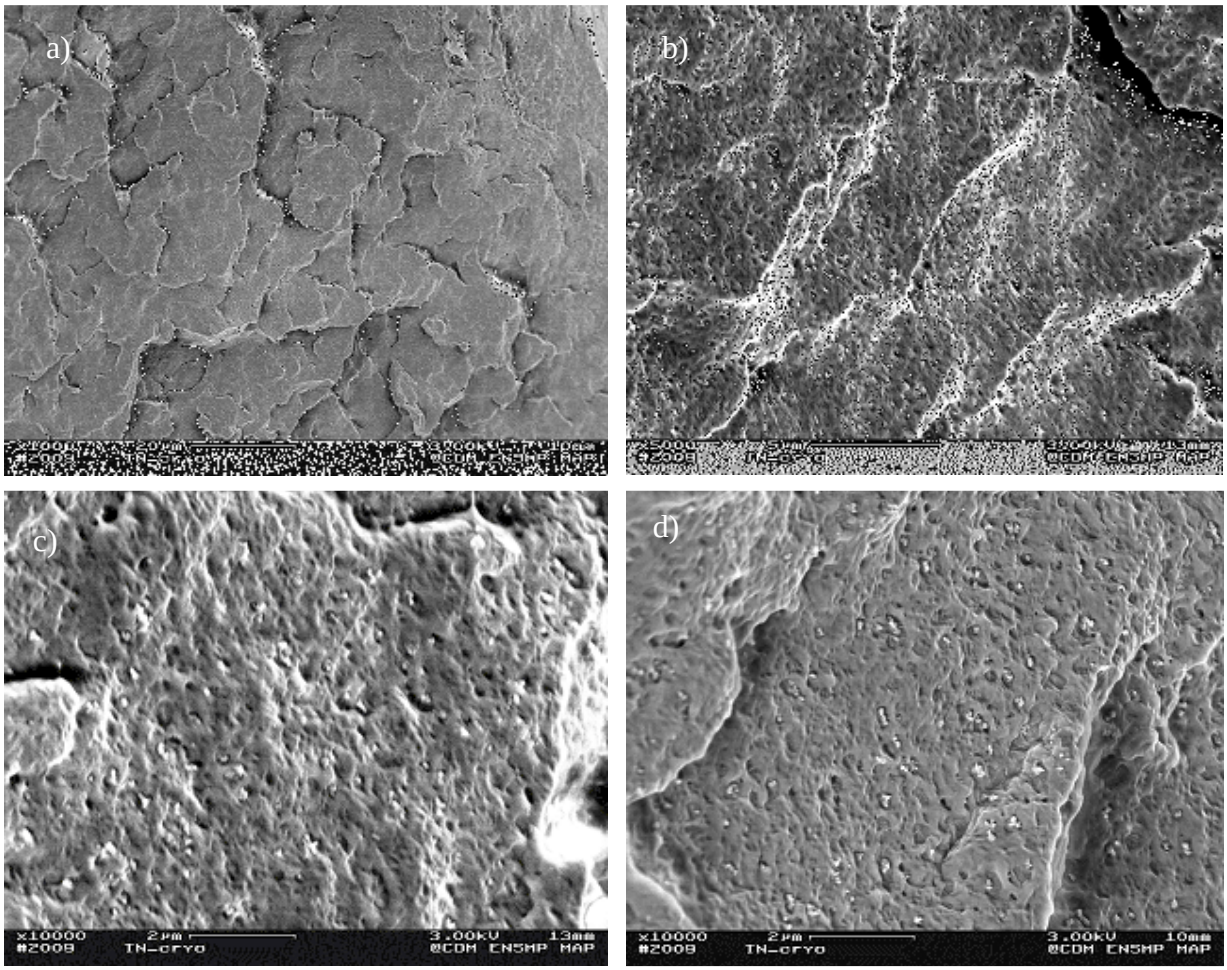



**Figure I-23 : Observations MEB des faciès de rupture d'un tube de PEHD neuf, obtenus par cryofractographie**

On note également, d'après les Figure I-23 b-c-d), la présence d'une seule population de cavités de petite dimension. Leur diamètre moyen est estimé à environ 0,1 à 0,2 µm. On constate, par ailleurs, qu'au centre de la plupart des cavités, il y a la présence d'une particule blanchâtre. Puisque qu'il n'y a pas eu de déformation ni d'endommagement lors de la rupture (rupture fragile), on peut donc supposer que ces cavités soient le résultat d'une mauvaise cohésion de la matière avec les particules.

Le même type de faciès a été observé dans la thèse de Frédéric Addiego [ADD06].

### III.2.2. Observation de la structure sphérolitique

Pour révéler la structure sphérolitique de notre matériau, il convient d'abord de préparer délicatement les échantillons. Ceux-ci sont prélevés à mi-épaisseur d'un tube neuf, et découpés au cryomicrotome, afin de garantir une surface parfaitement lisse. Le principe du cryomicrotome est le suivant : l'échantillon est coincé entre deux mors fixes, et refroidi à une température inférieure à sa température de transition vitreuse. Un couteau mobile, parfaitement aiguisé, dont la température est légèrement supérieure à celle de l'échantillon, vient alors découper des lamelles à la surface de l'échantillon. L'épaisseur de ces lamelles est ajustable et peut varier entre 0,5 et 30 µm. L'angle d'attaque ainsi que la vitesse de passage du couteau sont deux paramètres qui conditionnent la qualité de la découpe.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Le cryomicrotome est utilisé ici juste garantir une bonne qualité de la surface de l'échantillon. Les lamelles ne sont pas récupérées.

### *III.2.2.1 Recette de l'attaque chimique*

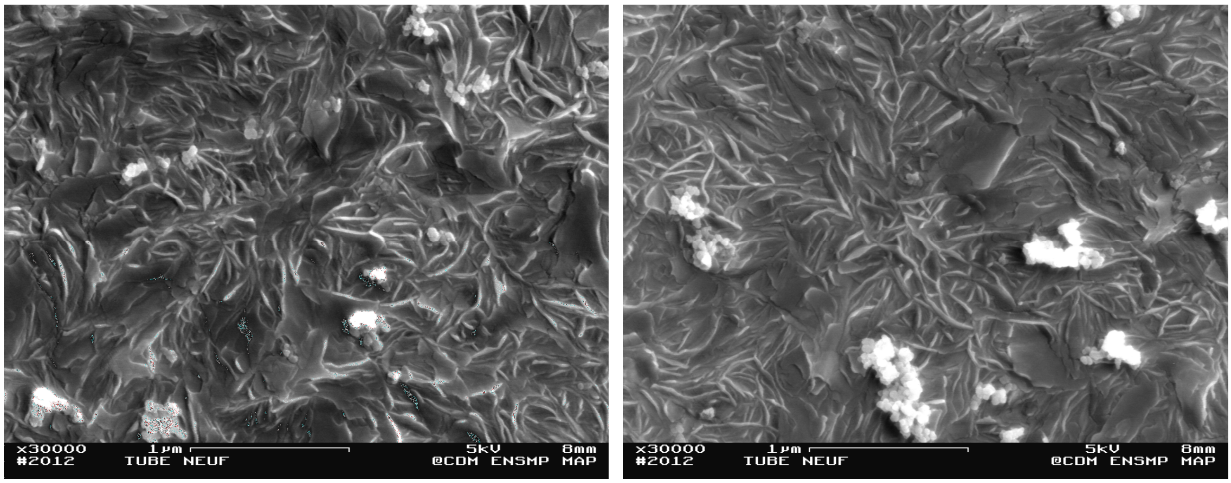
Une fois l'échantillon préparé, il convient de réaliser une attaque chimique pour faire disparaître la phase amorphe et ainsi révéler la microstructure sphérolitique. Nous avons repris, sans modification majeure, une attaque permanganique utilisée par H. Ben Hadj Hamouda dans la thèse [BEN00] pour révéler la structure du polyéthylène haute densité, et qui avait donné des résultats concluants.

Cette attaque chimique comprend deux étapes de décapage permanganique et plusieurs étapes de rinçage, pour s'assurer que l'attaque ne continuera pas. Le détail des différentes étapes est donné en Annexe 1.
Le temps d'attaque doit être impérativement respecté. En effet, c'est lui qui conditionne la qualité de la microstructure révélée. Il s'agit d'obtenir le meilleur compromis entre une attaque de la phase amorphe suffisamment importante pour révéler la phase cristalline et une attaque de la phase cristalline relativement limitée [REG09].

Une fois les échantillons attaqués, ils sont séchés à l'air comprimé et métallisés pour être observés au MEB.

### *III.2.2.2 Résultats*

Les observations microscopiques sont présentées à la Figure I-24. On aperçoit la structure lamellaire du polyéthylène. L'épaisseur des lamelles est de quelques dizièmes de microns. Cependant, les sphérolites sont enchevêtrés les uns dans les autres, et il est difficile d'en isoler un pour en évaluer un diamètre moyen. On estime néanmoins leur diamètre à environ 2 µm.






pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

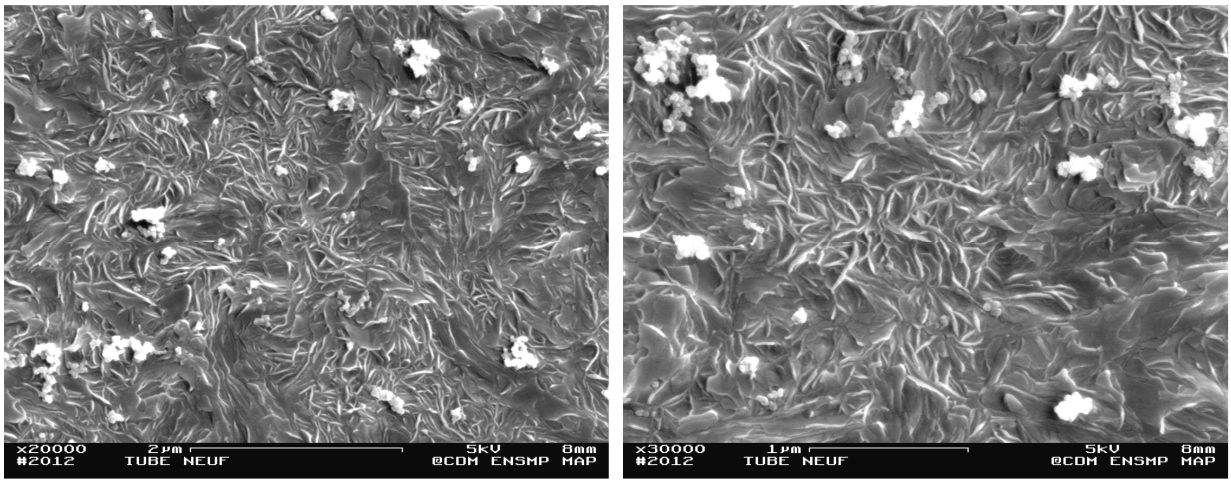



**Figure I-24 : Observations au MEB de la microstructure sphérolitique d'un tube neuf en PEHD**

On constate toujours la présence de particules, qui apparaissent blanchâtres sur les clichés MEB (cf. Figure I-24). Ces nouvelles observations viennent confirmer leur diamètre moyen de 0,1 à 0,2 µm.

Toutes les techniques de caractérisation présentées dans cette partie ont été réalisée sur des échantillons prélevés à mi-épaisseur d'un tube neuf. Aucune observation ou mesure n'a été effectuée en surface de l'échantillon pour détecter la présence d'un éventuel effet cœur-peau et donc une anisotropie du matériau. H. Ben Hadj a montré dans sa thèse [BEN00] que le taux de cristallinité dans un tube de polyéthylène haute densité est plus ou moins constant dans l'épaisseur. Néanmoins, une chute de sa valeur est détectée à proximité de la paroi externe du tube. A partir des résultats de DSC, il a pu remonter à la distribution de l'épaisseur des lamelles en chaque point de l'épaisseur du tube, et donc à la taille des lamelles majoritaires en fonction de la distance à la paroi interne. Malgré une forte dispersion des résultats, il observe une légère tendance : les lamelles cristallines seraient plus fines à proximité des parois externe et interne.

## IV. CONCLUSION

L'objectif d'abaisser la concentration maximale en plomb dans l'eau du robinet d'ici à 2013, a obligé les distributeurs d'eau potable en France à remplacer les canalisations les plus critiques, notamment les branchements ou joints de tuyaux en plomb ou contenant l'élément plomb. Pour des raisons de confort, les exploitants ont privilégié les matériaux polymères qui continueront sans doute à se développer dans les années à venir. Le polyéthylène haute densité PEHD utilisé depuis les années 1990, prend une place non négligeable dans les branchements reliant les compteurs des abonnés au réseau de distribution.

Le polyéthylène haute densité PEHD est un matériau largement utilisé dans le transport de gaz et d'eau. Le mode de mise en œuvre utilisé pour ce type d'application est l'extrusion. C'est un procédé continu qui permet de former le tube au fur et à mesure que la matière est introduite. Le caractère semi-cristallin du polyéthylène fait qu'il est important de le considérer à différentes échelles :

- la structure cristallographique de la phase cristalline à l'échelle de l'Angström,



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- la structure lamellaire des cristallites à l'échelle nanométrique,
- et enfin la superstructure des lamelles en sphérolite à l'échelle microscopique.

Seule la structure sphérolitique a pu être déterminée expérimentalement après une attaque chimique adaptée au matériau. Les moyens expérimentaux à disposition n'ont pas permis de descendre aux échelles inférieures.
Ses caractéristiques physiques telles que la température de fusion, le taux de cristallinité ou encore la température de transition vitreuse ont été déterminés selon différentes techniques. Il est important de mentionner ici que la température de transition vitreuse du PE est relativement basse, de l'ordre de -120°C, et donc que dans les conditions normales d'utilisation des branchements, la phase amorphe du polyéthylène sera constamment dans son domaine caoutchoutique. Un faciès de rupture de type "fragile" ne pourra donc jamais être observé sur un branchement en PE rompu en service.

Pour revenir à l'application du PE comme moyen de distribution d'eau potable, l'assurance d'une bonne qualité microbiologique de l'eau distribuée passe par l'ajout de désinfectants. Seulement deux désinfectants sont autorisés en France, le dioxyde de chlore et le chlore. Chacun présentent des avantages et des inconvénients. Le choix de l'un ou l'autre des désinfectants dépend essentiellement du site à désinfecter.

Cependant, des ruptures prématurées ont été constatées depuis une dizaine d'années. Ce phénomène s'est accéléré lors de la canicule de l'été 2003. La température semble donc être un facteur aggravant. Après l'analyse microscopique des branchements rompus en service, il ne fait aucun doute que ces casses sont dues à l'impact des désinfectants sur les branchements en polyéthylène. Dans le cadre de la gestion patrimoniale des réseaux, il est nécessaire de pouvoir anticiper ces ruptures. Pour cela, une estimation réaliste de la durée de vie des branchements en PEHD au contact du dioxyde de chlore est indispensable. C'est ce que nous tenterons de réaliser après avoir déterminé précisément le rôle des désinfectants dans la dégradation du polyéthylène (cf. Chapitre II), et l'impact de cette dégradation sur les propriétés mécaniques du PE et sur les modes d'endommagement et de rupture (cf. Chapitres III et IV). Le Chapitre V présentera les méthodes retenues pour prédire cette durée de vie.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# Chapitre II - Vieillissement du polyéthylène au contact de désinfectants présents en eau potable

*L'analyse des branchements vieillis en service (cf. chapitre I - I.3) démontre clairement que les désinfectants contribuent à diminuer de façon significative la durée de vie des branchements. Dans ce chapitre, nous chercherons donc à comprendre et à retranscrire, aussi fidèlement que possible, les mécanismes réels se produisant lors de la dégradation du branchement au contact des désinfectants, et plus particulièrement au contact du chlore. Nous chercherons également à déterminer précisément la cinétique de dégradation, dans l'unique but de développer un modèle numérique qui permettra de simuler la dégradation d'un branchement dans des conditions réelles d'utilisation. L'objectif est alors de pouvoir prédire l'évolution intrinsèque du polyéthylène constituant le branchement. Etant donné que ses propriétés mécaniques dépendent directement de son état physique, il est important de simuler correctement la dégradation du branchement au contact des désinfectants.*

Sommaire :

**I. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET DEMARCHE ENVISAGEE ..... 51**

**II. L'OXYDATION DU POLYETHYLENE : ETAT DE L'ART ..... 53**

II.1. Mécanisme de thermo-oxydation du PE pur ..... 54
*II.1.1. Mécanismes réactionnels ..... 54*
*II.1.2. Modélisation du mécanisme d'oxydation ..... 57*

II.2. Prise en compte des stabilisants ..... 65
*II.2.1. Généralités sur le phénomène de stabilisation ..... 65*
*II.2.2. Cas des branchements en PEHD ..... 70*

II.3. Influence des désinfectants ..... 73
*II.3.1. Cas du dioxyde de chlore ..... 73*
*II.3.2. Cas du chlore ..... 76*

**III. MISE EN EVIDENCE DE L'OXYDATION AU CONTACT DU CHLORE ..... 78**

III.1. Matériaux et techniques ..... 78



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*III.1.1. Matériaux étudiés et choix des géométries* ..... *78*
*III.1.2. Conditions d'exposition* ..... *79*
*III.1.3. Techniques de caractérisation mises en œuvre* ..... *81*

III.2. Résultats expérimentaux ..... 83
*III.2.1. Transformations à l'échelle moléculaire* ..... *83*
*III.2.2. Transformations à l'échelle macromoléculaire* ..... *86*
*III.2.3. Lien entre les transformations moléculaires et macromoléculaires* ..... *89*

III.3. Discussions et modélisation de l'oxydation ..... 90
*III.3.1. Retour sur l'état de l'art* ..... *90*
*III.3.2. Modèle cinétique proposé* ..... *91*
*III.3.3. Accord modèle / expérience* ..... *93*
*III.3.4. Prédiction du temps à la fragilisation* ..... *94*

**IV. PRISE EN COMPTE DES PHENOMENES DE TRANSPORT ..... 97**

IV.1. Matériaux et conditions d'exposition ..... 98

IV.2. Techniques utilisées ..... 98
*IV.2.1. Cartographie infrarouge* ..... *98*
*IV.2.2. Microsonde de Castaing* ..... *99*

IV.3. Caractérisation du profil d'oxydation ..... 100
*IV.3.1. Détermination de l'épaisseur de la couche oxydée* ..... *100*
*IV.3.2. Pénétration de l'élément chlore dans l'échantillon* ..... *105*

IV.4. Prise en compte de la diffusion dans le modèle cinétique ..... 106
*IV.4.1. Introduction d'un terme diffusionnel dans le modèle cinétique* ..... *106*
*IV.4.2. Critère retenu* ..... *108*
*IV.4.3. Ajustement des coefficients de diffusion* ..... *109*

**V. CONCLUSION ..... 111**

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# I. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET DEMARCHE ENVISAGEE

Afin d'éviter tout empirisme dans la prédiction de la durée de vie du polyéthylène, la modélisation mise en place doit pouvoir tenir compte des modifications lentes et irréversibles de la structure du branchement. On caractérisera "l'état physique" du PE, qui constitue le branchement, à trois échelles distinctes (cf. Figure II-1), sachant que l'échelle où se produisent les modifications chimiques va gouverner les modifications aux échelles supérieures :

- L'échelle moléculaire : apparition de groupements liés au vieillissement chimique
- L'échelle macromoléculaire : coupures de chaîne affectant les chaînes macromoléculaires constituant le PE.
- L'échelle macroscopique : apparition d'une couche superficielle de PE dégradé amorçant des fissures. Dans notre cas, cette couche superficielle se situe au niveau de la paroi interne du branchement.

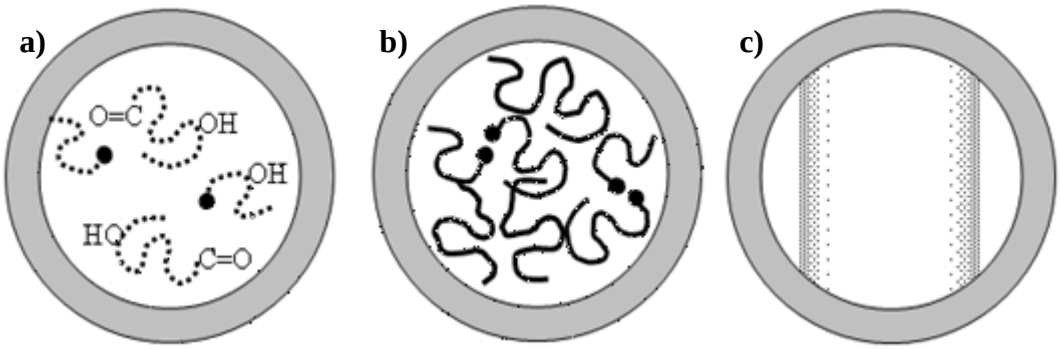



**Figure II-1 : Les différentes échelles de modifications au cours du vieillissement du polyéthylène : a) moléculaire, b) macromoléculaire, c) macroscopique**

Sachant que le mécanisme de dégradation du polymère est d'origine chimique, la modélisation du vieillissement des branchements sera établie selon les étapes suivantes :

1. Une première étape consiste à décrire les réactions chimiques prépondérantes (oxydation, actions du désinfectant) qui se produisent au sein du matériau (polyéthylène stabilisé ou non). Ceci constituera le schéma mécanistique de dégradation.
2. La cinétique du schéma mécanistique ainsi établi sera déterminée au cours de la deuxième étape pour prédire l'évolution des modifications chimiques au cours du temps d'exposition, en fonction des conditions d'exposition (principalement température, nature et concentration du désinfectant). On se place ici à une échelle locale sachant que nous pourrons l'étendre à l'épaisseur d'un tube moyennant la prise en compte de paramètres complémentaires (processus de transport).
3. Une fois la cinétique de dégradation établie, on en déduira l'évolution des paramètres physiques (dans le temps et dans l'épaisseur). En effet, les modifications chimiques prédites par le schéma mécanistique, ont pour conséquences un processus de coupure de chaîne et/ou de réticulation du polymère, ce qui joue directement sur l'état physique du polyéthylène.

4. Par l'utilisation des équations de Saito reliant les masses molaires en nombre et en poids au nombre de coupures de chaine et de réticulations [SAI58], nous aurons une description complète de l'évolution du paramètre « clé » gouvernant la résistance à la rupture : la masse molaire du polymère, en particulier la masse molaire moyenne en poids ($M_W$).

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = s - ret \qquad \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{s}{2} - 2\,ret$$

Où :

- s représente les coupures de chaînes, et ret les réticulations du polymère,
- $M_w$ et $M_n$ étant les masses molaires moyennes en poids et en nombre du polymère à l'instant t,
- $M_{w0}$ et $M_{n0}$ étant les masses molaires en poids et en nombre du polymère à l'instant initial (t = 0)

Enfin, pour traiter chacune de ces étapes, nous avons choisi par la suite de présenter la modélisation avec une complexité croissante (cf. Figure II-2):

- La première partie concerne le modèle appliqué au polyéthylène pur (sans stabilisant et sans noir de carbone) dans le cas où la dégradation a pour origine uniquement l'oxydation (sans eau ni désinfectant). Ce cas correspond au "noyau" du modèle et nous le considérerons comme définitivement acquis.
- La deuxième partie inclut la prise en compte de la stabilisation (correspondant à la formulation réelle du polymère) dans le cas où la dégradation a pour origine uniquement l'oxydation. Bien que d'énormes progrès aient été faits ces dernières années sur le sujet, cette étape reste encore une question d'actualité.
- La troisième partie a pour but d'intégrer, dans la modélisation précédente, la présence d'eau et de désinfectant (chlore et/ou dioxyde de chlore). Sachant que sur ce sujet la littérature reste encore peu fournie, les différents mécanismes et leurs interactions seront discutés.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

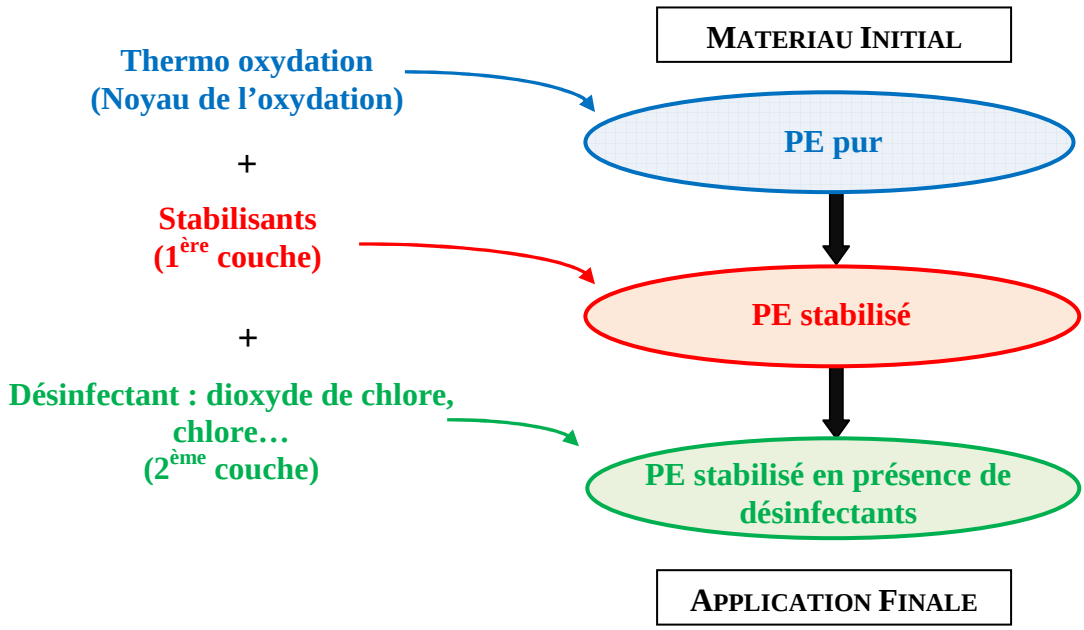



**Figure II-2 : Schéma de la méthodologie proposée pour modéliser le comportement des branchements en PEHD en présence de désinfectants**

Ce chapitre sera structuré de la manière suivante. Nous réaliserons dans un premier temps une revue de la littérature existante pour établir le mécanisme réactionnel de la l'oxydation du PE pur, puis stabilisé, puis en contact avec des désinfectants. Nous verrons que le cas du dioxyde de chlore a récemment été traité dans la littérature, alors qu'aucun mécanisme réactionnel n'a encore été proposé pour le chlore. C'est pourquoi, nous tenterons, dans la deuxième partie, d'élucider le mécanisme réactionnel du chlore et de quantifier sa cinétique, en analysant selon différentes techniques des échantillons vieillis de façon accélérée. A ce stade, un modèle cinétique est proposé pour simuler le vieillissement d'échantillons minces. Le cas des échantillons épais est traité dans la dernière partie. L'aspect diffusionnel de l'oxydation a été mis en évidence selon deux techniques originales, et intégré ensuite au modèle cinétique.

## II. L'OXYDATION DU POLYETHYLENE : ETAT DE L'ART

La thermo-oxydation est un phénomène de dégradation naturel que subissent la plupart des matériaux polymères. Ce processus est initié à partir de la présence d'oxygène dans l'air ou dans l'eau et peut être accéléré en augmentant la température. Le schéma réactionnel correspondant est à l'origine des autres types de dégradation existants : la radio-oxydation, la photo-oxydation, ou encore l'oxydation au contact d'une espèce oxydante (cas des désinfectants par exemple). En effet, les réactions spécifiques à chaque type d'oxydation sont ajoutées au "noyau" établi dans le cas de la thermo-oxydation.

Cette partie est organisée selon la Figure II-2 : le noyau de thermo-oxydation du PE pur est considéré et modélisé, avant de prendre en compte la présence des stabilisants et des désinfectants chlorés.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## II.1. Mécanisme de thermo-oxydation du PE pur

Avant de proposer une modélisation du phénomène d'oxydation, il convient d'établir d'abord le mécanisme réactionnel correspondant, dans le cas du polyéthylène pur, sans stabilisant.

### II.1.1. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme d'oxydation du PE pur est issu d'un mécanisme d'oxydation général, applicable à l'ensemble des polymères hydrocarbonés. Nous ajouterons donc à ce dernier, les réactions d'amorçage et de terminaison spécifiques au polyéthylène haute densité déjà établies dans la littérature.

#### *II.1.1.1 Généralités sur l'oxydation des polymères hydrocarbonés*

Malgré l'utilisation abondante des polymères dans de nombreuses applications industrielles (peintures, câbles d'isolation de centrales nucléaires, pièces dans le domaine aéronautique, etc...), il faudra attendre les années 1940 pour que soit établi par Bolland et Gee en 1946 [BOL46a, BOL46b], le schéma "standard" d'auto-oxydation encore utilisé de nos jours. Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne qui, dans le cas le plus simple, compte six étapes élémentaires :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (I) | *Amorçage* | Polymère (PH)→ | | $P^{\bullet}$ |
| (II) | *Propagation* | $P^{\bullet} + O_2$ | → | $PO_2^{\bullet}$ |
| (III) | *Propagation* | $PO_2^{\bullet} + PH$ | → | $POOH + P^{\bullet}$ |
| (IV) | *Terminaison* | $P^{\bullet} + P^{\bullet}$ | → | produits inactifs |
| (V) | *Terminaison* | $P^{\bullet} + PO_2^{\bullet}$ | → | produits inactifs |
| (VI) | *Terminaison* | $PO_2^{\bullet} + PO_2^{\bullet}$ | → | produits inactifs + $O_2$ |

Ce schéma s'applique à l'ensemble des polymères hydrocarbonés saturés non stabilisés, dont fait partie le polyéthylène. Il regroupe les réactions élémentaires subies par tout substrat PH (par la suite, PH représentera le site correspondant au polyéthylène) sous les effets combinés de la température T et de l'oxygène $O_2$.

L'amorçage

Beaucoup de modèles présents dans la littérature [BOL46a, BOL46b] considèrent la création de radicaux $P^{\bullet}$ comme une seule étape, par décomposition directe du substrat PH :

PH → radicaux

Cependant, une équipe de recherche américaine [TOB50] a mis en évidence un autre mode d'amorçage de l'oxydation : par décomposition des hydroperoxydes POOH, qui sera détaillée dans le paragraphe II.1.1.2.1.

La propagation

Il existe un large consensus sur le caractère radicalaire en chaîne des réactions de propagation. Celles-ci se propagent par arrachement d'atomes d'hydrogène. La réaction (II) du schéma proposé est très rapide, alors que la réaction (III) est nettement plus lente : sa vitesse dépend de l'énergie de dissociation de la liaison C-H.

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que le phénomène d'oxydation produit son propre amorceur : les hydroperoxydes POOH. Nous y reviendrons plus en détail au paragraphe II.1.2.2.

La terminaison

En l'absence de stabilisants, les réactions de terminaison résultent de combinaisons bimoléculaires de radicaux. Ces recombinaisons créent des espèces stables, insensibles à l'oxydation.
La réaction (VI) est nettement plus compliquée dans le cas du polyéthylène. C'est ce que nous allons détailler dans le paragraphe II.1.1.2.2.

### *II.1.1.2 Cas du polyéthylène haute densité*

Le polyéthylène faisant partie de la famille des polymères hydrocarbonés, nous pouvons lui appliquer le mécanisme de thermo-oxydation précédemment exposé. Il présente néanmoins quelques particularités, notamment dans les étapes d'amorçage et de terminaison.

#### II.1.1.2.1 Amorçage par décomposition des hydroperoxydes

L'hypercomplexité du phénomène d'oxydation du polyéthylène réside en premier lieu dans les étapes d'amorçage. En vieillissement thermo-oxydant, deux modes d'amorçage sont possible :

- L'amorçage extrinsèque, dû à des impuretés ou des irrégularités de la structure. La présence d'impuretés est essentiellement liée au mode de synthèse du polymère (résidus catalytiques, complexe polymère-oxygène par exemple),
- L'amorçage intrinsèque, lié à la décomposition des liaisons du polymère. Le Tableau II-1 compare les trois types de liaison susceptibles de se rompre dans le cas du polyéthylène.

| Type de liaison | Energie de liaison |
|---|---|
| − C − C − | 390 kJ.mol$^{-1}$ |
| − C − H − | 350 kJ.mol$^{-1}$ |
| − O − O − | 150 kJ.mol$^{-1}$ |

**Tableau II-1 : Valeurs des énergies de liaison par type de liaisons présentes dans le PEHD oxydé [CAL66]**

Les énergies associées à chaque type de liaison montrent que les hydroperoxydes POOH, formés par la dégradation partielle du polymère lors de sa mise en œuvre, sont beaucoup plus instables que le motif régulier du polymère (– $CH_2$ – $CH_2$ –).
A haute température (T > 350°C), tout type de liaison peut être considérée comme instable, mais dans la gamme de température d'utilisation des branchements en PEHD (T < 40°C), il est légitime de négliger la formation de radicaux par décomposition directe du substrat. On peut donc considérer que l'amorçage de radicaux est essentiellement dû à la décomposition des hydroperoxydes qui peut se faire de deux façons : uni ou bimoléculaire. Cette décomposition se résume alors de la façon suivante :

$$\delta\ POOH \rightarrow \alpha\ POO^{\bullet} + \beta\ P^{\bullet}$$

avec : $\delta = 1$, $\alpha = 2$ et $\beta = 0$ pour une décomposition unimoléculaire,
$\delta = 2$, $\alpha = 1$ et $\beta = 1$ pour une décomposition bimoléculaire.

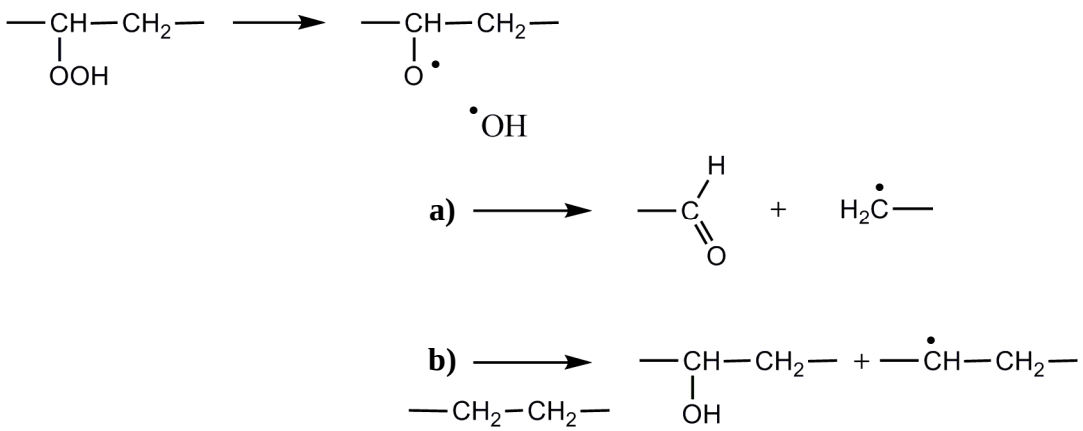


pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Détaillons maintenant chacun des deux modes d'amorçage.

Amorçage unimoléculaire

Le mécanisme de décomposition est le suivant :



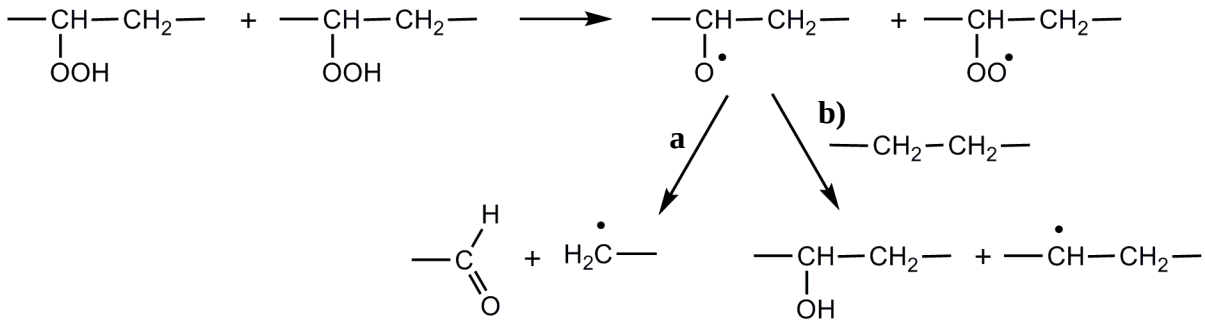
Il peut s'écrire formellement de la façon suivante :

| | | | |
|---|---|---|---|
| | POOH | → | $PO^{\bullet} + OH^{\bullet}$ |
| | $PH + {}^{\bullet}OH$ | → | $P^{\bullet} + H_2O$ |
| (voie a) | $(1-x)\ PO^{\bullet}$ | → | $(1-x)$ P-C=O $+ (1-x)\ P^{\bullet} + (1-x)$ s |
| (voie b) | $x\ PO^{\bullet} + x$ PH | → | x P-OH $+ x\ P^{\bullet}$ |
| ($I_u$) | POOH $+ (1+x)$ PH | → | $2\ P^{\bullet} + (1-x)$ P-C=O $+ (1-x)$ s $+ x$ P-OH $+ H_2O$ |

s représente les coupures de chaînes créées lors de l'amorçage (coupures β des radicaux alkoxyles), et PH le substrat polymère, en l'occurrence, ici, le PEHD. On remarque aussi la formation d'un carbonyle noté P-C=O.

Amorçage bimoléculaire

Un autre cas est également possible (réaction intermoléculaire) :





pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Il se résume ainsi :

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $POOH + POOH$ | $\rightarrow$ | $PO^{\bullet} + POO^{\bullet} + H_2O$ |
| (voie a) | $(1-x)\ PO^{\bullet}$ | $\rightarrow$ | $(1-x)$ P-C=O $+ (1-x)\ P^{\bullet} + (1-x)$ s |
| (voie b) | $x\ PO^{\bullet} + x$ PH | $\rightarrow$ | $x$ P-OH $+ x\ P^{\bullet}$ |
| ($I_b$) | $2$ POOH $+ x$ PH | $\rightarrow$ | $POO^{\bullet} + P^{\bullet} + (1-x)$ P-C=O $+ (1-x)$ s $+ x$ P-OH $+$ $H_2O$ |

Cette réaction peut également être intramoléculaire. Mais cette divergence entre les auteurs est effacée par le formalisme de la modélisation.

Dans les deux cas, on considère que l'apparition d'un carbonyle P-C=O est équivalente à celle d'une coupure de la chaîne principale "s". Cette équivalence permettra de transposer l'évolution de la structure chimique en évolution des propriétés mécaniques, par l'intermédiaire de la masse moléculaire moyenne du polymère, selon les équations de Saïto précédemment citées (cf. paragraphe I).

#### II.1.1.2.2 Ramification des étapes de terminaison

L'autre spécificité du mécanisme d'oxydation du polyéthylène réside dans ses étapes de terminaison. En 1973, Decker *et al.* [DEC73] ont montré que dans le cas du PE, il était nécessaire de considérer trois modes de combinaison bimoléculaire des radicaux peroxydes ($PO_2^{\bullet}$) selon le mécanisme suivant :

| | | | |
|---|---|---|---|
| (VI.0) | $PO_2^{\bullet} + PO_2^{\bullet}$ | $\rightarrow$ | $[PO^{\bullet}\ {}^{\bullet}OP]_{cage} + O_2$ |
| (VI.1) | $[PO^{\bullet}\ {}^{\bullet}OP]_{cage}$ | $\rightarrow$ | POOP |
| (VI.2) | $[PO^{\bullet}\ {}^{\bullet}OP]_{cage}$ | $\rightarrow$ | P-C=O + P-OH |
| (VI.3) | $[PO^{\bullet}\ {}^{\bullet}OP]_{cage}$ | $\rightarrow$ | $2\ P^{\bullet} + 2\ \gamma_1$ s $+ 2\ \gamma_1$ P-C=O $+ 2\ (1 - \gamma_1)$ P-OH |

$\gamma_1$ est le rendement de formation des carbonyles au cours du processus de la réaction non terminante (VI.3).
On constate la formation d'un dialkylperoxyde $[PO^{\bullet}\ {}^{\bullet}OP]_{cage}$ qui conduit à la formation d'un carbonyle (réaction VI.2) et d'une scission de chaîne β (réaction VI.3).

Ces résultats ont été repris plus récemment par N. Khelidj [KHE06a] dans une étude concernant la thermo-oxydation du PE à basse température ($T < 80°C$), où il montre que la prise en compte de ces réactions est indispensable pour simuler correctement les résultats expérimentaux.

### II.1.2. Modélisation du mécanisme d'oxydation

Nous proposons ici de modéliser la thermo-oxydation du PEHD pur décrit par les réactions précédentes, en choisissant un schéma réactionnel adapté. Nous étudierons ensuite les propriétés de ce schéma réactionnel avant de nous intéresser à la façon dont les constantes de vitesses, associées à chaque réaction, sont déterminées.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### *II.1.2.1 Choix du schéma réactionnel*

Le modèle retenu pour le PEHD est donc constitué des équations-bilans suivantes avec leurs constantes de vitesse associées :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ($I_u$) | POOH | → | 2 $P^\bullet$ + $\gamma_{1S}$ s + $\gamma_{1CO}$ PO | $k_{1u}$ |
| ($I_b$) | 2 POOH | → | $P^\bullet$ + $POO^\bullet$ + $\gamma_{1S}$ s + $\gamma_{1CO}$ PO | $k_{1b}$ |
| (II) | $P^\bullet$ + $O_2$ | → | $PO_2^\bullet$ | $k_2$ |
| (III) | $PO_2^\bullet$ + PH | → | POOH + $P^\bullet$ | $k_3$ |
| (IV) | $P^\bullet$ + $P^\bullet$ | → | produits inactifs + $\gamma_4$ ret | $k_4$ |
| (V) | $P^\bullet$ + $PO_2^\bullet$ | → | produits inactifs + (1-$\gamma_5$) POOH + $\gamma_5$ ret | $k_5$ |
| (VI.0) | $PO_2^\bullet$ + $PO_2^\bullet$ | → | $[PO^\bullet\,^\bullet OP]_{cage}$ + $O_2$ | $k_{60}$ |
| (VI.1) | $[PO^\bullet\,^\bullet OP]_{cage}$ | → | POOP + ret | $k_{61}$ |
| (VI.2) | $[PO^\bullet\,^\bullet OP]_{cage}$ | → | P=O | $k_{62}$ |
| (VI.3) | $[PO^\bullet\,^\bullet OP]_{cage}$ | → | 2 $P^\bullet$ + 2$\gamma_{1S}$ s + 2$\gamma_{1CO}$ PO | $k_{63}$ |

Rappelons que ce schéma décrit la thermo-oxydation du PE pur sous les effets combinés de la température T et de l'oxygène $O_2$. Il est très proche du Schéma Standard d'Auto-Oxydation proposé par Bolland et Gee. Néanmoins, il se distingue, dans le cas du PE, par deux spécificités :

- Les actes d'amorçage sont attribués à la décomposition des hydroperoxydes POOH (formation de coupures β des radicaux alkoxyles, cf. réactions $I_u$ et $I_b$)
- Les actes de terminaison passent par la formation d'un dialkylperoxyde $[PO^\bullet\,^\bullet OP]_{cage}$, qui donne lui aussi des scissions de chaînes β (cf. réactions VI.0, VI.1, VI.2 et VI.3)

Notons que les constantes de vitesse associées à chaque réaction dépendent de la température selon une loi d'Arrhenius de la forme suivante :

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

Où :

- $k_{i0}$ est le facteur pré-exponentiel de la constante $k_i$,
- $E_i$ l'énergie d'activation (en $J.mol^{-1}$),
- R la constante des gaz parfaits (R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$),
- T la température (en K).

Les bilans cinétiques qui résultent du schéma réactionnel retenu sont les suivants :

**Équation 1**

$$\frac{d\left[P^\bullet\right]}{dt} = 2k_{1u}\left[POOH\right] + k_{1b}\left[POOH\right]^2 - k_2\left[P^\bullet\right]\left[O_2\right] + k_3\left[PH\right]\left[POO^\bullet\right] - 2k_4\left[P^\bullet\right]^2 - k_5\left[P^\bullet\right]\left[POO^\bullet\right] + 2k_{63}\left[POOP\right]_{cage}$$

**Équation 2**

$$\frac{d\left[POO^\bullet\right]}{dt} = k_{1b}\left[POOH\right]^2 + k_2\left[P^\bullet\right]\left[O_2\right] - k_3\left[POO^\bullet\right]\left[PH\right] - k_5\left[P^\bullet\right]\left[POO^\bullet\right] - 2k_{60}\left[POO^\bullet\right]^2$$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

**Équation 3**

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\bullet][PH] + (1-\gamma_5)k_5[P^\bullet][POO^\bullet]$$

**Équation 4**

$$\frac{d[PH]}{dt} = -2k_{1u}[POOH] - k_{1b}[POOH]^2 - k_3[POO^\bullet][PH] + 2\gamma_4 k_4[P^\bullet]^2 + (3\gamma_5 - 1)k_5[P^\bullet][POO^\bullet] + 2k_{61}[PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage} - 2(1+\gamma_{1S})k_{63}[PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage}$$

**Équation 5**

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = D_{O_2}\frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2} - k_2[P^\bullet][O_2] + k_{60}[POO^\bullet]^2$$

**Équation 6**

$$\frac{d[PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage}}{dt} = k_{60}[POO^\bullet]^2 - (k_{61}+k_{62}+k_{63})[PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage}$$

**Équation 7**

$$\frac{d[PO]}{dt} = \gamma_{1CO}k_{1u}[POOH] + \gamma_{1CO}k_{1b}[POOH]^2 + k_{62}[PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage} + 2\gamma_{1CO}k_{63}[PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage}$$

Où :

- $\gamma_{1S}$ et $\gamma_{1CO}$ sont respectivement les rendements en scissions de chaîne et formation de carbonyles par acte d'amorçage,
- $D_{O2}$ est le coefficient de diffusion de l'oxygène (en $m^2.s^{-1}$)
- $k_i$ sont les constantes de vitesses (en $l.mol^{-1}.s^{-1}$ ou $s^{-1}$)
- [ ] sont les concentrations des espèces réactives (en $mol.l^{-1}$)

Dans le cas d'échantillons épais (branchements en PEHD par exemple), il est indispensable de considérer la diffusion de certaines espèces, comme l'oxygène $O_2$. Ce couplage réaction-diffusion est pris en compte dans l'Équation 5 en incorporant, au schéma cinétique initial, un terme diffusionnel issu de la loi de Fick.

Pour résoudre ce système d'équations différentielles, des conditions initiales sont requises. Nous considérerons donc que la concentration initiale en carbonyles et en espèces radicalaires est nulle. La concentration initiale en hydroperoxydes, formés lors de la mise en œuvre du PE, est quant à elle non négligeable. Les conditions initiales se résument alors ainsi :

à t = 0, $[P^\bullet] = [POO^\bullet] = [PO^{\bullet\bullet}OH]_{cage} = [PO] = 0$ et $[POOH] = [POOH]_0$

L'oxygène dissous dans l'eau est en équilibre avec l'atmosphère. Sa concentration est donc liée à la pression partielle en oxygène, via l'équation suivante (loi de Henry) :

$$[O_2] = S_{O2} \times P_{O2}$$

$S_{O2}$ étant le coefficient de solubilité de l'oxygène dans la phase amorphe ($mol.l^{-1}.Pa^{-1}$).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

A partir du schéma réactionnel, il est aussi possible de calculer le nombre de coupures de chaîne **s** et de réticulations **ret** par intégration des équations différentielles suivantes :

**Équation 8**

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_{1S} k_{1u} [POOH] + \gamma_{1S} k_{1b} [POOH]^2 + 2\gamma_{1S} k_{63} \left[ PO^{\bullet\bullet} OP \right]_{cage}$$

**Équation 9**

$$\frac{dret}{dt} = \gamma_4 k_4 \left[ P^{\bullet} \right]^2 + \gamma_5 k_5 \left[ P^{\bullet} \right] \left[ POO^{\bullet} \right] + k_{61} \left[ PO^{\bullet\bullet} OP \right]_{cage}$$

La résolution de ce système d'équations différentielles via un logiciel de calcul formel (Matlab® par exemple) permettra de connaître l'évolution des concentrations de chacune des espèces dans le temps et dans l'épaisseur de l'échantillon.

La modélisation de l'oxydation du PE pur (sans stabilisant, ni produit de désinfection) fait donc appel à 10 constantes de vitesse, la condition initiale $[POOH]_0$ et deux paramètres physiques liés à la pénétration de l'oxygène dans la matrice : $D_{O2}$ et $S_{O2}$. Les valeurs de ces constantes seront rappelées au paragraphe II.1.2.3.2.

### *II.1.2.2 Propriétés du modèle cinétique*

Le schéma mécanistique évoqué au paragraphe II.1.2.1 est aussi appelé schéma en Boucle Fermée et a fait l'objet de nombreuses études [AUD95, RIN01]. Elles évoquent en particulier les caractéristiques du schéma réactionnel.

#### II.1.2.2.1 La prédominance d'un mode d'amorçage

Nous avons évoqué au paragraphe III.1.1.2. les deux modes d'amorçage, uni ou bimoléculaire, susceptibles d'intervenir lors de la décomposition des hydroperoxydes. L'importance relative de chacun de ces modes au cours de l'exposition du matériau, à une température donnée, peut être déterminée à partir des vitesses de formation des radicaux, autrement dit, des vitesses d'amorçage :

- $v_{1u} = k_{1u} [POOH]$ pour le mode unimoléculaire,
- $v_{1b} = k_{1b} [POOH]^2$ pour le mode bimoléculaire.

L'égalité de ces deux vitesses génère une expression donnant une concentration critique en espèces hydroperoxydes de la forme $[POOH]_C = \frac{k_{1u}}{k_{1b}}$ de telle sorte que :

- a) Si la teneur initiale en hydroperoxydes $[POOH]_0$ est inférieure à la concentration critique correspondante $[POOH]_C$ ($[POOH]_0 < [POOH]_C$), le mode unimoléculaire prédomine dans les premiers instants de l'exposition. Cependant, les espèces hydroperoxydes s'accumulent au cours du temps. De ce fait, lorsque leur concentration devient supérieure à la concentration critique $[POOH]_C$, le mode de décomposition passe de uni- à bimoléculaire.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- b) Si, en revanche, la concentration initiale en hydroperoxydes est supérieure à la valeur critique ($[POOH]_0 > [POOH]_C$), l'amorçage est essentiellement bimoléculaire, et ce, pendant toute la durée de l'exposition.

Les constantes de vitesse $k_{1u}$ et $k_{1b}$ obéissant toutes les deux à la loi d'Arrhenius, nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$[POOH]_C = A \exp\left(-\frac{E_u - E_b}{RT}\right)$$

où A est une constante, et $E_u$ et $E_b$ les énergies d'activation des constantes de vitesse uni et bimoléculaires, respectivement.

Etant donné que $E_u > E_b$ (typiquement, pour le PE, $E_u - E_b \approx 40$ kJ.mol$^{-1}$), $[POOH]_C$ augmente avec la température. Pour le polyéthylène, la situation décrite en b) est atteinte lors d'un vieillissement thermique mené dans une gamme de températures faibles (typiquement pour T < 80°C). Une démonstration de la prédominance du mode de décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes à basse température (au moins inférieure à 150°C), se trouve dans un article de Colin *et al*. en 2003 [COL03a]. D'autres études menées sur le modèle en Boucle Fermée montrent un amorçage majoritairement bimoléculaire [RIN01].

Dès lors, dans les conditions qui nous intéressent (T < 40°C), il sera possible d'utiliser un schéma ne prenant en compte qu'un amorçage de type bimoléculaire, conformément à la démonstration présentée précédemment justifiant la prédominance de ce dernier vis-à-vis de la décomposition unimoléculaire. Cette opération a pour but de simplifier les équations cinétiques en vue d'une résolution analytique du système. Néanmoins, lors des calculs numériques, rien n'empêche d'avoir recours aux deux processus de décomposition (uni et bimoléculaire) de manière à affiner les résultats.

#### II.1.2.2.2 L'existence d'un état stationnaire

Une autre caractéristique du schéma réactionnel choisi, est l'existence d'un état stationnaire qui peut se formuler de la façon suivante :
Si le système est caractérisé par un régime transitoire assez court, alors on peut considérer que la consommation du substrat est assez faible : $[PH] = [PH]_0$ et négliger l'Équation 4. Dans ce cas, le régime est stationnaire : les hydroperoxydes se détruisent aussi vite qu'ils se forment, et on peut écrire :

$$\frac{d[POOH]}{dt} = \frac{d[P^\bullet]}{dt} = \frac{d[POO^\bullet]}{dt} = 0$$

Il est alors possible de déterminer de façon analytique les concentrations des espèces à l'état stationnaire à partir des équations 1 à 5. Une autre caractéristique intéressante de l'état stationnaire est l'indépendance des vitesses de réaction vis-à-vis des constantes de vitesse des étapes d'amorçage [GIS93].

Graphiquement, l'état stationnaire peut être déterminé à partir de la courbe d'apparition des carbonyles : c'est le domaine où la vitesse d'oxydation $r_s$ est constante. Il correspond, sur la courbe d'apparition des hydroperoxydes POOH, à l'intervalle où leur concentration cesse d'augmenter (cf. Figure II-3).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

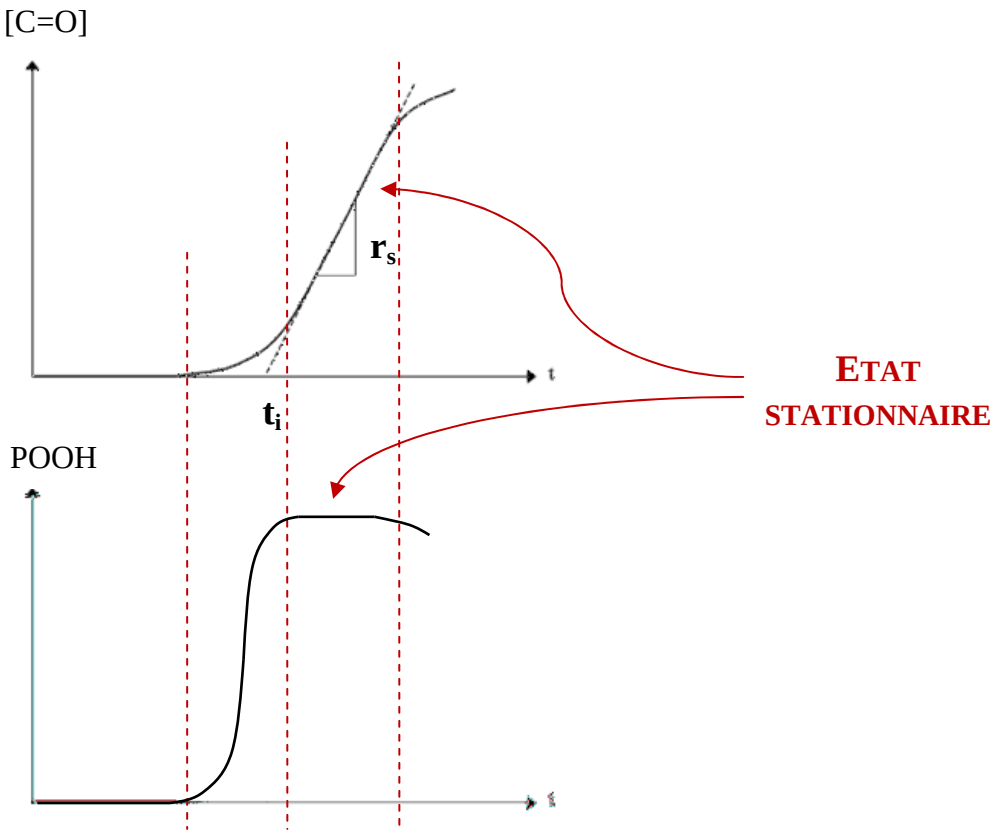



**Figure II-3 : Détermination graphique de l'état stationnaire du mécanisme d'oxydation**

### *II.1.2.3 Détermination des constantes de vitesse*

#### II.1.2.3.1 Méthode de détermination

Dans ce paragraphe, nous ne détaillerons pas les différentes étapes de terminaison (VI.0, VI.1, VI.2, VI.3) comme exposée au paragraphe II.1.1.2.2. Celles-ci seront évoquées sous le nom générique (VI).

Les constantes de vitesse de chaque étape du schéma réactionnel sont déterminées par "méthode inverse". Cette méthode consiste à ajuster certains paramètres du mécanisme d'oxydation par comparaison expérience-simulation numérique, afin de modéliser au mieux les courbes expérimentales obtenues. La démarche peut se résumer ainsi [COL04] :

- On étudie dans un premier temps, l'oxydation d'échantillons minces (suffisamment minces pour négliger le terme diffusionnel, 100 µm environ) sous des pressions d'oxygène assez élevées. La condition d'excès d'oxygène permet de considérer que tous les radicaux $P^{\bullet}$ sont convertis en radicaux $PO_2^{\bullet}$. Sous cette condition, les réactions (IV) et (V) peuvent être négligées.
    - La période d'induction permet d'ajuster les valeurs de $k_{1u}$, $k_{1b}$ et $[POOH]_0$ (cf. Figure II-4).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- A l'état stationnaire, la valeur du taux d'oxydation $r_s$ est proportionnel à $\frac{k_3^2[PH]}{k_6}$ (cf. Figure II-4). En choisissant, une valeur appropriée pour $k_3$ ($k_3$ étant donné par la littérature, [KOR72]), il est possible de déterminer $k_6$.
- D'autre part, le système est relativement peu sensible aux variations de $k_2$. Une valeur physiquement raisonnable pour $k_2$ est de l'ordre de : $10^{8\pm2}$ $l.mol^{-1}.s^{-1}$.

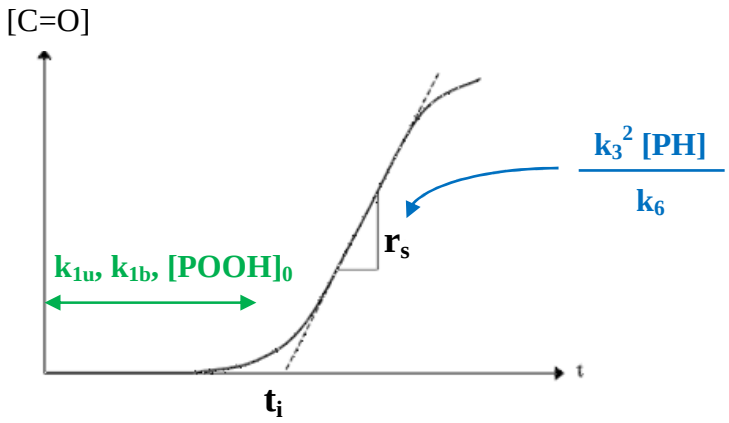



**Figure II-4 : Détermination des constantes de vitesse par méthode inverse, sous excès d'oxygène**

- On s'intéresse ensuite au domaine des basses pressions où les réactions (IV) et (V) ne sont plus négligeables. L'exposition d'échantillons plus épais permet d'enregistrer les profils de concentration en oxygène dans l'épaisseur de l'échantillon. Il est possible de simuler parfaitement la courbe en ajustant les valeurs de $k_4$ et $k_5$ (cf. Figure II-5).

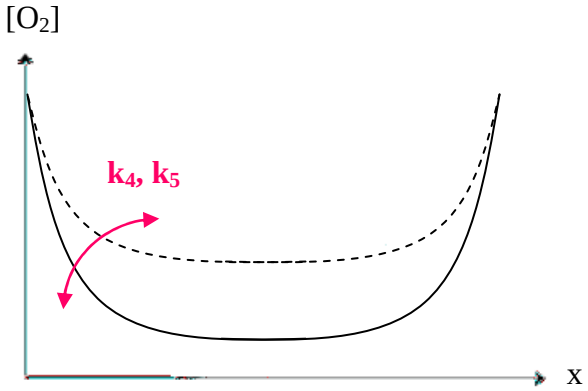



**Figure II-5 : Détermination des constantes $k_4$ et $k_5$ à basse pression d'oxygène**

- On étudie enfin l'oxydation d'échantillons épais à différentes températures. Cette étape permet de calculer les paramètres d'Arrhenius des constantes, et de réaliser des extrapolations aux températures de service du matériau.

Les constantes de vitesse des réactions (VI.0), (VI.1), (VI.2), et (VI.3) ont été déterminées par Khelidj *et al.* [KHE06b] à partir des énergies d'activation associées. Elles seront reprises ici sans modification majeure.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

#### II.1.2.3.2 Valeurs des constantes

Les valeurs des constantes de vitesse spécifiques au polyéthylène ont été déjà déterminées dans des études antérieures [KHE06a, COL04] et seront utilisées dans le modèle final sans modification majeure. Toutes les constantes de vitesse dépendent de la température selon une loi d'Arrhenius. Le Tableau II-2 précise les valeurs des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activation de chaque constante de vitesse.

| Paramètre | Facteur pré-exponentiel *(en $l.mol^{-1}.s^{-1}$ ou en $s^{-1}$)* | Energie d'activation *(en $kJ.mol^{-1}$)* |
|---|---|---|
| $k_{1u}$ | $8{,}0 \times 10^{12}$ | 140 |
| $k_{1b}$ | $2{,}8 \times 10^{9}$ | 105 |
| $k_2$ | $1{,}0 \times 10^{8}$ | 0 |
| $k_3$ | $1{,}5 \times 10^{10}$ | 73 |
| $k_4$ | $8{,}0 \times 10^{11}$ | 0 |
| $k_5$ | $1{,}5 \times 10^{12}$ | 5,9 |
| $k_{60}$ | $4{,}9 \times 10^{19}$ | 80 |
| $k_{61}$ | $2{,}6 \times 10^{6}$ | 0 |
| $k_{62}$ | $1{,}2 \times 10^{6}$ | 5 |
| $k_{63}$ | $4{,}8 \times 10^{9}$ | 17,4 |
| $D_{O2}$ | $4{,}3 \times 10^{-5}$ | 35 |

**Tableau II-2 : Paramètres d'Arrhenius des différentes constantes de vitesse et coefficients de diffusion**

En ce qui concerne l'oxygène, nous rappelons que sa concentration obéit à la loi de Henry :

$$[O_2] = S_{O2} \times P_{O2} \qquad \text{avec : } S_{O2} = 1{,}8.10^{-8}\ mol.l^{-1}.Pa^{-1}\ [VAN76]$$
$$p_{O2} = 2{,}1.10^{4}\ Pa$$

Son coefficient de diffusion dépend également de la température selon une loi d'Arrhénius dont les paramètres ont été déterminés par Michaels *et al*. en 1961 [MIC61] sur une plage de température allant de 15°C à 40°C (cf. Tableau II-2).

Les constantes de rendement sont également tirées de l'étude précitée de Khelidj *et al*. [KHE06a] mais aussi des travaux de Colin *et al*. [COL08].

En scissions de chaîne : $\gamma_{1S} = 1$ et $\gamma_{1CO} = 0{,}7$
En réticulations : $\gamma_4 = 0{,}5$ et $\gamma_5 = 0{,}0108$

Pour résoudre le système d'équations différentielles présenté au paragraphe II.1.2.1, il est indispensable de connaître les valeurs initiales des concentrations des différentes espèces.

- Nous considérerons que la concentration initiale des carbonyles et des espèces radicalaires est nulle : $[P^{\bullet}] = [PO_2^{\bullet}] = [PO^{\bullet\bullet}OH]_{cage} = [PO] = 0$.
- La concentration initiale du substrat polymère PH correspond à la concentration en groupement $CH_2$ dans le polyéthylène. Elle est issue de la masse molaire du motif $-CH_2-$. Nous prendrons : $[PH]_0 = 60\ mol.l^{-1}$.

- La concentration initiale des hydroperoxydes dépend, quant à elle, de la qualité de mise en œuvre du PE. Le choix de cette valeur est un point crucial pour obtenir une bonne représentativité des simulations ultérieures. Cependant, c'est une grandeur difficile à évaluer expérimentalement puisqu'elle se situe souvent en-dessous de la limite de détection des techniques conventionnelles (iodométrie, infrarouge…), à savoir $10^{-2}$ mol.l$^{-1}$. Nous choisirons, dans un premier temps, une valeur raisonnable de $10^{-4}$ mol.l$^{-1}$, avant que cette grandeur ne devienne un paramètre ajustable du modèle.

*Conclusion partielle :*
Maintenant que le mécanisme de thermo-oxydation du polyéthylène pur, c'est-à-dire sans antioxydant, est établi, il convient de prendre en compte la présence des stabilisants qui ont pour rôle de ralentir et donc de limiter ce phénomène. C'est ce que nous allons voir dans le paragraphe suivant.

## II.2. Prise en compte des stabilisants

Pour limiter le processus inévitable d'oxydation des polymères, les fabricants sont contraints d'ajouter des stabilisants, aussi appelés antioxydants, lors de la synthèse du matériau. Nous nous intéresserons dans cette partie, aux différents types de stabilisants que l'on peut rencontrer, et comment ils agissent pour retarder l'oxydation. Puis, nous simulerons le comportement en thermo-oxydation d'un tube de PE stabilisé. Cela constitue la deuxième étape dans notre approche de la simulation des branchements en PEHD.

### II.2.1. Généralités sur le phénomène de stabilisation

Les matières plastiques sont particulièrement sensibles au phénomène d'oxydation. Pour des matériaux comme les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène…), les mécanismes présentés précédemment ont lieu même à des températures modérées. Par exemple, un polyéthylène non stabilisé commence à s'oxyder après une durée de 10 ans environ à température ambiante [KHE06a]. Par conséquent, leur utilisation, leur stockage et leur mise en œuvre ne peuvent être envisagés sans l'ajout de stabilisants.

#### *II.2.1.1 Les différents types de stabilisants et leur rôle*

Selon leur nature, les stabilisants agissent de différentes façons sur le cycle d'oxydation. On peut schématiquement proposer deux méthodes de stabilisation :

- Augmenter la vitesse de terminaison en ajoutant des antioxydants phénoliques qui vont capter les radicaux POO$^{\bullet}$ pour les convertir en formes inactives. On augmente ainsi la proportion des réactions de disparition de radicaux (actes de terminaison). Ils sont appelés "antioxydants primaires".
- Diminuer la vitesse d'amorçage en diminuant la concentration en hydroperoxydes. L'ajout de réducteurs d'hydroperoxydes, ou "antioxydants secondaires" (phosphites, sulfures), est donc fréquent.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

#### II.2.1.1.1 Les antioxydants primaires

Les antioxydants phénoliques sont des phénols encombrés, le plus souvent dérivés du 2,6-bis(1,1-diméthyléthyl)-4-méthylphénol, ou BHT (cf. Figure II-6).

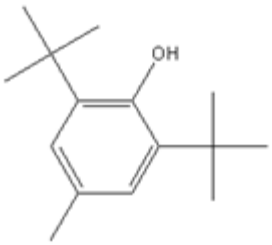



**Figure II-6 : Formule chimique du BHT**

Leur mode d'action est basé sur l'effet donneur du proton. La présence d'un hydrogène labile facilement arrachable par attaque radicalaire permet de faire disparaître les $POO^{\bullet}$. Nous reviendrons plus en détail sur leur mode d'action dans le paragraphe II.2.1.2.

#### II.2.1.1.2 Les antioxydants secondaires

Il existe deux types de réducteurs d'hydroperoxydes :

- Les thioesters (ou sulfures) :

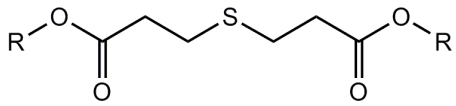



**Figure II-7 : Formule chimique des thioesters**

On peut citer deux exemples d'antioxydants de type sulfure commercialisés :

- le Lowinox DLTDP ® pour le quel R = $C_{12}H_{25}$,
- le Lowinox DSTDP ® pour le quel R = $C_{18}H_{37}$.

- Les phosphites

Ce sont des composés de structure générique $(Alk\text{-}O)_3\text{-}P$, où Alk représente un groupement alkyle. Un antioxydant secondaire de type phosphite, bien connu et abondamment utilisé dans la pratique est le tri(2,4-ditert-butylphenyl)phosphite, dont le nom commercial est Irgafos 168 ®. Sa structure chimique est donnée par la Figure II-8 :

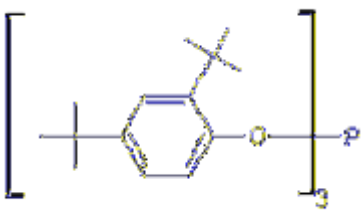


**Figure II-8 : Formule développée d'un phosphite : l'Irgafos 168**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Les phosphites sont réputés pour leur efficacité à haute température dans les conditions de mise en œuvre [HSU88]. Ils présentent cependant l'inconvénient d'être particulièrement sensibles à l'hydrolyse [ORT06, FOL06]. Une première étude cinétique sur l'action des phosphites sur l'oxydation du polyéthylène a été proposée très récemment par Djouani *et al.* [DJO11].

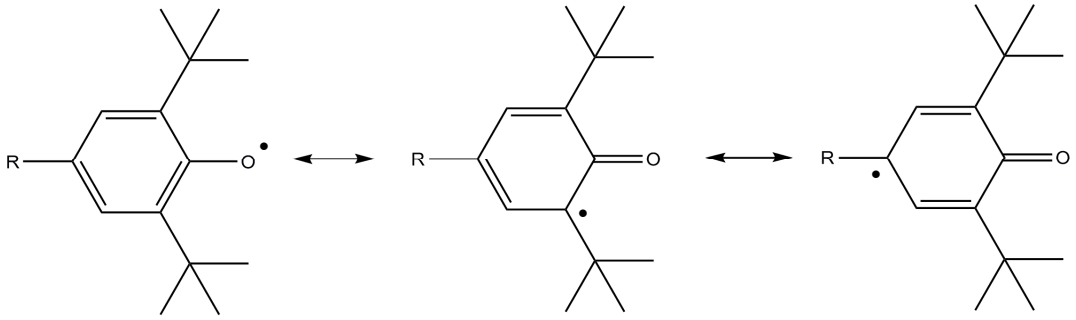
### *II.2.1.2 Mécanismes chimiques de stabilisation*

Les deux types d'antioxydants présentés dans le paragraphe précédent, n'agissent pas de la même manière sur le mécanisme d'oxydation. Les réactions à prendre en compte dans le schéma réactionnel seront donc différentes.

- Le mode d'action des antioxydants primaires est basé sur l'effet du proton donneur. Une attaque radicalaire provoque la disparition des $POO^{\bullet}$ par une voie compétitive avec la réaction : $PO_2^{\bullet} + PH \rightarrow POOH + P^{\bullet}$, selon l'équation suivante :

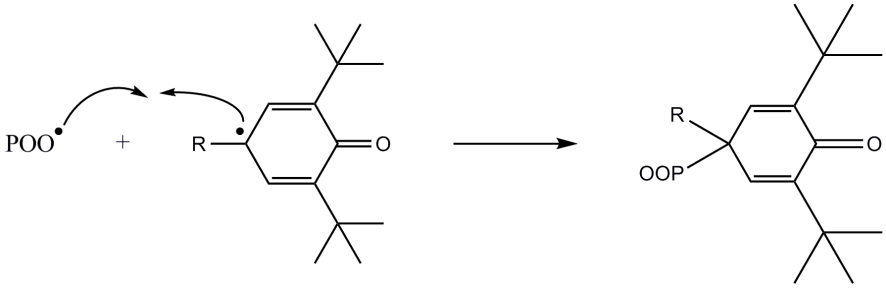
(S1) $PO_2^{\bullet} + AH \rightarrow POOH + A^{\bullet}$ $k_{S1}$

Cette réaction conduit à la terminaison d'un radical actif et à la formation d'un radical stable $A^{\bullet}$. Le cycle aromatique des phénols encombrés est à l'origine de la stabilité du radical formé : la structure conjuguée permet la délocalisation de radicaux sur le cycle aromatique. $A^{\bullet}$ est une forme stabilisée par mésomérie :




Cependant, le devenir de $A^{\bullet}$ reste une question ouverte. En première approche, $A^{\bullet}$ ne réagirait que pour donner des formes inertes ne propageant plus l'oxydation radicalaire. On peut alors écrire [RIC06] :

(S2) $PO_2^{\bullet} + A^{\bullet} \rightarrow$ produits inactifs $k_{S2}$






pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- Les antioxydants secondaires, tels que les phosphites, ont pour but de diminuer la vitesse d'amorçage par décomposition des POOH. On se propose d'appeler D le décomposeur d'hydroperoxydes. La plupart des auteurs [FOL06, SCO72, DJO11], s'accordent à dire que l'équation correspondante s'écrit de la façon suivante:

(D) $\quad POOH + D \rightarrow$ produits inactifs $\quad k_D$

Cependant, il est très rare d'utiliser un seul type de stabilisant. Les résiniers préfèrent les associer entre eux. On peut par exemple associer un inhibiteur de radicaux (antioxydant primaire) et un décomposeur d'hydroperoxydes (antioxydant secondaire). L'association de stabilisants se justifie par plusieurs raisons :

- Il est souvent admis que chaque type d'additif a une activité optimale sur une plage de température spécifique, en particulier les phosphites pour les hautes températures (cf. Figure II-9). Cependant il a été récemment démontré que l'action des phosphites est aussi non négligeable à basse température [DJO11].
- Leur combinaison est susceptible de conduire à des effets de synergie.

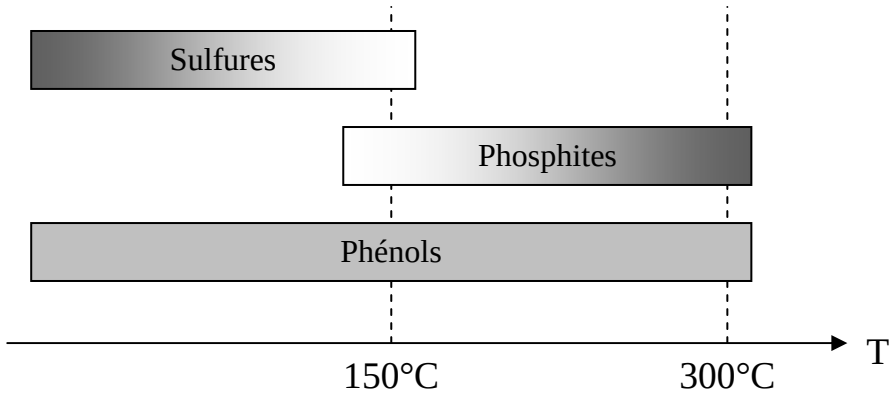



**Figure II-9 : Evolution de l'efficacité des stabilisants avec la température [HSU88]**

En 1965, Scott différencie deux types de synergie [SCO65] : l'homosynergie et l'hétérosynergie. La première met en jeu deux antioxydants dont le mécanisme d'action est le même mais dont l'efficacité varie : deux phénols de degré d'encombrement différents par exemple. La deuxième associe des antioxydants dont le mode d'action diffère : combinaison d'antioxydants primaires (phénols stériquement encombrés) et secondaires (phosphites ou sulfures) par exemple. Par la suite, nous utiliserons le terme synergie pour désigner l'hétérosynergie.

Il existe trois familles d'interactions synergiques [VER03] :

- Les stabilisants réagissent ensemble pour donner une nouvelle espèce, plus efficace en termes de stabilisation (famille n°1).
- L'antioxydant secondaire régénère l'antioxydant primaire en réagissant avec ses produits de réaction (famille n°2).
- Les stabilisants primaires et secondaires réagissent à différents niveaux du mécanisme d'oxydation radicalaire, et la synergie résulte alors d'un effet purement cinétique (famille n°3).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Selon une équipe de recherche russe [KAR84, MES74], les combinaisons phénols / décomposeurs d'hydroperoxydes appartiendrait à la famille n°2 : les décomposeurs de POOH réagiraient avec les produits de réactions des phénols pour les régénérer. Cependant, d'autres auteurs [KUR80] pensent que ces systèmes de stabilisation appartiendraient plutôt à la famille n°3.
En 2003, Verdu *et al.* [VER03] ont développé un modèle capable de simuler les effets synergiques observés. Sa force réside dans le fait qu'il ne repose sur aucune hypothèse simplificatrice quant à l'existence d'un état stationnaire ou d'interactions chimiques entre stabilisants.

### *II.2.1.3 Influence du milieu sur l'efficacité du stabilisant*

En milieu aqueux, les stabilisants peuvent être consommés soit par oxydation soit par réaction avec les désinfectants (cf. II.3), mais ils peuvent également disparaître par migration (évaporation et/ou extraction aux interfaces eau-PE et PE-milieu environnant). Leur cinétique de disparition est alors gouvernée par un terme diffusionnel (loi de Fick), mais aussi par des conditions aux limites traduisant l'évaporation aux interfaces.

En 1979, Billingham et son équipe ont été les premiers à s'intéresser à ces phénomènes d'extraction [CAL79, BIL80]. L'analyse des profils de concentration des stabilisants dans l'épaisseur apporte des éléments de compréhension intéressants sur leur comportement dans la résine. La Figure II-10 montre que :

- Le profil symétrique dans le cas air/air devient asymétrique dans le cas eau/air,
- La consommation des stabilisants est plus rapide côté eau que côté air, expliquant ainsi l'asymétrie constatée précédemment.

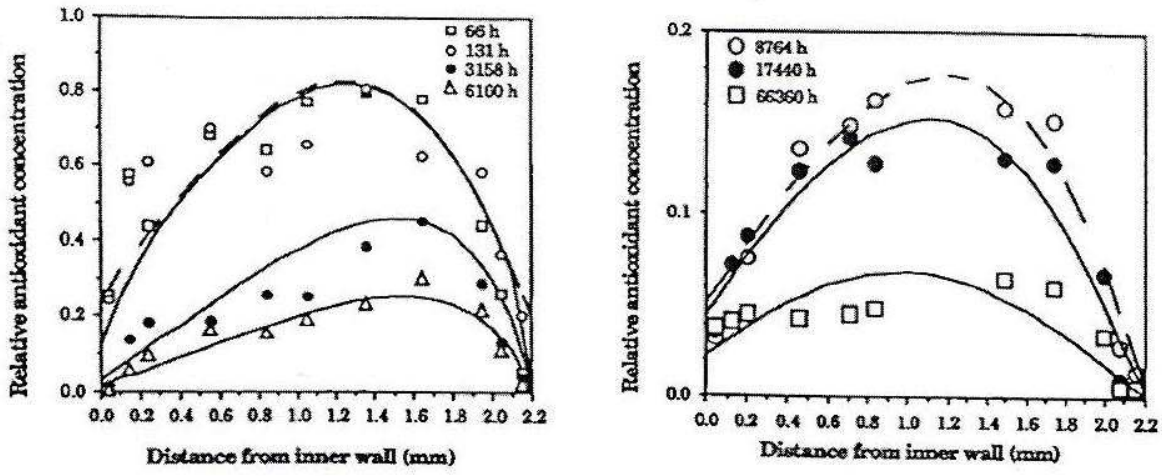



**Figure II-10 : Profils de concentration d'antioxydants pour un PEMD testé à 80°C [BIL80]. A gauche : eau (interne) / air (externe). A droite : air (interne) / air (externe).**

Si la perte des antioxydants était gouvernée uniquement par la diffusion, il n'y aurait pas de différence entre milieu sec et milieu humide. Si une telle différence existe, c'est que la vitesse de transport de l'antioxydant est limitée par un autre facteur : la vitesse de passage de l'antioxydant dans le milieu extérieur. Ces observations conduisent à imposer à la diffusion



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

une condition aux limites traduisant l'échange aux interfaces. Les équations correspondantes s'écrivent ainsi :

- A l'interface surface interne du tube / eau désinfectée :

$$D_{AH}\left.\frac{\partial^2[AH]}{\partial x^2}\right|_{x=0} = -\beta_{AH\ 0}[AH]_{x=0}$$

- A l'interface surface externe du tube / milieu environnant :

$$D_{AH}\left.\frac{\partial^2[AH]}{\partial x^2}\right|_{x=L} = -\beta_{AH\ L}[AH]_{x=L}$$

Avec :

- $\beta_{AH\ 0}$ coefficient d'échange à l'interface eau-PE et $\beta_{AH\ L}$ coefficient d'échange à l'interface PE-milieu extérieur, déterminés par méthode inverse.
- $[AH]_{x=0}$ la concentration à l'interface eau-PE et $[AH]_{x=L}$ la concentration à l'interface PE-milieu extérieur.
- $D_{AH}$ le coefficient de diffusion des stabilisants dans le polymère considéré.

On peut donc considérer deux types d'exposition :

- En milieu sec : l'extraction est lente, et à tout instant, la diffusion a le temps d'homogénéiser la distribution des stabilisants dans l'épaisseur (cas de l'interface PE-milieu environnant).
- En milieu aqueux : l'extraction est rapide, c'est alors la diffusion qui devient le facteur limitant (cas de l'interface PE-eau).

Si nous considérons, maintenant, que la traversée de l'interface PE-eau est quasi instantanée, alors la migration de l'antioxydant est uniquement gouvernée par sa diffusion. De nombreuses études [LAN93, GED94] ont montré que l'oxydation ne se produit pas de façon homogène dans toute l'épaisseur du tube : la cinétique de vieillissement est gouvernée par la diffusion des stabilisants hors du matériau et par la diffusion de l'oxygène dans le matériau [AUD94].

Nous intégrerons donc des termes diffusionnels au schéma cinétique, selon la loi de Fick, pour rendre compte de la diffusion de certaines espèces (oxygène, stabilisants et désinfectants).

## II.2.2. Cas des branchements en PEHD

### *II.2.2.1 Stabilisants présents*

L'analyse des stabilisants présents dans un tube neuf de PEHD a été sous-traitée à un laboratoire spécialisé dans la chromatographie liquide à haute performance. Les différents additifs de type antioxydants ont été extraits de la matrice PE au moyen d'un solvant adéquat. L'extrait obtenu a été injecté en chromatographie liquide équipée d'un détecteur à barrette de diodes et d'un détecteur de masse.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Cette technique a permis de mettre en évidence certains stabilisants primaires ou secondaires, présents dans les branchements en PEHD : l'Irganox 1010 (phénol) et l'Irgafos 168 (phosphite) (cf. Figure II-11).

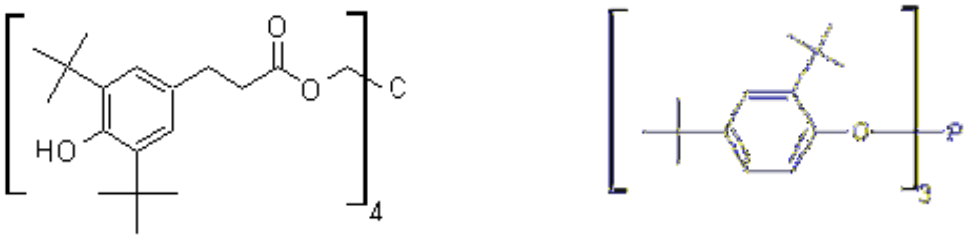



**Figure II-11 : Stabilisants présents dans un branchement en PEHD neuf.**
**A gauche : l'Irganox 1010. A droite : l'Irgafos 168.**

### *II.2.2.2 Schéma retenu et conditions aux limites*

Le schéma mécanistique de la thermo-oxydation du PE pur, proposé au paragraphe II.1.2.1, doit maintenant être complété par les réactions des antioxydants. Nous supposerons pour la simulation que les performances de stabilisation des branchements en PEHD sont principalement dues à la présence de stabilisants primaires. En effet, dans la gamme de température d'utilisation des branchements en PEHD (T < 40°C), l'action des phosphites est très limitée. Il est donc légitime de négliger leur performance, dans le seul but de simplifier la simulation numérique.

Les phénols encombrés vont ainsi réagir avec les radicaux peroxydes $POO^{\bullet}$. Le schéma réactionnel devient alors :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ($I_u$) | POOH | → | 2 $P^{\bullet}$ + $\gamma_{1S}$ s + $\gamma_{1CO}$ PO | $k_{1u}$ |
| ($I_b$) | 2 POOH | → | $P^{\bullet}$ + $POO^{\bullet}$ + $\gamma_{1S}$ s + $\gamma_{1CO}$ PO | $k_{1b}$ |
| (II) | $P^{\bullet}$ + $O_2$ | → | $PO_2^{\bullet}$ | $k_2$ |
| (III) | $PO_2^{\bullet}$ + PH | → | POOH + $P^{\bullet}$ | $k_3$ |
| (S1) | $PO_2^{\bullet}$ + AH | → | POOH + $A^{\bullet}$ | $k_{S1}$ |
| (IV) | $P^{\bullet}$ + $P^{\bullet}$ | → | produits inactifs + $\gamma_4$ ret | $k_4$ |
| (V) | $P^{\bullet}$ + $PO_2^{\bullet}$ | → | produits inactifs + (1-$\gamma_5$) POOH + $\gamma_5$ ret | $k_5$ |
| (VI.0) | $PO_2^{\bullet}$ + $PO_2^{\bullet}$ | → | $[PO^{\bullet}\,{}^{\bullet}OP]_{cage}$ + $O_2$ | $k_{60}$ |
| (VI.1) | $[PO^{\bullet}\,{}^{\bullet}OP]_{cage}$ | → | POOP + ret | $k_{61}$ |
| (VI.2) | $[PO^{\bullet}\,{}^{\bullet}OP]_{cage}$ | → | P=O | $k_{62}$ |
| (VI.3) | $[PO^{\bullet}\,{}^{\bullet}OP]_{cage}$ | → | 2 $P^{\bullet}$ + 2$\gamma_{1S}$ s + 2$\gamma_{1CO}$ PO | $k_{63}$ |

Modéliser un processus de stabilisation par une seule réaction (S1) est certes quelque peu réducteur, mais largement suffisant dans la mesure où l'étude ne s'attarde pas sur la cinétique de consommation des antioxydants.

Il est alors indispensable de considérer la vitesse de consommation du stabilisant AH dans le schéma cinétique:

**Équation 10**

$$\frac{\partial [AH]}{\partial t} = D_{AH} \frac{\partial^2 [AH]}{\partial x^2} - n\, k_{S1} \left[ POO^{\bullet} \right] [AH]$$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Où :

- $D_{AH}$ représente le coefficient de diffusion du stabilisant considéré. Il peut être déterminé expérimentalement selon la méthode de Roe [ROE74], ou à partir d'équations empiriques dépendant de la masse molaire de l'antioxydant [SCH92, LIM96],
- n est la fonctionnalité de l'antioxydant (nombre de fonctions susceptibles de réagir, n = 4 dans le cas de l'Irganox 1010),
- $k_{S1}$ est la constante de vitesse associée, déterminée par méthode inverse.

Pour un stabilisant primaire de type Irganox 1010, nous considérerons que la constante de vitesse et le coefficient de diffusion dans le PE dépendent de la température selon une loi d'Arrhenius. Les valeurs des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activation sont données par le Tableau II-3.

| **Paramètre** | **Facteur pré-exponentiel** ***(en l.mol$^{-1}$.s$^{-1}$ ou en s$^{-1}$)*** | **Energie d'activation** ***(en kJ.mol$^{-1}$)*** |
|---|---|---|
| $k_{S1}$ | $1,3 \times 10^{9}$ | 49,9 |
| $D_{AH}$ | $9,1 \times 10^{4}$ | 115,7 |

**Tableau II-3 : Valeurs des paramètres relatifs aux stabilisants [COL09b]**

Par ailleurs, toutes les autres équations restent inchangées, excepté les équations 2 et 3 qui deviennent :

**Équation 2'**

$$\frac{d\left[POO^{\bullet}\right]}{dt} = k_{1b}\left[POOH\right]^2 + k_2\left[P^{\bullet}\right]\left[O_2\right] - k_3\left[POO^{\bullet}\right]\left[PH\right] - k_5\left[P^{\bullet}\right]\left[POO^{\bullet}\right] - 2k_{60}\left[POO^{\bullet}\right]^2 - n\,k_{S1}\left[POO^{\bullet}\right]\left[AH\right]$$

**Équation 3'**

$$\frac{d\left[POOH\right]}{dt} = -k_{1u}\left[POOH\right] - 2k_{1b}\left[POOH\right]^2 + k_3\left[POO^{\bullet}\right]\left[PH\right] + \left(1-\gamma_5\right)k_5\left[P^{\bullet}\right]\left[POO^{\bullet}\right] + nk_{S1}\left[POO^{\bullet}\right]\left[AH\right]$$

La condition initiale relative à la présence de stabilisant de type Irganox 1010 a été mesurée et vaut 780 mg/kg, ce qui correspond à :

$$[AH]_0 = 5,3.10^{-2}\ \text{mol.l}^{-1}$$

Les conditions aux limites de type Billingham, traduisant l'extraction des stabilisants aux interfaces, sont appliquées (cf. paragraphe II.2.1.3). Les valeurs des coefficients d'échange sont les suivantes :

- $\beta_{AH\,0}$ le coefficient d'échange à l'interface eau-PE :

$$\beta_{AH\,0} = 1,9.10^{-9}\ \text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

- $\beta_{AH\,L}$ le coefficient d'échange à l'interface PE-milieu extérieur :

$$\beta_{AH\,L} = 1,0.10^{-10}\ \text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*Conclusion partielle :*
Les antioxydants présents dans une grande majorité des matériaux polymères, ont pour unique rôle de limiter le processus d'oxydation des polymères. Pour cela, ils peuvent agir de deux manières selon que ce soit un antioxydant primaire ou secondaire : en augmentant la vitesse de terminaison (par réaction avec les radicaux $POO^{\bullet}$) ou en diminuant la vitesse d'amorçage (par réduction des hydroperoxydes). Ces réactions peuvent être directement intégrées au modèle cinétique pour simuler le plus fidèlement possible le comportement chimique d'un polymère réel. Cependant, seuls les antioxydants primaires sont pris en compte dans le modèle. Il est également possible de prendre en compte le milieu extérieur en appliquant des conditions aux limites de type Billingham, censées traduire le phénomène d'extraction par l'eau. Le paragraphe suivant a pour but de considérer la présence de désinfectants dans les réseaux d'eau potable. Par une revue de la littérature, nous verrons que le cas du dioxyde de chlore est maintenant relativement bien compris, alors que le débat sur le chlore reste entièrement ouvert.

## II.3. Influence des désinfectants

L'analyse des échantillons vieillis en service a montré, au chapitre I, une forte influence des désinfectants dans le processus de dégradation des branchements. Il semblerait que ces derniers soient fragilisés en surface interne par la présence de chlore ou de dioxyde de chlore dans l'eau.

Dans cette partie, nous proposons dans cette partie de prendre en compte la présence des désinfectants présents en eau potable (chlore et dioxyde de chlore) dans le modèle précédemment construit. Pour cela, nous établirons une revue de la littérature existante dans ce domaine, en considérant de façon distincte le cas du chlore de celui du dioxyde de chlore.

### II.3.1. Cas du dioxyde de chlore

#### *II.3.1.1 Mise en évidence de l'oxydation*

L'oxydation du polyéthylène au contact du dioxyde de chlore est aujourd'hui reconnue. L'ensemble des auteurs s'accordent pour dire que la présence de dioxyde de chlore dans l'eau en contact avec le polyéthylène entraîne une oxydation rapide et précoce de ce dernier [DEA01, DEA06, COL08]. Il existe différentes façons de mettre en évidence l'état oxydé d'un polymère :

- En mesurant le Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO) par calorimétrie différentielle à balayage : dans le cas où un seul stabilisant est présent, celui-ci est directement proportionnel à la concentration restante en antioxydant dans l'échantillon,
- En mesurant la masse molaire $M_w$ par chromatographie d'exclusion stérique : le suivi de $M_w$ peut indiquer si la dégradation se produit par coupure de chaînes ou par réticulation,
- En mettant en évidence la présence de carbonyles par spectroscopie infrarouge : dans certains cas, l'absorption mesurée est directement proportionnelle à la concentration du groupement correspondant, qui peut donc être quantifiée.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Toutes ces données sont complémentaires et permettent de conclure précisément quant au mode de dégradation d'un polymère.

Ces trois techniques de caractérisation sont à mettre en parallèle avec les trois échelles d'observation d'un polymère (cf. Tableau II-4) :

| Méthode expérimentale | Grandeur mesurée | Echelle correspondante |
|---|---|---|
| Spectroscopie infrarouge (IR) | Absorbance liées aux carbonyles C = O | Echelle moléculaire |
| Chromatographie à Exclusion Stérique (SEC) | Masse molaire $M_w$ | Echelle macromoléculaire |
| Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) | Temps d'induction à l'oxydation | Echelle macroscopique |

**Tableau II-4 : Méthode expérimentale utilisée et échelle correspondante**

Ainsi, en 2009, Colin *et al.* [COL09a] ont conclu à une oxydation du polyéthylène selon un mécanisme de coupure de chaînes, quand il est au contact du dioxyde de chlore. La structure radicalaire du dioxyde de chlore laisse alors raisonnablement supposer que celui-ci est initié par une attaque radicalaire du désinfectant.

### *II.3.1.2 Mécanisme réactionnel*

Selon Colin *et al.* [COL09a], il apparaît que le dioxyde de chlore intervient comme une espèce extrinsèque dans la phase d'amorçage de l'oxydation du PE. Ce mode d'amorçage est relativement lent, mais suffisant pour provoquer une accélération catastrophique du procédé d'oxydation (cf. paragraphe II.3.1.4). Dans un premier temps, les antioxydants sont rapidement consommés par réaction avec le dioxyde de chlore, "déprotégeant" ainsi le PE. Ce dernier réagit ensuite directement avec le dioxyde de chlore pour former des radicaux $P^{\bullet}$, qui suivront le mécanisme de thermo-oxydation évoqué précédemment.

L'acte d'amorçage doit tenir compte à la fois de la réaction avec les stabilisants phénoliques AH, mais aussi de la réaction avec la matrice de polyéthylène PE (réaction $Is_{ClO2}$ et $I_{ClO2}$ respectivement, le "s" signifiant stabilisants) :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $(Is_{ClO2})$ | $ClO_2 + AH$ | $\rightarrow$ | $A^{\bullet}$ + produits | $k_{1sClO2}$ |
| $(I_{ClO2})$ | $ClO_2 + PH$ | $\rightarrow$ | $P^{\bullet}$ + produits | $k_{1ClO2}$ |

Par ailleurs, les auteurs ont identifié, par analyse élémentaire, un greffage de l'élément chlore sur le polymère, noté par la suite P-Cl et dont la concentration semble évoluer linéairement avec la durée d'exposition. Ils attribuent ce greffage à une réaction de terminaison entre le dioxyde de chlore (composé radicalaire) et le radical $P^{\bullet}$ :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (VII) | $P^{\bullet} + ClO_2$ | $\rightarrow$ | produits (P−Cl) | $k_7$ |

De même que pour l'oxygène et les stabilisants, l'attaque est contrôlée par la diffusion du dioxyde de chlore dans le PE. Il est alors nécessaire de prendre en compte un terme diffusionnel dans le bilan cinétique, relatif à la concentration en dioxyde de chlore :



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

**Équation 11**

$$\frac{\partial [ClO_2]}{\partial t} = D_{ClO_2} \frac{\partial^2 [ClO_2]}{\partial x^2} - k_{1ClO2}[ClO_2][PH] - k_{1sClO2}[ClO_2][AH] - k_7[ClO_2][P^\bullet]$$

où $D_{ClO2}$ représente le coefficient de diffusion du dioxyde de chlore au sein du polyéthylène.

Les constantes $k_{1sClO2}$, $k_{1ClO2}$ et $k_7$, ainsi que le coefficient de diffusion $D_{ClO2}$, ont été déterminés par méthode inverse à partir des données expérimentales [COL09a, COL09b]. Les valeurs sont indiquées dans le Tableau II-5.

| Paramètre | Facteur pré-exponentiel *(en l.mol$^{-1}$.s$^{-1}$ ou en s$^{-1}$)* | Energie d'activation *(en kJ.mol$^{-1}$)* | Valeur à 15°C | Valeur à 40°C |
|---|---|---|---|---|
| $k_{1sClO2}$ | / | / | $5,0 \times 10^{-2}$ | / |
| $k_{1ClO2}$ | / | / | / | $2,7 \times 10^{-5}$ |
| $k_7$ | $6,6 \times 10^9$ | 21,1 | $9,8 \times 10^5$ | $2,0 \times 10^6$ |
| $D_{ClO2}$ | / | / | $2,0 \times 10^{-11}$ | / |

**Tableau II-5 : Valeurs des paramètres relatifs au dioxyde de chlore**

### *II.3.1.3 Efficacité des stabilisants au contact du dioxyde de chlore*

Les valeurs des constantes cinétiques ainsi déterminées permettent d'expliquer l'oxydation très rapide du polyéthylène en présence de dioxyde de chlore. Il existe un rapport d'environ $2.10^3$ entre les constantes de vitesse $k_{1sClO2}$ (réaction dioxyde de chlore / stabilisants) et $k_{1ClO2}$ (réaction dioxyde de chlore / PE) :

$$\frac{k_{1sClO2}}{k_{1ClO2}} = \frac{5,0.10^{-2}}{2,7.10^{-5}} \approx 1,9.10^3$$

Les antioxydants phénoliques AH sont donc près de 2000 fois plus réactifs que le PE en présence de dioxyde de chlore, ce qui explique pourquoi ils sont rapidement consommés. Leur action est donc très limitée. C'est probablement une propriété générale de l'oxydation radicalaire en chaîne à basse température par amorçage extrinsèque [RIV06].
Une fois que les phénols ont été totalement consommés dans la couche superficielle, la réaction ($I_{ClO2}$) initialement lente, devient alors prédominante : le polyéthylène est attaqué directement par le dioxyde de chlore accélérant ainsi, de façon catastrophique, le processus d'oxydation.

Azhdar *et al*. ont mis au point une nouvelle méthode pour déterminer l'efficacité des stabilisants présents dans les polyoléfines, en particulier l'Irganox 1010, lorsqu'ils sont en contact avec une solution de chlore ou de dioxyde de chlore à 10 ppm et 70°C [AZH09]. Ils montrent que la disparition des antioxydants est essentiellement due à la réaction avec le dioxyde de chlore, et que leur migration dans la phase aqueuse a lieu dans des proportions beaucoup plus faibles. Par ailleurs, le temps d'exposition nécessaire pour que l'ensemble des antioxydants réagissent, semble dépendre de la concentration initiale en antioxydants d'une façon non-linéaire (courbure positive).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### *II.3.1.4 Comparaison amorçage intrinsèque / extrinsèque*

La caractéristique essentielle de l'oxydation du PE par le dioxyde de chlore réside dans le mode d'amorçage : l'intervention d'une espèce extérieure pour créer des radicaux $P^{\bullet}$ et ainsi amorcer le mécanisme d'oxydation.
La Figure II-12 compare l'évolution de la concentration au cours du temps des hydroperoxydes POOH, et d'une espèce extrinsèque, notée X :

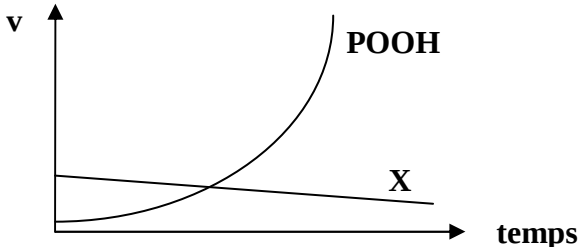



**Figure II-12 : Evolution des vitesses d'amorçage extrinsèque et intrinsèque**

Plusieurs points sont à noter :

- L'amorçage extrinsèque devient rapidement négligeable devant l'amorçage intrinsèque dû aux POOH [COL03b]. En effet, les hydroperoxydes sont régénérés par le mécanisme d'oxydation lors des étapes de propagation : c'est un phénomène auto-accéléré, alors que les espèces X sont définitivement consommées.
- Cependant, l'amorçage extrinsèque accélère de manière significative le processus d'oxydation. En effet, il produit des radicaux $P^{\bullet}$ qui vont subir le mécanisme d'oxydation avant de se régénérer en hydroperoxydes POOH.

L'influence d'un amorçage extrinsèque se fait donc ressentir au début du processus d'oxydation où il favorise son amorçage. Il devient ensuite rapidement négligeable.

## II.3.2. Cas du chlore

Dans la littérature existante, beaucoup d'études concernent le comportement du PE en milieu chloré [DEA01, DEA06, HAS04, GIL99, IFW98, WHE09], mais très peu d'auteurs ont été en mesure de proposer un mécanisme de dégradation du PE par le chlore. L'étude de la dégradation du polyéthylène par le chlore s'avère donc primordiale et constitue une lacune majeure des travaux rapportés dans ce domaine. C'est la raison pour laquelle nous avons étendu nos recherches sur la dégradation du polyéthylène en milieu chloré hors du cadre du transport d'eau potable.

Dans la littérature, les avis divergent sur les espèces réactives responsables de l'oxydation du PE. La chimie du chlore en milieu aqueux étant très complexe, le débat reste entièrement ouvert sur l'espèce réactive qui provoquerait l'oxydation. Plusieurs arguments sont avancés :

- Gill *et al.* en 1999 [GIL99], suggèrent que le chlore génère de l'oxygène actif qui serait responsable d'une oxydation rapide du polymère :

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$$
$$2\ HClO \rightarrow 2\ HCl + O_2\ (actif)$$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Cette hypothèse est envisageable, mais elle n'a que très peu été évoquée dans la littérature. Nous ne la retiendrons pas pour la détermination de notre mécanisme.

- Hassinen *et al.* [HAS04] font remarquer, en 2004, la faible solubilité et la faible diffusivité des ions et radicaux dans le polymère. Si une espèce est capable de diffuser sur une certaine distance dans l'épaisseur, c'est certainement une molécule non dissociée : $Cl_2$ ou $Cl_2O$ ou $ClO_2$. Dans ce cas, comment ces espèces interagissent avec le polyéthylène ? Aucun mécanisme n'a été proposé.

D'autres auteurs ont émis l'hypothèse que des radicaux libres seraient présents dans une solution de chlorure de sodium. On peut citer ainsi les travaux suivants :

- En 1954, Gustaf Holst publie une revue sur la chimie des agents d'oxydation et de blanchiment [HOL54]. Dans cet article, il présente, entre autres, l'action des composés halogénés et notamment les composés du chlore : $Cl_2$, $ClO^-$, $ClO_2$, qu'il décrit en termes de potentiel d'oxydoréduction et de solubilité. A partir d'une étude de la dégradation de la cellulose, il propose un mécanisme radicalaire expliquant la formation d'espèces réactives dans l'eau de Javel et permettant de justifier le caractère oxydant de cette solution. Le mécanisme proposé est le suivant :

$$\begin{aligned} HOCl + ClO^- &\rightarrow ClO^\bullet + Cl^- + OH^\bullet \\ OH^\bullet + ClO^- &\rightarrow ClO^\bullet + OH^- \\ ClO^\bullet + ClO^- + OH^- &\rightarrow 2Cl^- + O_2 + OH^\bullet \end{aligned}$$

  Ce mécanisme met en évidence deux intermédiaires de réaction, les radicaux $ClO^\bullet$ et $OH^\bullet$ susceptibles d'attaquer la cellulose. Cependant, Holst ne propose aucun mécanisme de dégradation par l'eau de Javel.

- Les travaux d'Utsumi *et al.* en 1994 [UTS94] viennent confirmer ce mécanisme. Ils ont cherché à déterminer les espèces oxygénées actives générées lors des traitements de l'eau, tels que la chloration ou l'ozonation. La technique de résonance électron-spin (ESR) a été utilisée pour déterminer les radicaux libres instables générés lors du procédé de chloration. Des solutions de différentes concentrations en chlore ont été analysées : 2, 5, 25 et 140 ppm. Dans tous les cas, les spectres obtenus indiquent la présence de radicaux hydroxyle $OH^\bullet$.

- Le mécanisme proposé par Holst a été repris par Khatua *et al.* en 1997 [KHA97] lors d'une étude sur la dégradation au chlore de polyuréthane à base de polyéther. Selon eux, l'espèce réactive serait un hydroperoxyde de la forme : $Cl_2OOH$, formé à partir de deux molécules d'acide hypochloreux HClO et de radicaux $OH^\bullet$ qui proviendraient du mécanisme de Holst :

$$\begin{aligned} HOCl + HOCl &\rightarrow Cl_2O + H_2O \\ Cl_2O + OH^\bullet &\rightarrow Cl_2OOH \end{aligned}$$

Le mode d'action de ces espèces sera quant à lui discuté au paragraphe III.3.1.

*Conclusion partielle :*
Dans cette partie, nous a avons pu établir, à partir de la littérature, le mécanisme de thermo-oxydation du polyéthylène stabilisé. La présence de désinfectants dans le réseau de distribution d'eau potable montre clairement une oxydation précoce des branchements. Le cas du dioxyde de chlore semble maintenant relativement bien compris : la structure radicalaire du $ClO_2$ ne fait pas de doute sur la nature de l'attaque du PE. Une étude menée en 2009 [COL09a] a clairement mis en évidence une oxydation radicalaire selon un mécanisme de



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

coupure de chaînes. Dans le cas du chlore, les choses sont beaucoup moins claires. Le comportement du chlore en solution aqueuse étant très complexe, il est difficile de savoir quelle espèce pourrait potentiellement réagir avec le polyéthylène et de quelle manière.
La partie suivante propose de construire une base de données expérimentale sur la quelle nous nous appuierons pour déterminer un mécanisme de dégradation approprié, et les constantes de vitesses associées, de manière à pouvoir simuler au mieux le vieillissement du PE au contact du chlore.

# III. MISE EN EVIDENCE DE L'OXYDATION AU CONTACT DU CHLORE

Dans la littérature, les auteurs sont unanimes pour dire qu'il se produit une dégradation du PE au contact du chlore. Cependant le mécanisme de dégradation n'est toujours pas totalement élucidé, même si plusieurs hypothèses sont envisagées. Nous proposons dans cette partie de mieux comprendre ce mécanisme en analysant des échantillons vieillis de façon accélérée selon différentes techniques. Ces observations permettront de proposer un modèle cinétique cohérent et représentatif des résultats obtenus.

## III.1. Matériaux et techniques

### III.1.1. Matériaux étudiés et choix des géométries

L'étude a été menée sur deux types de polyéthylène haute densité :

- un PE sans stabilisant et sans noir de carbone, que l'on appellera par la suite "PE non stabilisé",
- un PE avec stabilisant et avec noir de carbone, que l'on appellera par la suite "PE stabilisé".

La comparaison des films de PE non stabilisé et de PE stabilisé nous renseignera sur l'influence et l'efficacité des antioxydants sur la cinétique de vieillissement. Le Tableau II-6 récapitule les caractéristiques fournies par les fabricants des 2 nuances de PE.

| Matériau | Fournisseur | Xc | Mw | Ip | TIO à 190°C | % noir de carbone |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PE non stabilisé | / | 45 % | 143,3 kg/mol | 19,1 | 0 | 0 % |
| PE stabilisé | Ryb | 55 % | 203,1 kg/mol | 20,3 | > 20 min | 2,2 % |

**Tableau II-6 : Caractéristiques physico-chimiques des PE stabilisé et non-stabilisé**

Le PE stabilisé se présente sous plusieurs formes :

- des carrés d'une épaisseur de 3,8 mm environ, issus de plaques injectées à partir des granulés utilisés pour l'extrusion des tubes,
- des films minces d'une épaisseur de 100 µm environ, pressés à chaud à partir des carrés épais injectés,
- des tubes en PEHD extrudés dont l'épaisseur de paroi est de 4 mm environ. Ces tubes commerciaux, fabriqués par la société Ryb, sont identiques à ceux posés dans les réseaux d'eau potable.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Le PE non stabilisé se présente, quant à lui, uniquement sous forme de films minces pressés à chaud, d'une épaisseur d'environ 100 µm également. Les géométries sont illustrées par la Figure II-13.

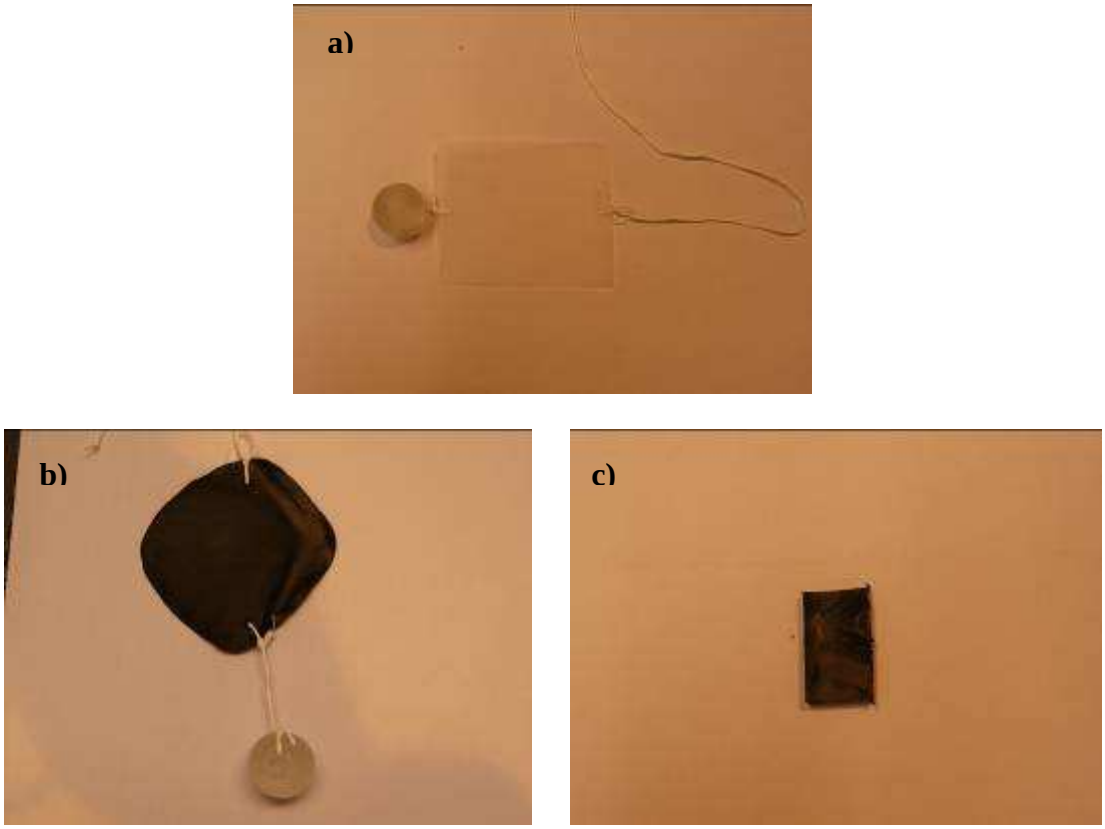



**Figure II-13 : Photos des échantillons de PE : a) film de PE non stabilisé (100 µm), b) film de PE stabilisé (100 µm) et c) carré épais de PE stabilisé (3,8 mm)**

Dans le cas de films minces, la dégradation peut être considérée comme homogène dans l'échantillon. On peut alors s'affranchir du terme diffusionnel qu'il sera impératif de prendre en compte le cas d'échantillons épais, tels que les carrés et les tubes en PEHD (cf. paragraphe IV). En effet, dès lors que l'épaisseur devient non négligeable, un gradient de dégradation s'établit au sein de l'échantillon. Il est exclusivement dû à la diffusion du dioxygène et de l'agent de désinfection (ici le chlore) dans le PE. La dégradation est donc maximale sur la surface externe et nulle au cœur de l'échantillon. Dans toute cette partie, nos films représenteront cette surface externe.

Une étude de Rivation *et al.* en 2004 [RIV04] a montré que des films de polypropylène (PP) de 200 µm d'épaisseur, irradiés par une source de rayons γ, présentent un gradient d'oxydation non négligeable dans l'épaisseur. Même si la nature du matériau et le mode de vieillissement diffèrent, on peut raisonnablement penser que la dégradation de nos films de PE sera homogène dans l'épaisseur, étant donné que leur épaisseur est inférieure à 200 µm.

### III.1.2. Conditions d'exposition

Les échantillons sont immergés dans une solution de chlore à température ambiante. Les bains sont préparés à partir d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium NaClO concentrée



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

à 9,6% (appelé aussi eau de Javel), soit 100 g/L, du groupe 5S. Cette solution mère a été diluée jusqu'à atteindre une concentration en chlore de 70, 400 et 4000 ppm. Le pH est ajusté et maintenu constant égal à 7, grâce à l'ajout d'acide chlorhydrique dilué, provenant d'une solution commerciale concentrée à 37% Normapur fournie par VWR. Cette valeur correspond au pH observé dans les réseaux d'eau potable pour des conditions moyennes de désinfection. Pour un tel pH, le diagramme de répartition des espèces nous indique la présence d'ions hypochlorite $ClO^-$ et d'acide hypochloreux HClO en concentration équimolaire.
Sachant que ces espèces deviennent instables pour des températures supérieures à 40°C (cf. Chapitre I), nous avons choisi de mener les essais à température ambiante pour les fortes concentrations (400 et 4000 ppm) et à 40°C pour la solution à 70 ppm.

Les films minces de PE stabilisé et non stabilisé, ainsi que les carrés épais de PE stabilisé issus des plaques injectées, sont immergés dans les solutions de 400 et 4000 ppm. Ces dernières sont changées régulièrement pour maintenir une concentration en chlore constante.
Les tubes extrudés de PE stabilisé sont exposés à la solution de 70 ppm grâce à un dispositif pilote spécialement conçu pour l'étude : il s'agit d'une boucle capable de faire recirculer en continu la solution de chlore à l'intérieur de branchements en PEHD, à pression atmosphérique (cf. Figure II-14). Six tubes peuvent être exposés simultanément à une même solution de chlore. L'instrumentation du pilote permet la régulation en temps réel de la température, du débit et de la concentration en désinfectant. Le contrôle des paramètres et leur ajustement est également réalisable en temps réel via un écran tactile de supervision.

**Figure II-14 : Photo d'une boucle du pilote de vieillissement par recirculation d'une solution de chlore ou dioxyde de chlore [GAU09]**

Toutes les conditions d'exposition des échantillons sont récapitulées dans le Tableau II-7.

| Type d'exposition | Type d'échantillons | Température | $[Cl_2]$ | Durée d'exposition |
|---|---|---|---|---|
| Immersion | Films minces de PE stabilisé et non stabilisé<br>Carrés épais injectés de PE stabilisé | 20°C | 4000 ppm | 1 / 2 / 3 / 4 et 5 semaines |
| | | | 400 ppm | 2.5 / 5 / 8 / 11 / 14 semaines |
| Boucle en recirculation | Tubes extrudés de PE stabilisé | 40°C | 70 ppm | 3 / 8 / 16 /18 / 24 / 26 / 32 / 34 / 43 et 48 semaines |

**Tableau II-7 : Tableau récapitulatif des conditions de vieillissement des échantillons**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Afin de suivre la cinétique de vieillissement du PE, les échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers. La durée totale d'exposition ainsi que la fréquence de prélèvement varie selon la concentration en chlore de la solution de vieillissement :

- $[Cl_2]$ = 4000 ppm : 5 semaines d'exposition avec un prélèvement chaque semaine,
- $[Cl_2]$ = 400 ppm : 14 semaines d'exposition avec un prélèvement toutes les 2 à 3 semaines,
- $[Cl_2]$ = 70 ppm : 48 semaines d'exposition avec un prélèvement toutes les 5 à 8 semaines.

Les durées exactes d'exposition sont également rappelées au Tableau II-7.

### III.1.3. Techniques de caractérisation mises en œuvre

Afin de suivre et de quantifier une éventuelle dégradation du PE au contact du chlore, l'ensemble des échantillons ont fait l'objet d'un suivi infrarouge, alors que seuls les échantillons minces ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les parties suivantes détaillent les techniques utilisées pour suivre et quantifier la dégradation du PE au contact du chlore.

#### *III.1.3.1 Spectrophotométrie infrarouge*

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. On s'en servira ici pour suivre les transformations à l'échelle moléculaire de l'échantillon au cours de sa dégradation [RIV05].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, de type Brucker IFS 28, qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge se situe entre 4000 $cm^{-1}$ et 400 $cm^{-1}$ et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La résolution est de 4 $cm^{-1}$.
Il existe dans la littérature des tables permettant de relier la longueur d'onde à laquelle l'échantillon absorbe la lumière, au groupement fonctionnel correspondant. Ainsi, il est établi que les carbonyles, principal produit d'oxydation du polyéthylène, absorbent entre 1710 et 1720 $cm^{-1}$.

Selon le type d'échantillon à analyser, l'une ou l'autre des techniques suivantes est privilégiée :

- La spectrophotométrie infrarouge *en transmission* : elle est utilisée pour les échantillons capables de laisser passer le faisceau IR. C'est le cas des échantillons transparents tels que les films minces de PE non stabilisé. On analyse dans ce cas l'intensité du faisceau transmise par l'échantillon.
- La spectrophotométrie infrarouge *en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR)* : elle est utilisée dans le cas de matériaux opaques, tels que les films et carrés de PE stabilisé.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Le principe est identique, mais cette fois, l'intensité réfléchie est analysée, et non l'intensité transmise. C'est une mesure de surface qui nous renseigne sur les modifications chimiques locales, sachant que la profondeur de pénétration du faisceau est alors de quelques microns.

Dans le cas d'une analyse en transmission, il est possible de quantifier la concentration des groupements fonctionnels provoquant l'absorption. En effet, l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \; l \; C$$

Avec :

- A la densité optique à 1718 $cm^{-1}$ (mesurée),
- ε le coefficient d'extinction molaire, exprimé en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ (connue),
- l l'épaisseur du film (mesurée),
- C la concentration de la fonction chimique responsable de l'absorption.

Le coefficient d'extinction molaire relatif aux carbonyles $\varepsilon_{CO}$ est choisi égal à 300 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ [CAR69]. L'absorbance est déduite du spectre IR grâce à une méthode d'intégration spécifique. Elle correspond à la hauteur du pic caractéristique. On peut ainsi calculer la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption à un nombre d'onde donné.

Dans le cas d'une analyse en réflexion, seule une approche qualitative pourra être effectuée. En effet, il n'existe aucune relation reliant l'absorption du faisceau IR à la concentration des éléments absorbants.

### *III.1.3.2 Chromatographie d'exclusion stérique*

Pour suivre les modifications à une échelle macromoléculaire, l'analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique à haute température CES (ou SEC pour Size Exclusion Chromatography) paraît la plus appropriée : elle renseigne sur la distribution des masses molaires de l'échantillon.

Pour réaliser cette mesure, les échantillons sont préalablement dissous à 160°C dans une solution de 1,2,4-trichlorobenzène stabilisée avec de l'hydroxytoluène butylé BHT. Pour les échantillons de PE stabilisé, les solutions dans lesquelles ils ont été dissous sont filtrées avant l'injection dans le système chromatographique. Cette étape n'est pas nécessaire pour les solutions des échantillons de PE non stabilisé, puisqu'ils ne contiennent aucune charge (noir de carbone). L'étalonnage est réalisé avec des polystyrènes couvrant une gamme de masses molaires allant de 5 000 $g.mol^{-1}$ à 7 000 000 $g.mol^{-1}$.

Le principe de la SEC est basé sur la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère. En effet, suivant leur taille, les molécules éluées peuvent plus ou moins pénétrer dans les pores du "gel" poreux rigide (phase stationnaire) dont sont remplies les colonnes. Ainsi, les molécules les plus petites sont davantage retenues que les plus grosses, d'où un temps de rétention plus long pour les premières que pour les secondes. En sortie de colonne,



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

des détecteurs viscosimétriques et réfractométriques fournissent le nombre de macromolécules sortant de la colonne à un instant donné.

A partir de ces données, il est possible de calculer la masse molaire en nombre $M_n$ et en poids $M_w$ de l'échantillon, ainsi que l'indice de polymolécularité Ip. En appelant $N_i$ le nombre de moles de masses $M_i$, on définit ces grandeurs sont définies par :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \qquad M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \qquad \text{et} \qquad I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Notons qu'une diminution de l'indice de polydispersité correspond à un rétrécissement de la distribution des masses molaires au sein de l'échantillon.

Pour cette technique, les échantillons doivent être homogènes dans l'épaisseur, c'est pourquoi seuls les films minces de PE stabilisé et non stabilisé ont été analysés.

## III.2. Résultats expérimentaux

### III.2.1. Transformations à l'échelle moléculaire

#### *III.2.1.1 Spectroscopie infrarouge en transmission*

Rappelons que pour le mode en transmission, seuls les échantillons transparents peuvent être analysés. Nous n'avons donc étudié ici que les films de PE non stabilisé, après immersion à 400 et 4000 ppm. La comparaison des spectres sur un domaine allant de 4000 $cm^{-1}$ à 400 $cm^{-1}$ montre que la modification majeure réside dans l'apparition d'un pic à 1715 $cm^{-1}$, dont la hauteur augmente avec la durée d'exposition (cf. Figure II-15). Cette longueur d'onde est caractéristique de la présence de carbonyles (liaison C=O) dans l'échantillon.

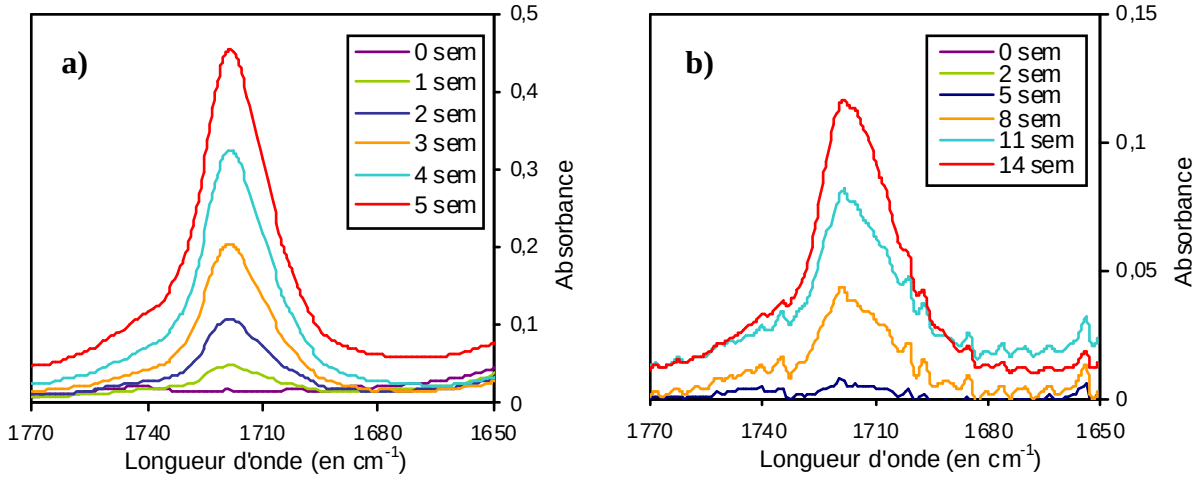



**Figure II-15 : Evolution du pic d'absorption à 1720 $cm^{-1}$ pour les films de PE non stabilisé, a) à 400 ppm, b) à 4000 ppm**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

L'apparition de carbonyles ne peut être attribuée qu'à un processus d'oxydation du polyéthylène (cf. paragraphe II.1.2.1). Ces premiers résultats suggèrent que la solution de chlore génère une espèce qui pourrait être à l'origine de ce processus d'oxydation. En effet, le processus de thermo-oxydation seul, à 20°C, conduit également à la formation de carbonyles mais pour des durées d'exposition bien plus élevées que celles de l'étude (16 semaines à 20°C [KHE06a]). Cette première caractérisation montre que l'espèce réactive générée par la solution de chlore accélère de manière significative l'oxydation du polyéthylène.

Une méthode d'intégration disponible via le logiciel d'acquisition des données nous permet de calculer avec précision la hauteur maximale du spectre entre 1680 et 1775 $cm^{-1}$, donc l'absorbance due aux carbonyles. En appliquant la loi de Beer-Lambert, on peut donc connaître la concentration de l'espèce dans l'échantillon. La Figure II-16 montre l'évolution de cette concentration au cours du vieillissement, à 400 et 4000 ppm.

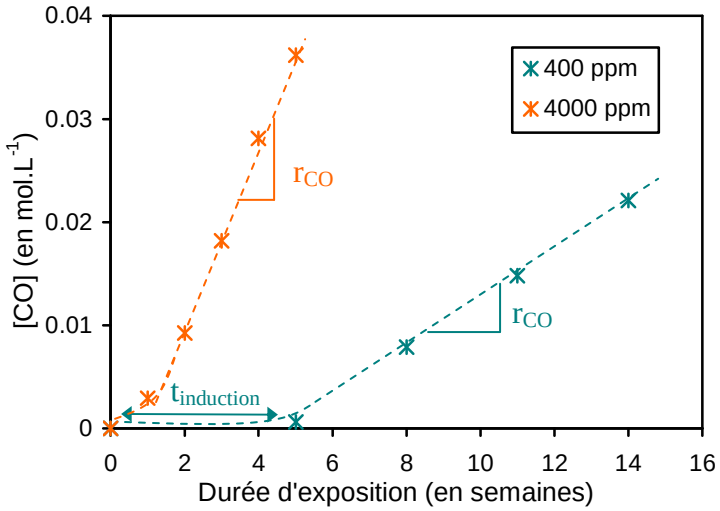



**Figure II-16 : Evolution de la concentration en carbonyles pour les films de PE non stabilisé**

D'après ce graphe, plusieurs phénomènes sont à noter :

- La période d'induction à l'oxydation du PE dépend de la concentration en chlore dans la solution : elle est quasi inexistante à très forte concentration (4000 ppm), mais dure près de 4 semaines pour une concentration dix fois plus faible (400 ppm).
- La vitesse d'oxydation $r_{CO}$, déterminée à l'issue de la période d'induction, semble dépendre également de la concentration en chlore : un facteur 4 est estimé entre les vitesses d'oxydation à 4000 et 400 ppm.

Ces phénomènes confirment l'idée qu'une espèce issue de la solution de chlore amorce le processus d'oxydation du polyéthylène. L'étape d'amorçage ne serait pas due uniquement à la décomposition des hydroperoxydes, mais aussi à la formation de nouveau radicaux $P^{\bullet}$ à partir d'une espèce externe. On parle, dans ce cas, d'amorçage extrinsèque. Cela confirme le fait que le temps d'induction est dépendant de la concentration en chlore : plus elle est élevée, plus la production de radicaux $P^{\bullet}$ est importante dès le départ.
Même si l'amorçage extrinsèque a tendance à accélérer considérablement le phénomène d'oxydation, la proportion de radicaux $P^{\bullet}$ formés à partir de ce type d'amorçage devient rapidement négligeable devant celle issue de la décomposition des hydroperoxydes. Cela est dû au caractère auto-accéléré du mécanisme : les radicaux $P^{\bullet}$ formés à partir de l'amorçage



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

extrinsèque reforment des hydroperoxydes POOH qui redonnent ensuite des radicaux $P^{\bullet}$, et ainsi de suite.

### *III.2.1.2 Spectroscopie infrarouge en ATR*

L'utilisation du mode ATR n'implique pas de restriction particulière sur la nature ou la mise en forme des échantillons éligibles pour cette analyse. Tous seront donc analysés de cette façon : PE stabilisé et non stabilisé, films et échantillons épais, vieillis à 70, 400 et 4000 ppm.
Rappelons qu'aucune relation de type Beer-Lambert ne permet de relier l'absorbance à la concentration de l'espèce. Nous travaillerons donc directement sur la valeur de l'absorbance, en considérant que le type de contact échantillon/cristal n'évolue pas, et comparerons les évolutions pour chacun des échantillons.
La même méthode d'intégration que celle définie en transmission, a été utilisée pour déterminer les hauteurs des pics d'absorbance à 1715 $cm^{-1}$. La Figure II-17 présente l'évolution de cette absorbance au cours des vieillissements à 400 et 4000 ppm et pour tous les types d'échantillons.

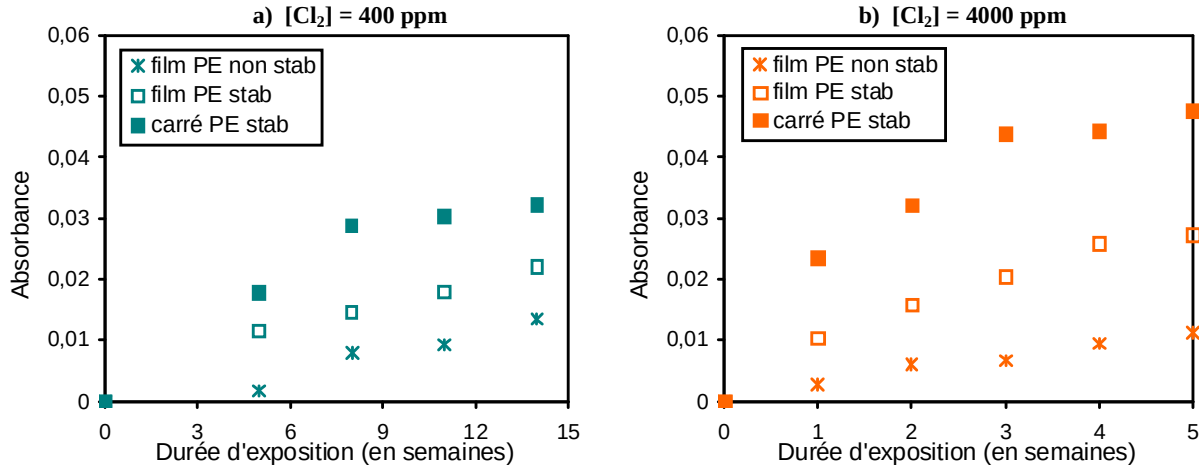



**Figure II-17 : Comparaison des absorbances à 1715 $cm^{-1}$ en ATR pour les 3 types d'échantillons a) à 400 ppm et b) à 4000 ppm**

Elle nous renseigne sur plusieurs choses :

- Les stabilisants n'ont aucune influence sur la cinétique d'oxydation du polyéthylène. Autrement dit, à de telles concentrations, leur rôle apparaît comme négligeable. Cela indique que tous les antioxydants sont consommés dès le début du vieillissement et que la cinétique d'oxydation est principalement gouvernée par la concentration en chlore de la solution.
- La géométrie ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de vieillissement du PE. l'évolution de l'absorbance à 1715 $cm^{-1}$ est identique, que le matériau soit sous forme de film mince ou de carré épais. Cela s'explique par le fait que l'oxydation à la surface de l'échantillon n'est pas contrôlée par la diffusion des stabilisants du centre à la surface pour les conditions d'exposition étudiées.

A la vue des Figure II-17 a) et b), il est tentant de comparer les valeurs des absorbances pour chacun des trois échantillons. Or, des précautions sont à prendre pour des mesures



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

d'absorbance en mode ATR, qui sont uniquement qualitatives. Cela peut s'expliquer par le fait que la qualité du contact entre le cristal et l'échantillon ne soit pas identique pour chaque échantillon, dû à une différence d'état de surface par exemple. Ainsi, il est préférable de comparer des valeurs relatives plutôt que des valeurs absolues. Pour cela, nous proposons de normaliser la valeur de l'absorbance, en la divisant par la valeur maximale atteinte au temps d'exposition le plus long. Cela conduit à la Figure II-18 où l'évolution de l'absorbance relative est tracée uniquement pour les échantillons épais de PE stabilisé (carrés issus de plaques injectées et tubes extrudés) aux trois concentrations : 70, 400 et 4000 ppm.

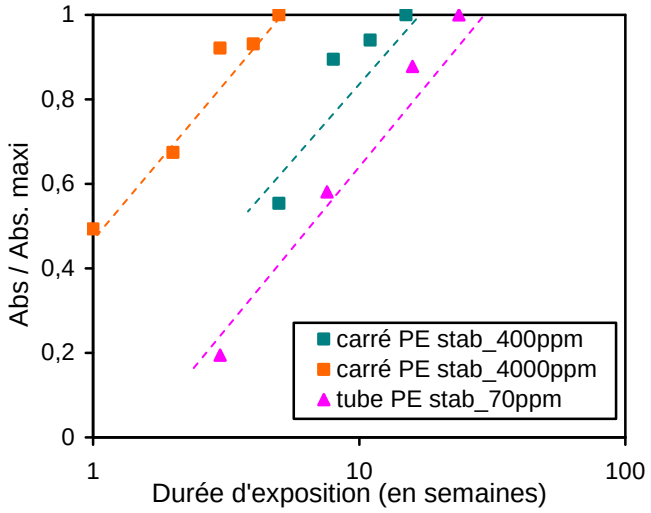



**Figure II-18 : Influence de la concentration en chlore pour les échantillons épais de PE stabilisé (tubes extrudés et carrés injectés) sur l'absorbance relative à 1720 $cm^{-1}$**

Il apparaît que l'absorbance relative en CO est proportionnelle à la valeur de la concentration en chlore. Le taux d'oxydation, qui est aussi la pente de la courbe, peut alors être corrélé à la concentration en chlore par la relation suivante :

$$r_{CO} = K \exp([Cl_2])$$

Cette relation exponentielle est cohérente avec le fait que, à de telles concentrations, l'amorçage de l'oxydation est essentiellement dû à une espèce issue de la solution de chlore (amorçage extrinsèque).

### III.2.2. Transformations à l'échelle macromoléculaire

Puisque des transformations chimiques ont lieu au cours du vieillissement, on peut s'attendre à ce que la formation de carbonyles soit associée à un processus de coupures de chaînes (cf. II.1.1.2.1). Pour suivre ces modifications à l'échelle macromoléculaire, des mesures de masses molaires par SEC ont été réalisées sur les films minces de PE stabilisé et non-stabilisé. A cause de l'extension de la distribution des masses molaires aux très faibles masses, la précision sur les valeurs de $M_n$ est limitée par rapport à celles de $M_w$. C'est pourquoi les résultats sont reportés en termes de $M_w$. Les valeurs de $M_n$ sont néanmoins utilisées pour calculer l'indice de polydispersité $I_p$.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

La Figure II-19 représente l'évolution de la masse molaire en fonction de la durée d'exposition pour les films minces de PE stabilisé et non stabilisé à 400 et 4000 ppm.

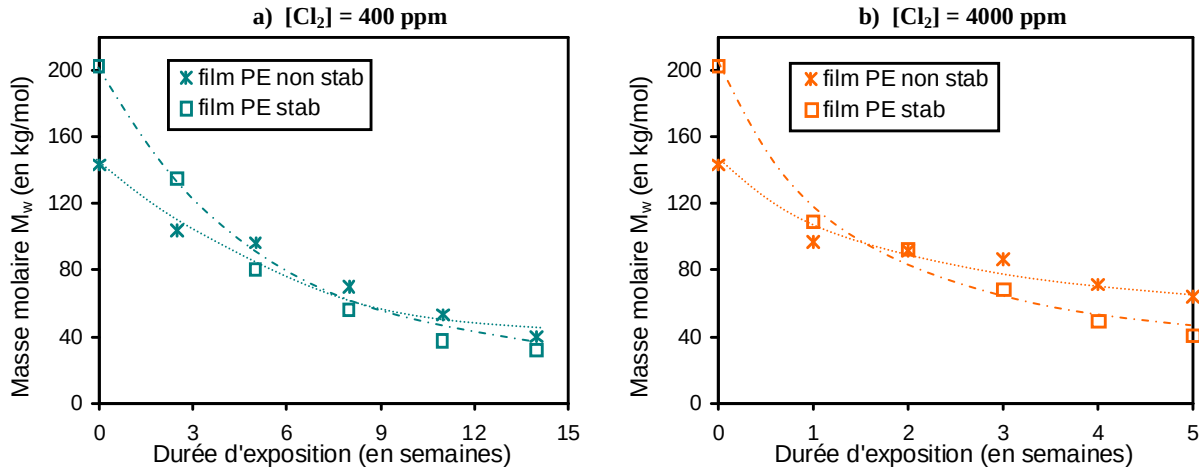



**Figure II-19 : Evolution de la masse molaire $M_w$ des films de PE stabilisé et non stabilisé, en fonction du temps d'exposition a) à 400 ppm et b) à 4000 ppm**

Ces résultats montrent une chute considérable de la masse molaire au cours du vieillissement, et ce, dès la ou les premières semaines d'exposition, quelle que soit la concentration en chlore et quel que soit le type de polyéthylène. Pour les deux concentrations, la masse molaire semble tendre vers une valeur limite de l'ordre de 40 kg/mol, valeur inférieure à celle correspondant à la transition ductile-fragile du PE qui est de l'ordre de 70 ± 30 kg/mol [FAY08].
De plus, la chute de masse molaire semble plus importante dans le PE stabilisé que dans le PE non stabilisé. Cela peut s'expliquer par le fait que l'architecture moléculaire initiale de ce dernier est quelque peu différente : le PE non stabilisé présente plus de branchements que le PE stabilisé.

L'indice de polymolécularité a également pu être mesuré à partir des analyses SEC. Son évolution au cours du vieillissement est tracée sur la Figure II-20.

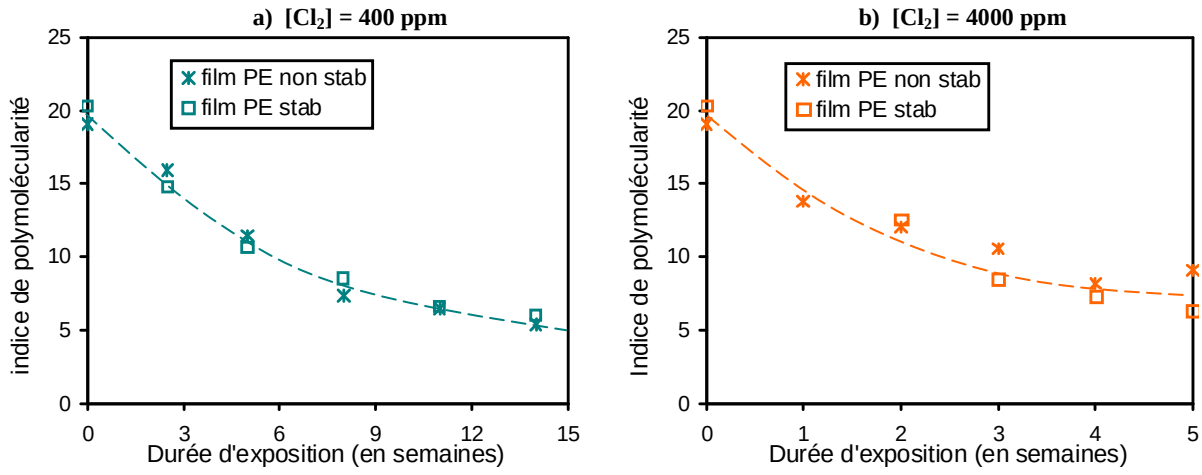



**Figure II-20 : Evolution de l'indice de polymolécularité des films de PE stabilisé et non stabilisé, en fonction du temps d'exposition a) à 400 ppm et b) à 4000 ppm**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Ces résultats montrent une évolution similaire de l'indice de polymolécularité au cours du vieillissement pour les films de PE stabilisé et non stabilisé, et aux deux concentrations. Cela confirme une fois de plus l'impact négligeable des stabilisants sur la cinétique d'oxydation du PE à des concentrations aussi élevées.

La valeur de l'indice de polymolécularité est de 20 avant vieillissement. Après une exposition de 14 semaines à 400 ppm, il vaut environ 5, alors que cette valeur est de l'ordre de 8 après 5 semaines à 4000 ppm.
Une telle diminution de l'indice de polymolécularité indique que le processus de coupures de chaînes se produit de façon homogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon. En effet, si l'oxydation était limitée par un phénomène de diffusion (de l'oxygène, des stabilisants ou du chlore), la dégradation serait hétérogène dans les films, et l'existence d'un front d'oxydation conduirait à une augmentation de l'indice de polymolécularité. De plus, ces résultats indiquent clairement que la réticulation est négligeable lors de l'oxydation du polyéthylène.

Par ailleurs, le caractère aléatoire du processus de coupures de chaînes se traduit par le fait que l'indice de polymolécularité décroit jusqu'à tendre vers une valeur asymptotique de l'ordre de 2. Cela correspond tout à fait aux tendances observées expérimentalement au cours de cette étude.
Sachant que le processus de coupures de chaînes est distribué de façon homogène au sein des films et qu'il n'y a pas de réticulation des chaînes de PE, il est maintenant possible d'estimer le nombre de coupures de chaînes à partir des relations de Saïto (cf. II.1.1.2.1). Pour plus de précisions, nous utiliserons l'équation qui fait appel à la masse molaire en poids $M_w$ :

$$s = 2\left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}}\right)$$

Avec :

- s le nombre de coupures de chaînes (en mol/kg),
- $M_{w0}$ la masse molaire initiale de l'échantillon (en kg/mol),
- $M_w$ la masse molaire de l'échantillon à l'instant t (en kg/mol).

La Figure II-21 représente l'évolution de ces coupures de chaînes au cours du vieillissement.

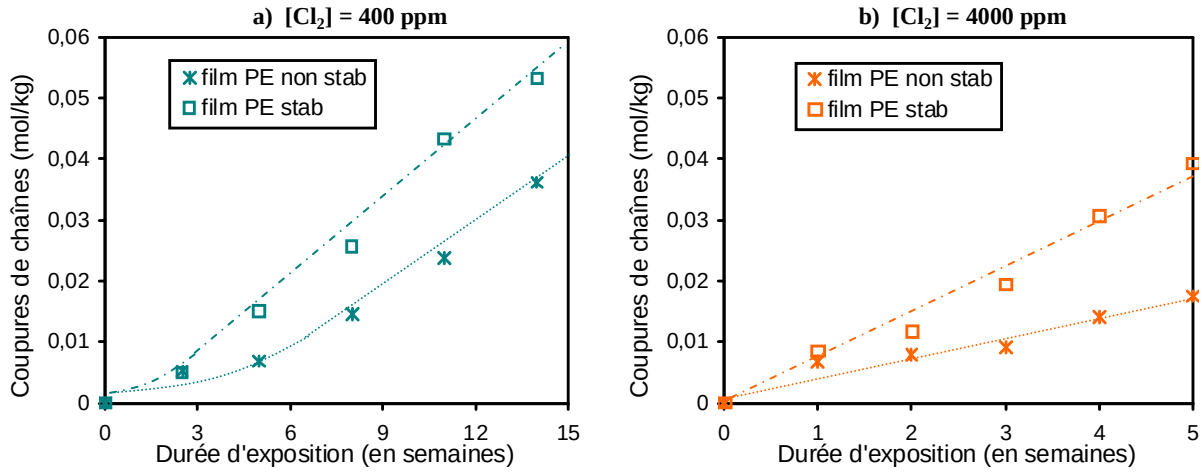



**Figure II-21 : Evolution du nombre de coupures de chaînes dans les films de PE stabilisé et non stabilisé, a) à 400 ppm et b) à 4000 ppm**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Le nombre de coupures de chaînes semble augmenter linéairement à 4000 ppm, alors qu'une période d'induction de quelques semaines est observée à 400 ppm. Ces résultats concordent avec ceux obtenus en spectroscopie infrarouge.
Par ailleurs, on peut remarquer que, pour un temps d'exposition donné, le nombre de coupures de chaînes est systématiquement plus faible pour le PE non stabilisé que pour le PE stabilisé. De même que pour la masse molaire, cela peut s'expliquer par la différence d'architecture macromoléculaire des deux PE : le nombre de branchements est plus important dans le cas du PE non stabilisé que dans le cas du PE stabilisé.

### III.2.3. Lien entre les transformations moléculaires et macromoléculaires

Pour comparer les résultats obtenus aux deux échelles, plaçons-nous dans le cas des films PE non stabilisé, pour lesquels il est possible de calculer une concentration en carbonyles (cf. paragraphe III.2.1.1), et traçons la concentration en carbonyles en fonction du nombre de coupures de chaînes (cf. Figure II-22).

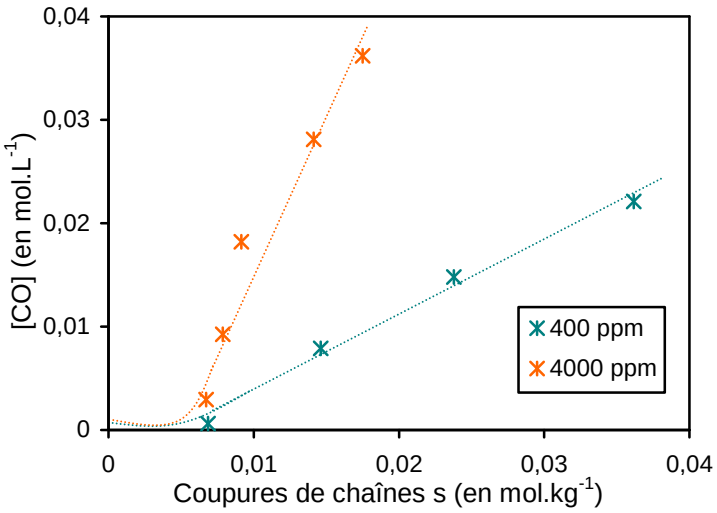



**Figure II-22 : Evolution de la concentration en carbonyles en fonction du nombre de coupures de chaînes**

Il existe une relation évidente entre la formation de carbonyles et la formation de coupures de chaînes. Théoriquement, pour une coupure de chaîne s, on devrait obtenir un carbonyle CO. On remarque que ce n'est pas le cas ici, puisque la pente est différente de 1. A 4000 ppm, elle est même supérieure à 1, ce qui laisse supposer qu'il pourrait y avoir formation de carbonyles sans provoquer de scissions de chaînes.
Le rendement de formation en carbonyles n'est pas de 100 % et sera à prendre en compte dans le modèle à travers deux paramètres, notés $\gamma_{1CO}$ et $\gamma_{1s}$ (cf. paragraphe II.1.2.1)

Cependant, cette relation dépend fortement et de façon surprenante de la concentration en chlore de la solution. Les paramètres $\gamma_{1CO}$ et $\gamma_{1s}$ devront donc prendre en compte cette dépendance dans le modèle proposé.

*Conclusion partielle :*

Les résultats expérimentaux ont clairement mis en évidence une oxydation du PE au contact du chlore selon un mécanisme de coupure de chaîne. Nous sommes donc en mesure de



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

proposer un modèle cinétique associé. La base de données expérimentale ainsi créée va servir de référence pour déterminer les constantes cinétiques du modèle, relatives au chlore.

## III.3. Discussions et modélisation de l'oxydation

### III.3.1. Retour sur l'état de l'art

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe II.3.2, la dégradation du PE au contact du chlore est un phénomène déjà mis en évidence dans plusieurs études. Cependant, plusieurs points sont encore non élucidés à ce jour.

D'une part, l'espèce réactive n'est pas clairement identifiée (cf. paragraphe II.3.2). Certains auteurs pensent que, pour pénétrer dans le PE sur une certaine distance, l'espèce est forcément une espèce non dissociée, tel que $Cl_2$, $Cl_2O$ ou encore $ClO_2$. D'autres pensent que les espèces radicalaires, tels que des radicaux $ClO^{\bullet}$ ou $OH^{\bullet}$, sont présents en solution et susceptibles de réagir avec le PE. La technique de résonance électron-spin a récemment permis de mettre en évidence la présence de radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ dans une solution chlorée, ce qui appuie un peu plus la théorie de radicaux présents en solution.
Nous utiliserons donc, à partir de maintenant, le nom générique $Cl^{\bullet}$ pour désigner, sans les différencier, les différentes espèces radicalaires qui peuvent être présentes en solution et provoquer l'oxydation du PE.

D'autre part, le mécanisme de dégradation n'est pas encore établi de manière claire. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Hypothèse n°1 : Les espèces réactives attaquent directement le PE :

| | | |
|---|---|---|
| Espèce chlorée | → | $Cl^{\bullet}$ |
| $Cl^{\bullet}$ + $–CH_2–$ | → | HCl + $–C^{\bullet}H–$ |
| $–C^{\bullet}H–$ | → | vieillissement |

Cette hypothèse semble peu probable. En effet, les radicaux $–C^{\bullet}H–$ réagissent plutôt par couplage que par coupure et donnent lieu à une réticulation plutôt qu'une dégradation par coupure de chaîne.

*Retour d'expérience* : La diminution de l'indice de polydispersité $I_p$ (cf. paragraphe IV.2) indique que la dégradation du PE se fait exclusivement par coupures statistiques de chaînes (réticulation négligeable). Nous mettrons donc cette hypothèse de côté.

- Hypothèse n°2 : Les espèces chlorées génèrent des radicaux qui attaquent le PE et amorcent des chaînes d'oxydation (ce qui suppose la présence d'$O_2$) :

| | | |
|---|---|---|
| Espèce chlorée | → | $Cl^{\bullet}$ |
| $Cl^{\bullet}$ + $–CH_2–$ | → | HCl + $–C^{\bullet}H–$ |
| $–C^{\bullet}H–$ + $O_2$ | → | $–CHOO^{\bullet}–$ |
| | | |
| $–CHOO^{\bullet}–$ | → | oxydation radicalaire en chaîne |
| | → | coupure de chaînes |

Cette hypothèse semble plus réaliste que la précédente, puisque la période d'induction va diminuer avec la vitesse d'amorçage due aux radicaux $Cl^{\bullet}$.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*Retour d'expérience :* La dépendance de la période d'induction avec la concentration en chlore (cf. III.2.1) laisse fortement soupçonner qu'une étape d'amorçage extrinsèque du type $Cl^{\bullet}$ + $–CH_2–$ → HCl + $–{}^{\bullet}CH–$ se produit et amorce le mécanisme d'oxydation du PE. De plus, ce mécanisme propose la formation de coupures de chaînes, ce qui a été observé expérimentalement (cf. III.2.2).

- Hypothèse n°3 : Dans le cas d'un PE stabilisé, le scénario 2 conduirait à la consommation des stabilisants dès le début de l'exposition. Ils déprotègent donc le PE vis à vis de l'oxydation, d'où une diminution de la durée de vie.

*Retour d'expérience :* A de telles concentrations, le temps d'induction est quasiment identique que le PE soit stabilisé ou non (cf. III.2.1). Ceci laisse supposer que les stabilisants sont rapidement consommés par le chlore et qu'ils ne jouent donc plus leur rôle d'antioxydants. Une façon de confirmer cette hypothèse serait d'analyser la réactivité des antioxydants avec le chlore.

Nous retiendrons pour la détermination de notre mécanisme d'oxydation les deux dernières hypothèses.

Une justification supplémentaire de l'étape de transfert de radical à la chaîne de polyéthylène ($Cl^{\bullet}$ + $–CH_2–$ → HCl + $–C^{\bullet}H–$) se trouve dans l'étude de Torres *et al*. [TOR03] sur la chloration d'un film de PE exposé à des radicaux de chlore $Cl^{\bullet}$ sous vide. Ces radicaux sont générés par dissociation d'une partie des molécules de chlore $Cl_2$. Les échantillons de PE sont alors exposés à un mélange $Cl^{\bullet}/Cl_2$. Pour expliquer l'apparition d'une couche de polyéthylène chloré contenant des groupements CCl et $CCl_2$, les auteurs ont proposé le mécanisme suivant :

$$–CH_2– + Cl^{\bullet} \rightarrow –C^{\bullet}H– + HCl$$
$$–C^{\bullet}H– + Cl^{\bullet}/Cl_2 \rightarrow –CHCl– + Cl^{\bullet}$$
$$–CHCl– + Cl^{\bullet} \rightarrow –C^{\bullet}Cl– + HCl$$
$$–C^{\bullet}Cl– + Cl^{\bullet}/Cl_2 \rightarrow –CCl_2– + Cl^{\bullet}$$

Le manque de réactivité du PE vis-à-vis du chlore gazeux $Cl_2$ montre que les radicaux $Cl^{\bullet}$ sont nécessaires pour initier la réaction. Cette étape d'initiation est comparable à ce qui a été proposé précédemment.

Si l'implémentation de ce mécanisme dans le modèle cinétique parvient à rendre compte des résultats expérimentaux, alors la nature exacte des radicaux pourra être identifiée par une étude approfondie.

### III.3.2. Modèle cinétique proposé

Rappelons que le nom générique $Cl^{\bullet}$ est utilisé pour désigner les différentes espèces radicalaires présentes en solution. Ce terme regroupe à la fois les radicaux $ClO^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$, mais aussi d'autres types de radicaux éventuels.

Pour modéliser la dégradation du PE au contact du chlore, nous nous placerons, dans un premier temps, dans le cas des échantillons minces non stabilisés pour lesquels la dégradation est considérée comme homogène dans l'épaisseur. La diffusion des espèces est donc négligée



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

dans le cas présent. Toutefois, elle sera étudiée plus en détail dans une prochaine partie, et intégrée au modèle via une loi de Fick (cf. paragraphe IV).

La principale hypothèse de notre modèle consiste à dire que les radicaux $Cl^{\bullet}$ sont à l'origine de la formation de radicaux alkyl $P^{\bullet}$, selon un amorçage de type extrinsèque. Les autres réactions proviennent du mécanisme en boucle fermée utilisé pour modéliser la thermo-oxydation du PE pur (cf. II.1.2.1). Le mécanisme devient donc :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ($I_u$) | POOH | → | $2\ P^{\bullet} + \gamma_{1S}\ s + \gamma_{1CO}\ PO$ | $k_{1u}$ |
| ($I_b$) | 2 POOH | → | $P^{\bullet} + PO_2^{\bullet} + \gamma_{1S}\ s + \gamma_{1CO}\ PO$ | $k_{1b}$ |
| ($I_{Cl2}$) | $Cl^{\bullet} + PH$ | → | $P^{\bullet}$ + produits | $k_{1cl2}$ |
| (II) | $P^{\bullet} + O_2$ | → | $PO_2^{\bullet}$ | $k_2$ |
| (III) | $PO_2^{\bullet} + PH$ | → | $POOH + P^{\bullet}$ | $k_3$ |
| (IV) | $P^{\bullet} + P^{\bullet}$ | → | produits inactifs + $\gamma_4$ ret | $k_4$ |
| (V) | $P^{\bullet} + PO_2^{\bullet}$ | → | produits inactifs + $(1-\gamma_5)$ POOH + $\gamma_5$ ret | $k_5$ |
| (VI.0) | $PO_2^{\bullet} + PO_2^{\bullet}$ | → | $[PO^{\bullet}\ {}^{\bullet}OP]_{cage} + O_2$ | $k_{60}$ |
| (VI.1) | $[PO^{\bullet}\ {}^{\bullet}OP]_{cage}$ | → | POOP + ret | $k_{61}$ |
| (VI.2) | $[PO^{\bullet}\ {}^{\bullet}OP]_{cage}$ | → | P=O | $k_{62}$ |
| (VI.3) | $[PO^{\bullet}\ {}^{\bullet}OP]_{cage}$ | → | $2\ P^{\bullet} + 2\gamma_{1S}\ s + 2\gamma_{1CO}\ PO$ | $k_{63}$ |

On remarque la présence d'une étape d'amorçage supplémentaire ($I_{Cl2}$), extrinsèque, qui génère des radicaux $P^{\bullet}$ à partir de radicaux $Cl^{\bullet}$. A ce stade, l'amorçage intrinsèque, due à la décomposition des hydroperoxydes POOH, est négligeable. Les radicaux $P^{\bullet}$ réagissent ensuite avec l'oxygène pour reformer des hydroperoxydes (réactions (II) et (III)). Une fois que leur concentration est suffisamment élevée, l'amorçage intrinsèque redeviendra prédominant.

Les équations différentielles associées à ce schéma sont rappelées en Annexe 2. Les valeurs des constantes de vitesse, ainsi que les concentrations initiales, sont identiques à celles définies au paragraphe II.1.2.3.2. Les seules inconnues sont les grandeurs relatives à l'étape d'amorçage extrinsèque ($I_{Cl2}$) :

- la concentration initiale des radicaux $Cl^{\bullet}$ : La solubilité du chlore dans le PE n'étant pas connue, il est impossible de déterminer leur concentration dans le PE. Pour contourner ce problème, nous avons choisi, dans un premier temps, de prendre la même valeur de solubilité que celle utilisée dans le modèle au dioxyde de chlore [COL09a]. Elle a ensuite été ajustée pour simuler au mieux nos résultats expérimentaux.
- la constante de vitesse $k_{1Cl2}$ : Nous considérerons ici que celle-ci est, par définition, indépendante de la concentration en chlore.

Pour contraindre l'identification de ces paramètres, nous supposerons que le rapport entre les concentrations initiales en radicaux $Cl^{\bullet}$ dans le PE à 4000 et 400 ppm vaut 10 :

$$[Cl^{\bullet}]_{4000\ ppm} / [Cl^{\bullet}]_{400\ ppm} = 10$$

Autrement dit, on considérera que la concentration en chlore au sein du polymère est proportionnelle à la concentration de chlore dans le milieu d'exposition.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Le modèle permet non seulement de calculer l'évolution de la concentration en carbonyles au cours du temps, mais aussi le nombre de coupures de chaînes, par intégration des équations suivantes (cf. paragraphe II.1.2.1) :

**Équation 7**

$$\frac{d[PO]}{dt} = \gamma_{1CO} k_{1u} [POOH] + \gamma_{1CO} k_{1b} [POOH]^2 + k_{62} \left[ PO^{\bullet\bullet} OP \right]_{cage} + 2\gamma_{1CO} k_{63} \left[ PO^{\bullet\bullet} OP \right]_{cage}$$

**Équation 8**

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_{1S} k_{1u} [POOH] + \gamma_{1S} k_{1b} [POOH]^2 + 2\gamma_{1S} k_{63} \left[ PO^{\bullet\bullet} OP \right]_{cage}$$

Ainsi, grâce aux relations de Saïto (cf. II.1.1.2.1), il est possible d'estimer la masse molaire de l'échantillon :

$$M_w = \left( \frac{s}{2} + \frac{1}{M_{w0}} \right)^{-1}$$

### III.3.3. Accord modèle / expérience

A ce stade, le modèle développé ne prend pas encore en compte la présence de stabilisant. C'est pourquoi les paramètres manquants n'ont pu être déterminés et optimisés qu'à partir des courbes [CO] = f(t) et $M_w$ = f(t) pour les films de PE non stabilisé, selon une méthode inverse.

Les résultats expérimentaux ont montré une dépendance des rendements $\gamma_{1CO}$ et $\gamma_{1s}$ avec la concentration en chlore de la solution (cf. paragraphe III.2.3). Nous avons donc pu jouer sur leur valeur pour raffiner encore la simulation et ajuster au mieux les courbes.
Les jeux de paramètres optimaux sont récapitulés dans le Tableau II-8. Ce sont ceux qui nous donnent les meilleurs résultats quant à la simulation des résultats expérimentaux.

| Paramètre | 400 ppm | 4000 ppm |
|---|---|---|
| $k_{1Cl2} * [Cl]_{0\ PE}$ | $7{,}5.10^{-10}\ s^{-1}$ | $7{,}5.10^{-9}\ s^{-1}$ |
| $\gamma_{1CO}$ | 0,6 | 1 |
| $\gamma_{1s}$ | 0,6 | 0,4 |

**Tableau II-8 : Jeux de paramètres optimaux permettant de simuler la cinétique de vieillissement du PE au contact du chlore**

Les résultats de la simulation sont présentés à la Figure II-23. On observe un bon accord modèle-expérience. Toutefois, le modèle ne rend pas compte de la période d'induction observée sur l'évolution de la concentration en carbonyle. Cette période d'induction peut être induite par le manque de sensibilité de la méthode IR. C'est pour cette raison que l'on se focalisera sur la description de la diminution des masses molaires ayant une meilleure sensibilité.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

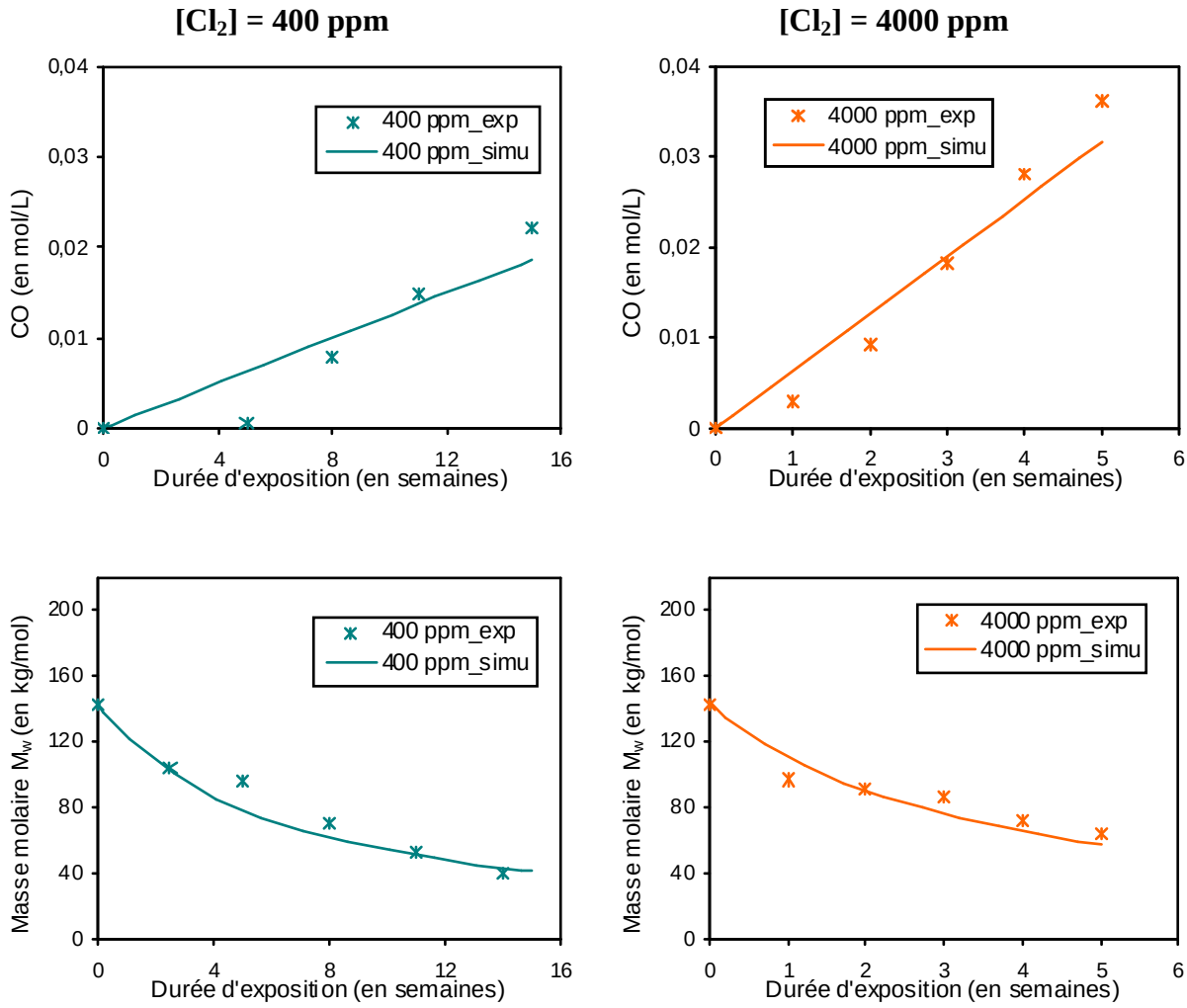



**Figure II-23 : Accord modèle-expérience pour les films de PE non stabilisés vieillis à 400 et 4000 ppm (concentration en carbonyles et masse molaire)**

## III.3.4. Prédiction du temps à la fragilisation

### *III.3.4.1 Définition d'un critère de fin de vie*

Nous avons vu que la dégradation du polyéthylène par coupures de chaînes induit une diminution de sa masse molaire. Les chaînes moins longues peuvent donc intégrer plus facilement la phase cristalline du matériau, conduisant ainsi à une augmentation du taux de cristallinité au cours du vieillissement. C'est ce qu'on appelle le phénomène de chimi-cristallisation [FAY09a]. Il se caractérise, à l'échelle nanométrique, par une diminution de l'épaisseur de la phase amorphe située entre les lamelles cristallines. Ces modifications de microstructure conduisent alors à la fragilisation de l'échantillon [FAY09a].

Pour illustrer l'influence de la masse molaire moyenne en poids ($M_W$) sur la déformation à la rupture $\lambda_R$, un ensemble de données issues de la littérature est présenté. Elles concernent des polyéthylènes présentant des masses molaires variables obtenues par synthèse ou résultant d'une dégradation par coupure de chaîne [FAY09b].



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

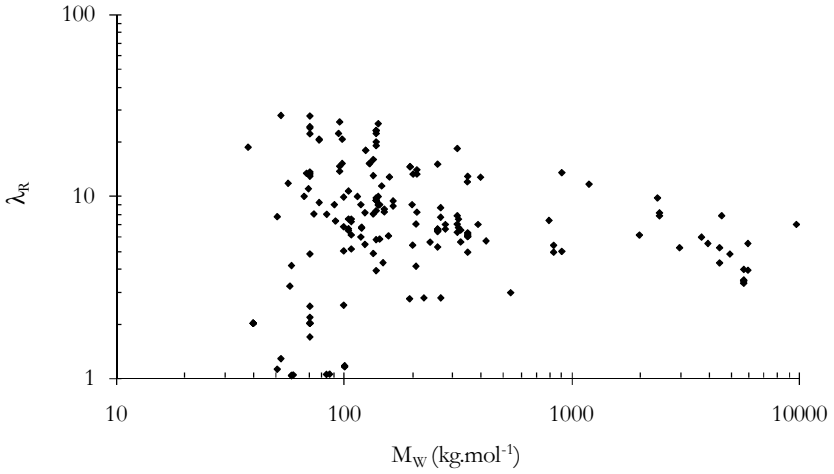



**Figure II-24 : Elongation à la rupture en traction uniaxiale ($\lambda_R$) du PE en fonction de la masse molaire**

On peut distinguer deux types de comportement : pour des valeurs de $\lambda_R$ inférieures à 2, la déformation plastique développée est très faible (comportement fragile) alors que pour des valeurs de $\lambda_R$ supérieures à 3, une déformation plastique macroscopique (striction) apparaît clairement (comportement ductile).

En parallèle, il a été établi que la diminution de la masse molaire $M_w$ dans les polymères semi-cristallins, comme le polyéthylène, s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de la couche amorphe $l_a$ (cf. Figure II-25).

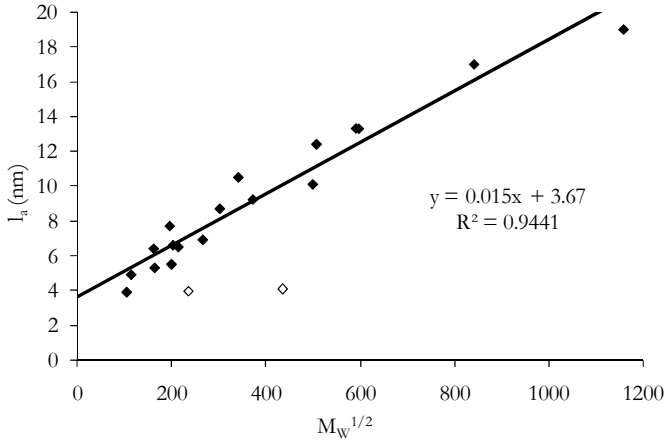



**Figure II-25 : Epaisseur de la couche interlamellaire ($l_a$) en fonction de la racine carrée de la masse molaire moyenne en poids ($M_w$). ◊ : Points aberrants non pris en compte dans la régression. [FAY09b]**

A partir des données de la littérature portées à la Figure II-25, on obtient la relation affine suivante :

$$l_a = a - bM_w^{1/2} \qquad \textbf{(II-1)}$$

Dans le cas du polyéthylène, il a été établi que a = 3,7 et b = 0,015 [FAY08].

Par ailleurs, la perte de ductilité du polyéthylène dégradé de façon homogène (ce qui est le cas pour des films minces) est observée lorsque l'épaisseur de la couche amorphe est inférieure à une épaisseur critique ($l_{ac}$) de 6,5 nm. En utilisant l'équation (II-1), on trouve que cette perte



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

de ductilité se produit pour une valeur de $M_w$ inférieure à 40 kg/mol, dans le cas du polyéthylène.

Pour résumer nos propos, nous avons schématisé les évolutions de la couche amorphe ($l_a$) et de la masse molaire $M_w$ de nos polyéthylènes présentant deux masses molaires différentes (en l'occurrence 140 kg/mol pour le PE non stabilisé, et 200 kg/mol pour le PE stabilisé) au cours de leur dégradation dans une carte $l_a$-$M_w^{1/2}$ (cf. Figure II-26). Sur cette figure, nous avons supposé que les deux polyéthylènes présentent une morphologie cristalline ($l_a$) identique, ce qui n'est sans doute pas réellement le cas.

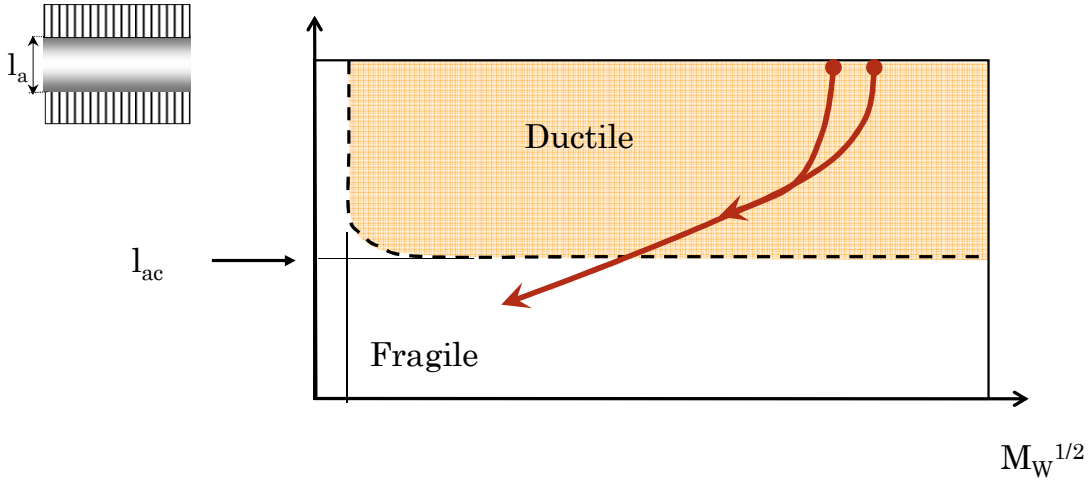



**Figure II-26 : Evolution de l'épaisseur de la phase amorphe $l_a$ et de la masse molaire $M_w$ au cours du vieillissement**

### *III.3.4.2 Utilisation du modèle*

A partir des résultats expérimentaux (cf. Figure II-23), nous avons pu estimer le temps à la fragilisation locale des films de PE non stabilisé. Il est d'environ 6 semaines à 4000 ppm et 14 semaines à 400 ppm. Ces données sont tracées sur la Figure II-27 où le temps à la fragilisation locale est tracé en fonction de la concentration en chlore.

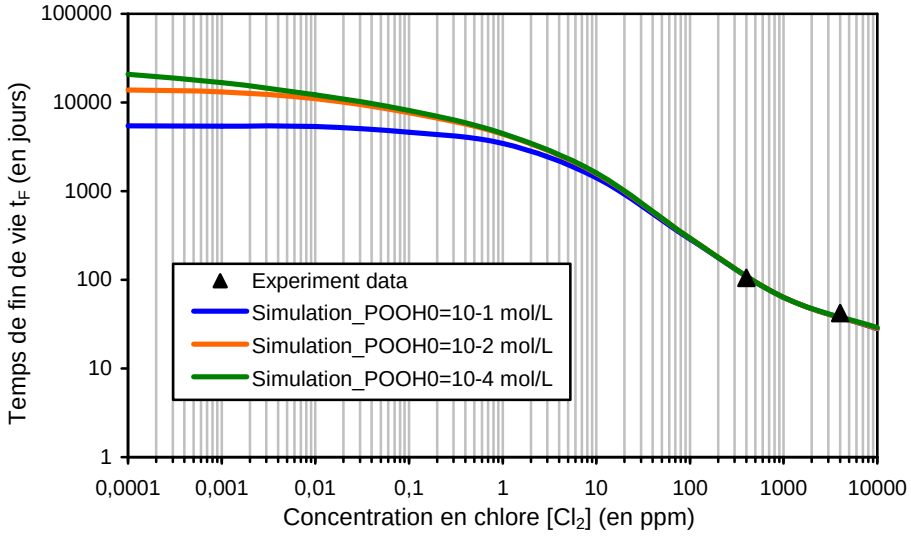



**Figure II-27 : Simulation du temps à la fragilisation locale pour une gamme de concentration allant de $10^{-4}$ à 4000 ppm, pour différentes concentrations en POOH**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

L'utilisation de notre modèle aux faibles concentrations en chlore, combinée au critère de fin de vie précédemment déterminé, nous permet de tracer l'évolution du temps à la fragilisation locale en fonction de la concentration en chlore sur un domaine s'étalant de 0,0001 ppm à 4000 ppm. A cette occasion, différentes concentrations initiales en hydroperoxydes ont également été simulées : $10^{-1}$, $10^{-2}$ et $10^{-4}$ mol/L, ce qui correspond respectivement à un PE mis en œuvre de façon très grossière, un PE classiquement mis en œuvre, et un PE très bien mis en œuvre.

On observe deux régimes distincts :

- Le premier régime pour une concentration en chlore inférieure à 0,01 ppm, où la dégradation est principalement contrôlée par la thermo-oxydation intrinsèque du polyéthylène, c'est-à-dire, par la décomposition des hydroperoxydes. L'impact du chlore sur le mécanisme d'oxydation est négligeable pour de telles concentrations.
- Le second régime pour une concentration en chlore allant de 10 à 10000 ppm où la cinétique d'oxydation est uniquement gouvernée par la concentration en chlore. Cela pourrait expliquer pourquoi les stabilisants n'ont pas de réelle influence à de telles concentrations.

Entre ces deux régimes (de 0,01 à 10 ppm), le mécanisme d'oxydation est amorcé de deux manières : à la fois par la décomposition des hydroperoxydes et par l'amorçage dû au chlore. On peut donc s'attendre à ce que les stabilisants présentent une efficacité limitée dans ce régime intermédiaire, qui est l'ordre de grandeur de la concentration en chlore classiquement utilisée sur les réseaux d'eau potable.

*Conclusion partielle :*
L'analyse des échantillons minces vieillis de façon accélérée a clairement mis en évidence une oxydation du PE au contact du chlore par un mécanisme de coupures de chaînes. A partir de là, nous avons proposé un mécanisme d'oxydation, bien que l'espèce oxydante ne soit toujours pas clairement identifiée. Grâce à une base de données expérimentale conséquente, nous avons déterminé les paramètres cinétiques du modèle, associés à l'action du chlore.
Cependant, ce modèle n'est jusqu'alors valide que pour les échantillons minces où la dégradation est considérée comme homogène dans l'épaisseur (~ 200 µm). En effet, les aspects liés au transport seront évoqués au paragraphe IV. Pour le chlore et le dioxyde de chlore, aucune donnée n'existe quant à sa diffusion dans le polyéthylène. Nous nous proposons donc d'évaluer, selon différentes techniques, l'évolution du profil d'oxydation au cours du vieillissement. L'ajout d'un terme lié à la diffusion dans le modèle (loi de Fick) permettra de simuler ce profil d'oxydation dans l'épaisseur. Les résultats expérimentaux serviront de référence pour ajuster le coefficient de diffusion du chlore et du dioxyde de chlore.

## IV. PRISE EN COMPTE DES PHENOMENES DE TRANSPORT

Dans la partie III, nous avons développé un modèle cinétique capable de simuler le vieillissement de films minces, où la dégradation est considérée comme homogène. Dans le cas d'échantillons épais, tels que les branchements en PEHD, il convient de considérer un gradient de dégradation dû à la diffusion de certaines espèces. Dans cette partie, nous proposons de caractériser, grâce à deux techniques originales, les profils d'oxydation observés dans les échantillons épais vieillis de façon accélérée. Nous suivrons également l'évolution de la couche oxydée en fonction de la durée d'exposition. Les résultats obtenus serviront de base



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

de données pour ajuster les coefficients de diffusion, relatifs au chlore et au dioxyde de chlore, dans le modèle cinétique.

## IV.1. Matériaux et conditions d'exposition

Les échantillons analysés dans cette partie sont uniquement les échantillons épais de PE stabilisé présentés au paragraphe III.1.1. Ils ont été vieillis dans les mêmes conditions d'exposition que celles présentées au paragraphe III.1.2.

Rappelons toutefois le tableau récapitulatif des conditions de vieillissement (cf. Tableau II-9):

| Type d'exposition | Type d'échantillons | Température | Désinfectant | Concentration | Durée d'exposition |
|---|---|---|---|---|---|
| Immersion | Carrés épais injectés de PE stabilisé | 20°C | $Cl_2$ | 4000 ppm | 1 / 2 / 3 / 4 et 5 semaines |
| | | | | 400 ppm | 2,5 /5 / 8 / 11 / 14 semaines |
| Boucle en recirculation | Tubes extrudés de PE stabilisé *(mise en œuvre industrielle)* | 40°C | $Cl_2$ | 70 ppm | 3 / 8 / 16 /18 / 24 / 26 / 32 / 34 / 43 et 48 semaines |
| | | | $ClO_2$ | | 3 / 4 / 5 / 7 / 10 / 12 semaines |

**Tableau II-9 : Tableau récapitulatif des conditions de vieillissement des échantillons épais utilisés pour la caractérisation du profil d'oxydation**

## IV.2. Techniques utilisées

Deux techniques originales ont été utilisées pour caractériser le profil d'oxydation et mesurer l'épaisseur de la couche oxydée. Il s'agit de la cartographie infrarouge, dont le principe repose sur la spectroscopie IR, et la microsonde de Castaing, pour déterminer la présence de l'élément chlore dans l'épaisseur des échantillons. Ces deux techniques sont présentées ici.

### IV.2.1. Cartographie infrarouge

L'appareil utilisé pour cette technique est un PerkinElmer Spotlight 400 FTIR constitué d'un spectromètre infrarouge couplé à un microscope optique.
Le microscope optique permet de cibler précisément, grâce à des vis micrométriques, la zone à analyser.
Le spectromètre infrarouge permet, quant à lui, de réaliser automatiquement des mesures infrarouge sur une surface pouvant aller jusqu'à 400 µm x 400 µm, avec une résolution spatiale minimale de 1,56 µm (conditions de Rayleigh à 400 $cm^{-1}$). Grâce au logiciel associé, il est possible :

- soit d'analyser les spectres de chaque point de mesure indépendamment les uns des autres,



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- soit d'analyser automatiquement l'ensemble des spectres à une longueur d'onde donnée, pour obtenir une cartographie de l'absorbance à cette longueur d'onde.

Cette dernière technique semble très prometteuse dans notre cas. En effet, nous avons mis en évidence une oxydation du PE sur les films minces (cf. paragraphe III.2) caractérisée par la formation de carbonyles, représentés sur les spectres infrarouge par un pic d'absorption à 1715 $cm^{-1}$. Dans le cas d'échantillons épais, nous soupçonnons fortement l'existence d'un front d'oxydation. En observant, dans l'épaisseur, la surface proche de la paroi interne, il sera possible d'observer ce profil d'oxydation, et ainsi, de déterminer une épaisseur de couche oxydée pour chaque durée d'exposition.

Cette technique est très délicate à mettre en œuvre. Elle a nécessité une mise au point longue et fastidieuse. En effet, la qualité des spectres IR dépend fortement de deux paramètres :

- le contact entre le cristal et l'échantillon,
- la qualité de la surface à analyser.

Pour résoudre ce dernier point, nous avons eu recours à appareil doté d'une fraise diamantée en rotation. Celle-ci effectue, soit manuellement, soit automatiquement, plusieurs passages sur l'échantillon. Avec un pas d'avancement de l'outil très faible, de l'ordre de 0,5 µm, et un passage très lent de l'outil, nous avons pu obtenir une surface parfaitement plane, améliorant ainsi le contact cristal / échantillon. De plus, le caractère fragile de la couche oxydée rend celle-ci très friable. L'approche délicate de la fraise diamantée au voisinage de l'échantillon, a permis de conserver une couche oxydée quasiment intacte, et donc d'éviter de sous-estimer son épaisseur.

Selon les paramètres retenus pour la mesure (surface à balayer, résolution spatiale et spectrale, et nombre de mesures), l'essai peut avoir une durée de l'ordre de 3 à 4 heures. Pour réduire le temps d'analyse, nous avons choisi une résolution spectrale de 4 $cm^{-1}$, et une surface de 150 à 300 mm dans l'épaisseur, selon les cas, et de 50 à 100 mm dans la largeur.

Les résultats obtenus seront présentés au paragraphe IV.3.1.

### IV.2.2. Microsonde de Castaing

La technique EPMA (Electron Probe Micro Analysis) est également connue sous le nom de microsonde de Castaing. C'est un microscope électronique amélioré pour faire une analyse quantitative précise d'un point de l'échantillon. Cette technique d'analyse, in situ et non destructive, permet de détecter tous les éléments à partir du Béryllium dans un volume de l'ordre du micromètre cube.

Le principe est le suivant : des spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wave length Dispersion Spectrometer) analysent l'émission X produite par l'interaction entre des électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser. Les rayons X provenant de l'échantillon passent à travers un cristal monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement est diffracté. Un détecteur est placé de manière à mesurer les longueurs d'onde qui nous intéressent.

L'analyse consiste à reconnaître les atomes présents dans le volume de la sonde. Il faut faire attention à certaines règles :



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- Un élément donne toujours un ensemble de raies d'intensités relatives, qui doivent toutes être observées pour dire que l'élément est présent. Pour un spectromètre WDS, il faut faire attention car on observe des raies d'ordre supérieur.
- Selon la résolution du spectromètre, certaines raies proches peuvent être confondues.
- Pour les éléments légers, la longueur d'onde émise peut être déplacée en fonction de leur environnement chimique.

La microsonde de Castaing Cameca SX100 disponible au Centre des Matériaux, est équipée de 4 spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS), et d'un spectromètre à sélection d'énergie (EDS), permettant d'effectuer des microanalyses X quantitatives et des cartographies X qualitatives. C'est ce dernier type d'analyse que nous avons utilisé pour caractériser le profil d'oxydation de nos échantillons vieillis, au chlore et au dioxyde de chlore.

## IV.3. Caractérisation du profil d'oxydation

### IV.3.1. Détermination de l'épaisseur de la couche oxydée

La technique de cartographie infrarouge, précédemment évoquée, a été retenue pour déterminer et caractériser la couche oxydée dans les échantillons épais. En effet, grâce à sa résolution spatiale et moyennant une bonne préparation de l'échantillon, elle permet d'obtenir de façon relativement précise la répartition des carbonyles dans l'épaisseur.
Nous montrerons ici comment, à partir des résultats, il est possible d'estimer l'épaisseur de couche oxydée, et comment celle-ci évolue avec le temps d'exposition, selon la concentration en désinfectant.

#### *IV.3.1.1 Exemple d'un résultat obtenu*

Les résultats présentés dans cette partie correspondent au cas d'un tube vieilli pendant 333 jours, au contact d'une solution de chlore à 70 ppm et à 40°C, sur le pilote en recirculation. La méthodologie pour déterminer une épaisseur de couche oxydée est présentée ici.

La Figure II-28 est une vue au microscope optique de la section de l'échantillon. Celle-ci a été préalablement préparée à la fraise diamantée. Elle met très clairement en évidence la présence d'une couche oxydée, plutôt friable, sur quelques microns à partir de la surface interne du tube.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

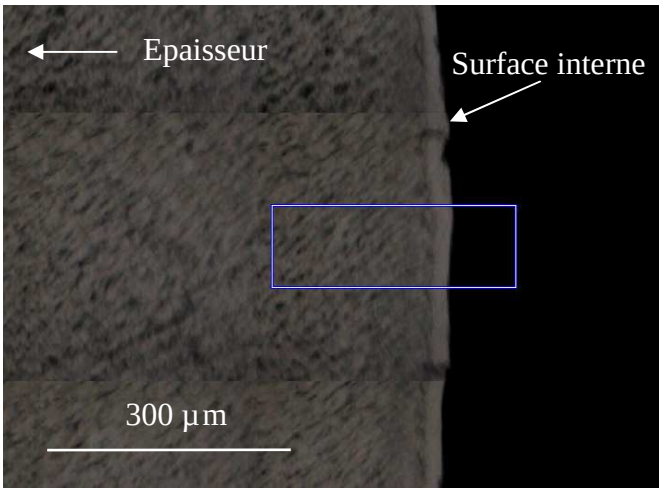



**Figure II-28 : Vue au microscope optique de la section de l'échantillon préparé à la fraise diamantée. La zone analysée par le spectromètre est représentée par un rectangle bleu.**

Nous avons défini une zone de 300 µm x 100 µm, qui sera analysée au spectromètre. Les paramètres, relatifs à la mesure infrarouge, utilisés ici sont ceux définis au paragraphe IV.2.1.

Une fois la mesure terminée, il est possible d'analyser le spectre IR obtenu pour chaque point de mesure. Rappelons que ces points sont espacés les uns des autres de 1,56 µm. Proche de la surface, les spectres montrent la présence d'un pic d'absorption à 1713 $cm^{-1}$, caractéristique de la présence de carbonyles (groupement C=O), alors que ce pic n'apparaît pas loin de la surface interne.

Le logiciel associé au spectromètre permet de traiter automatiquement l'ensemble des spectres obtenus, pour établir une cartographie de l'absorbance à une longueur d'onde spécifique, en l'occurrence ici 1713 $cm^{-1}$. Cette cartographie (cf. Figure II-29 a)) représente l'intensité de l'absorbance pour la longueur d'onde choisie. Sachant que l'absorbance à 1713 $cm^{-1}$ est caractéristique de la présence de carbonyles, la cartographie obtenue est une vue de la couche oxydée dans l'épaisseur de l'échantillon.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

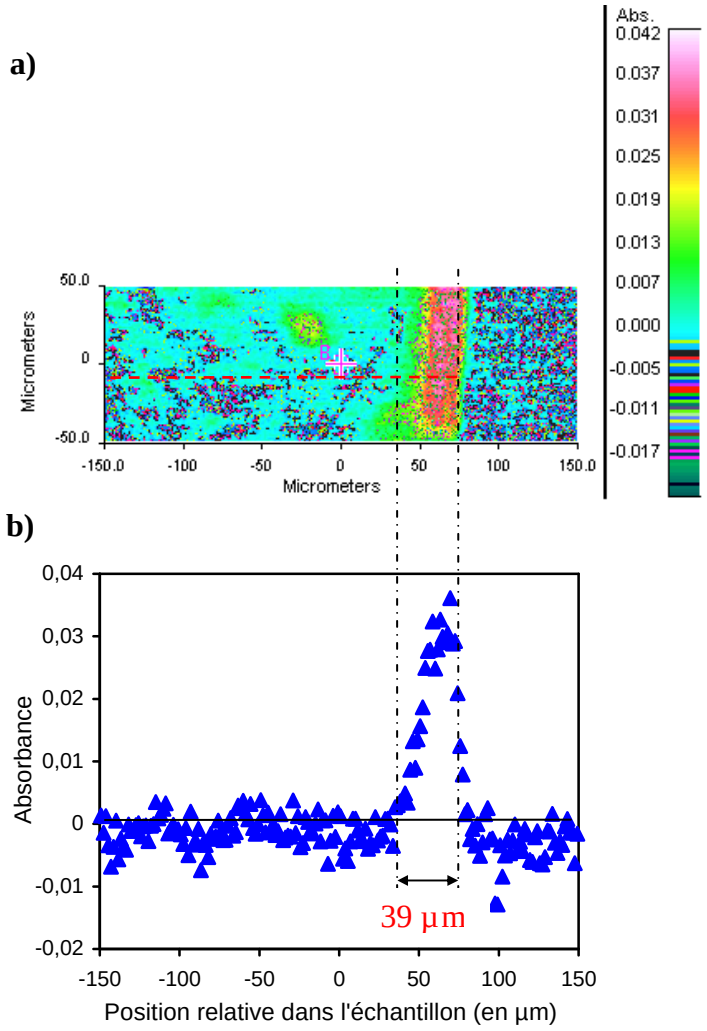



**Figure II-29 : a) intensité de l'absorbance à 1713 $cm^{-1}$, et b) évolution de l'absorbance dans l'épaisseur de l'échantillon**

La Figure II-29 b) montre l'évolution de l'absorbance dans l'épaisseur, selon la ligne en pointillé rouge tracée sur la Figure II-29 a). Il est maintenant possible de déterminer l'épaisseur sur laquelle les carbonyles sont présents, donc l'épaisseur de la couche oxydée. Pour ces conditions d'exposition, elle vaut 39 µm.

Afin de s'assurer de la fiabilité de nos résultats, nous avons mesuré "manuellement" au microscope optique l'épaisseur de cette même couche (cf. Figure II-30). La moyenne obtenue à partir de la Figure II-30 est de l'ordre de 36 µm.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

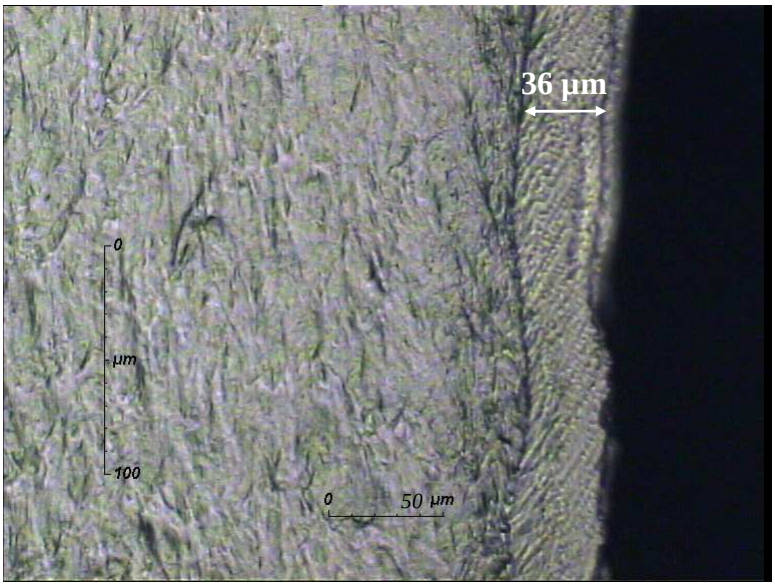



**Figure II-30 : Mesure "manuelle" au microscope optique de l'épaisseur de la couche oxydée.**

Pour ce type d'essai, nous estimons l'incertitude expérimentale à ± 10 à 20 µm environ. Elle est essentiellement due à la mise en œuvre de l'essai, mais aussi à la non-uniformité de la couche oxydée sur l'ensemble de l'échantillon. Nous devrons en tenir compte pour les simulations suivantes.

Bien que cet essai soit délicat à réaliser (préparation de l'échantillon, contact échantillon/cristal), il présente plusieurs avantages :

- d'une part, il confirme que la couche visible au microscope optique est bien constituée de PE oxydé, ce qui permet d'écarter l'hypothèse un dépôt quelconque sur la surface interne,
- et d'autre part, il permet de présenter le profil d'oxydation du PE dans l'épaisseur de l'échantillon.

Nous l'utiliserons donc pour déterminer la façon dont évolue cette couche oxydée avec la durée d'exposition, en présence d'une solution de chlore ou dioxyde de chlore, pour différentes concentrations.

### *IV.3.1.2 Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée en fonction de la durée d'exposition*

La méthode, présentée précédemment sur un cas, a été appliquée de façon identique à tous les autres prélèvements (nature du désinfectant, concentration et temps d'exposition différents). Cependant, malgré une préparation délicate des échantillons et une attention particulière au positionnement du cristal, certains n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Les résultats obtenus permettent néanmoins d'avoir une idée de l'évolution du front d'oxydation avec la durée d'exposition (cf. Figure II-31 et Figure II-32). Le comportement semble différer selon le désinfectant considéré :

- Dans le cas du chlore, le front d'oxydation semble avancer progressivement et de façon constante dans l'épaisseur de l'échantillon, quelle que soit la concentration en chlore (cf. Figure II-31).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Remarque : Le manque de données à 400 ppm ne permet pas de conclure clairement sur la pente exacte, mais donne cependant une idée de la vitesse de propagation.

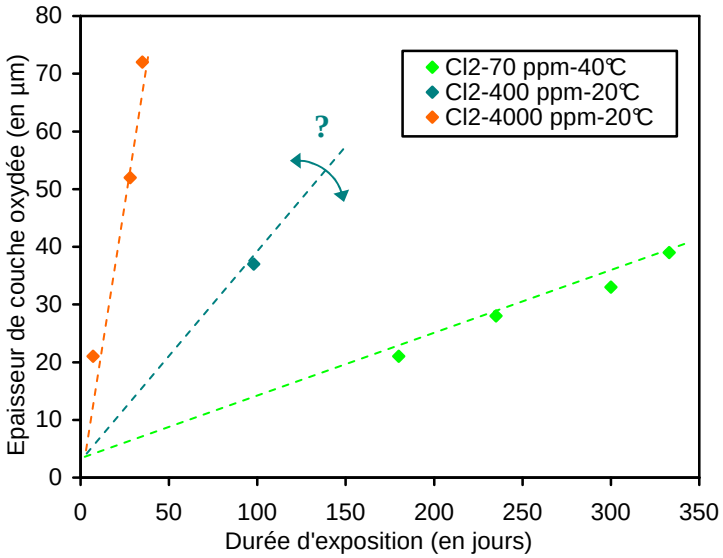



**Figure II-31 : Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée en fonction de la durée d'exposition au chlore à 70 ppm en recirculation (40°C), et 400 et 4000 ppm en batch (20°C).**

- Dans le cas du dioxyde de chlore, il semblerait que le front d'oxydation se propage très rapidement dès les premières semaines d'exposition, puis plus progressivement ensuite (cf. Figure II-32).

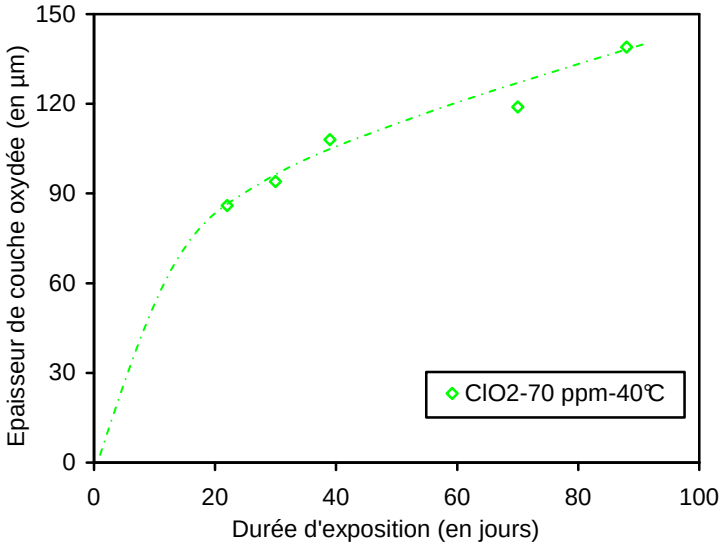



**Figure II-32 : Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée en fonction de la durée d'exposition au dioxyde de chlore à 70 ppm en recirculation (40°C).**

On peut se demander maintenant si le front d'oxydation se stabilise à partir d'un certain temps d'exposition, ou si ce dernier continue à progresser plus ou moins lentement dans l'épaisseur de l'échantillon. A ce jour, cette question reste entièrement ouverte. En effet, on constate, d'après les données dont nous disposons, qu'il aurait fallu faire vieillir les échantillons sur une période beaucoup plus longue pour avoir des éléments de réponse à ce sujet.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### IV.3.2. Pénétration de l'élément chlore dans l'échantillon

Connaissant l'évolution de la couche oxydée au cours du vieillissement, il convient maintenant de s'interroger sur la pénétration, ou non, de l'élément chlore dans l'épaisseur de l'échantillon. Pour répondre à cette question, nous avons eu recours à la technique d'Electron Probe Micro Analysis, aussi appelée microsonde de Castaing, détaillée au paragraphe IV.2.2. Le mode qualitatif a été choisi pour avoir une cartographie de l'élément chlore dans l'épaisseur des échantillons.

Etant donné le temps nécessaire pour réaliser une cartographie, l'analyse ne s'est portée que sur deux échantillons issus des tubes les plus vieillis sur le pilote en recirculation :

- L'un pendant 333 jours au contact d'une solution de chlore à 70 ppm et 40°C,
- L'autre pendant 88 jours au contact d'une solution de dioxyde de chlore à 70 ppm et 40°C.

Les résultats sont présentés sur la Figure II-33.

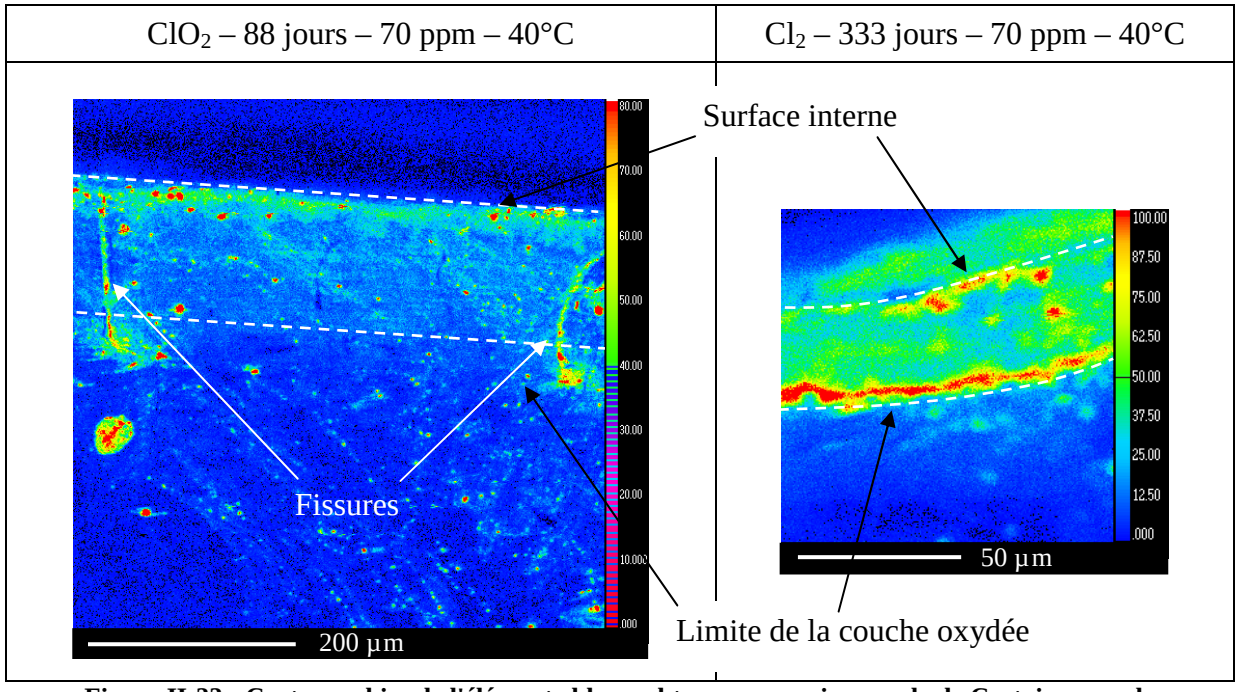



**Figure II-33 : Cartographies de l'élément chlore, obtenues par microsonde de Castaing, sur des échantillons vieillis au dioxyde de chlore et au chlore (70 ppm – 40°C) pendant 88 et 333 jours respectivement.**

Les résultats obtenus diffèrent selon le désinfectant considéré :

- Dans le cas du dioxyde de chlore, plusieurs points sont à noter :
  - L'élément chlore est présent en faible quantité.
  - Néanmoins, celui-ci semble se concentrer à l'extrême surface de l'échantillon, avant de se répartir de façon progressive dans l'épaisseur, jusqu'à atteindre une concentration nulle à environ 150-160 µm de la surface interne. Cette longueur de pénétration est à mettre en parallèle avec l'épaisseur de la couche oxydée, mesurée par imagerie infrarouge, qui est de 139 µm pour cette durée d'exposition. Etant donné l'incertitude autour des mesures, il nous est difficile



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

d'affirmer que la profondeur de pénétration du chlore est supérieure à l'épaisseur de la couche oxydée.

- Il semblerait également que le chlore se concentre le long des fissures présentes dans la couche oxydée. Elles sont donc une voie privilégiée pour la pénétration de l'élément chlore. Remarquons ici que ces fissures sont plus profondes que l'épaisseur de la couche oxydée mesurée par IR et que l'épaisseur sur laquelle l'élément chlore est présent.

- Dans le cas du chlore, la répartition semble plus homogène sur une profondeur de 35 à 40 µm environ, ce qui correspond à l'épaisseur de la couche oxydée mesurée par spectroscopie infrarouge. On remarque cependant une forte concentration de l'élément chlore au front d'oxydation.

Les cartographies obtenues renseignent uniquement sur la présence, ou non, de l'élément chlore dans l'épaisseur de l'échantillon. En revanche, il est impossible de dire sous quelle forme il se trouve. Plusieurs cas sont envisageables :

- Soit le chlore se trouve sous forme de radical, auquel cas il participe à l'amorçage de l'oxydation "en volume", et non pas uniquement en surface de l'échantillon.
- Soit le chlore se trouve greffé au polyéthylène, auquel cas c'est un produit d'oxydation, et il conviendrait de rajouter une équation de terminaison correspondante dans le mécanisme d'oxydation.

Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure clairement sur ce sujet. Une analyse plus fine des spectres infrarouge pourrait nous aider à trancher.
Néanmoins, nous ferons pour la suite, l'hypothèse que la présence de l'élément chlore en volume est uniquement due à la diffusion des radicaux issus des solutions désinfectantes de chlore et de dioxyde de chlore. Nous allons voir maintenant comment intégrer cette hypothèse au modèle cinétique établi pour les échantillons minces (cf. paragraphe III.3.2).

## IV.4. Prise en compte de la diffusion dans le modèle cinétique

Le modèle cinétique proposé au paragraphe III.3.2 ne permet de simuler que le vieillissement d'échantillons minces où l'oxydation est considérée comme homogène dans l'épaisseur. Nous proposons dans cette partie de le compléter pour pouvoir simuler le gradient d'oxydation observé expérimentalement au paragraphe IV.3. L'idée est d'introduire un terme de diffusion pour les espèces telles que l'oxygène, les stabilisants, mais aussi les désinfectants (espèces chlorées). L'ensemble des résultats expérimentaux présentés au paragraphe IV.3 serviront de base de données expérimentale pour ajuster le coefficient de diffusion du chlore dans le modèle cinétique.

### IV.4.1. Introduction d'un terme diffusionnel dans le modèle cinétique

L'ajout d'un terme diffusionnel, de type loi de Fick, a déjà été évoqué dans les paragraphes précédents (cf. paragraphe II.1.2.1, II.2.2.2 et II.3.1.2). En effet, ce terme devient indispensable dès que l'on considère un échantillon épais, où il s'établit un gradient



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon, comme nous l'avons montré dans le paragraphe IV.3.

Ce terme diffusionnel ne s'applique qu'aux espèces "diffusantes" telles que l'oxygène, les antioxydants et l'espèce radicalaire issue de la solution de chlore ou dioxyde de chlore, responsable de l'amorçage de l'oxydation.

Rappelons le mécanisme d'oxydation retenu en considérant la présence de stabilisants de type phénoliques et de désinfectants (chlore $Cl_2$ ou dioxyde de chlore $ClO_2$) :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ($I_u$) | POOH | → | 2 $P^\bullet$ + $\gamma_{1S}$ s + $\gamma_{1CO}$ PO | $k_{1u}$ |
| ($I_b$) | 2 POOH | → | $P^\bullet$ + $PO_2^\bullet$ + $\gamma_{1S}$ s + $\gamma_{1CO}$ PO | $k_{1b}$ |
| ($I_{Cl2}$) | $Cl^\bullet$ + PH | → | $P^\bullet$ + produits | $k_{1Cl2}$ |
| ($Is_{Cl2}$) | $Cl^\bullet$ + AH | → | $A^\bullet$ + produits | $k_{1sCl2}$ |
| ($I_{ClO2}$) | $ClO_2$ + PH | → | $P^\bullet$ + produits | $k_{1ClO2}$ |
| ($Is_{ClO2}$) | $ClO_2$ + AH | → | $A^\bullet$ + produits | $k_{1sClO2}$ |
| (II) | $P^\bullet$ + $O_2$ | → | $PO_2^\bullet$ | $k_2$ |
| (III) | $PO_2^\bullet$ + PH | → | POOH + $P^\bullet$ | $k_3$ |
| (S1) | $PO_2^\bullet$ + AH | → | POOH + $A^\bullet$ | $k_{S1}$ |
| (IV) | $P^\bullet$ + $P^\bullet$ | → | produits inactifs + $\gamma_4$ ret | $k_4$ |
| (V) | $P^\bullet$ + $PO_2^\bullet$ | → | produits inactifs + (1-$\gamma_5$) POOH + $\gamma_5$ ret | $k_5$ |
| (VI.0) | $PO_2^\bullet$ + $PO_2^\bullet$ | → | $[PO^\bullet\,{}^\bullet OP]_{cage}$ + $O_2$ | $k_{60}$ |
| (VI.1) | $[PO^\bullet\,{}^\bullet OP]_{cage}$ | → | POOP + ret | $k_{61}$ |
| (VI.2) | $[PO^\bullet\,{}^\bullet OP]_{cage}$ | → | P=O | $k_{62}$ |
| (VI.3) | $[PO^\bullet\,{}^\bullet OP]_{cage}$ | → | 2 $P^\bullet$ + 2$\gamma_{1S}$ s + 2$\gamma_{1CO}$ PO | $k_{63}$ |

Les équations correspondant aux espèces diffusantes s'écrivent de la manière suivante :

Pour l'oxygène :

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = D_{O_2}\frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2} - k_2\left[P^\bullet\right][O_2] + k_{60}\left[POO^\bullet\right]^2$$

Pour les stabilisants :

$$\frac{\partial[AH]}{\partial t} = D_{AH}\frac{\partial^2[AH]}{\partial x^2} - n\,k_{S1}\left[POO^\bullet\right][AH] - n\,k_{1sClO2}[ClO_2][AH] - n\,k_{1sCl2}[Cl_2][AH]$$

Pour les désinfectants (selon le cas considéré) :

$$\frac{\partial[ClO_2]}{\partial t} = D_{ClO_2}\frac{\partial^2[ClO_2]}{\partial x^2} - k_{1ClO2}[ClO_2][PH] - k_{1sClO2}[ClO_2][AH]$$

ou :

$$\frac{\partial\left[Cl^\bullet\right]}{\partial t} = D_{Cl_2}\frac{\partial^2\left[Cl^\bullet\right]}{\partial x^2} - k_{1Cl2}\left[Cl^\bullet\right][PH] - k_{1sCl2}\left[Cl^\bullet\right][AH]$$

Les coefficients de diffusion relatifs à l'oxygène $D_{O2}$ et aux stabilisants $D_{AH}$ sont donnés par la littérature et rappelés dans les Tableau II-2 et Tableau II-3. Ils seront utilisés sans modification dans le modèle.
Une valeur de coefficient de diffusion relatif au dioxyde de chlore $D_{ClO2}$ a été proposée par Colin *et al.* en 2009 [COL09b] en utilisant une méthode inverse (cf. Tableau II-5). Cette



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

donnée a été utilisée telle quelle dans un premier temps, puis ajustée en fonction des résultats expérimentaux que nous avons obtenus (cf. paragraphe IV.4.3.1).
Le coefficient de diffusion relatif au chlore $D_{Cl2}$, quant à lui, a entièrement été déterminé par méthode inverse à partir de la Figure II-31.

### IV.4.2. Critère retenu

Afin de déterminer une épaisseur de couche oxydée, il a fallu définir un critère à partir duquel le PE peut être considéré comme oxydé. Pour cela, nous avons retenu la courbe représentant l'évolution de la concentration en carbonyles dans l'épaisseur de l'échantillon, issue du modèle. Pour chaque simulation, nous avons choisi un critère arbitraire pour estimer l'épaisseur de la couche oxydée. Ce critère est issu du seuil de détection des carbonyles par la technique infrarouge, et s'écrit :

$$\begin{cases} [CO] \geq 2{,}5.10^{-4} \text{ mol/L, le PE est considéré comme oxydé,} \\ [CO] < 2{,}5.10^{-4} \text{ mol/L, le PE n'est pas considéré comme oxydé.} \end{cases}$$

Il est représenté sur la Figure II-34 par une ligne en pointillés orange. Cette figure illustre également comment, à partir des résultats de simulation, l'épaisseur de la couche oxydée a pu être déterminée, pour les échantillons vieillis au dioxyde de chlore en batch à 4000 ppm et 20°C.

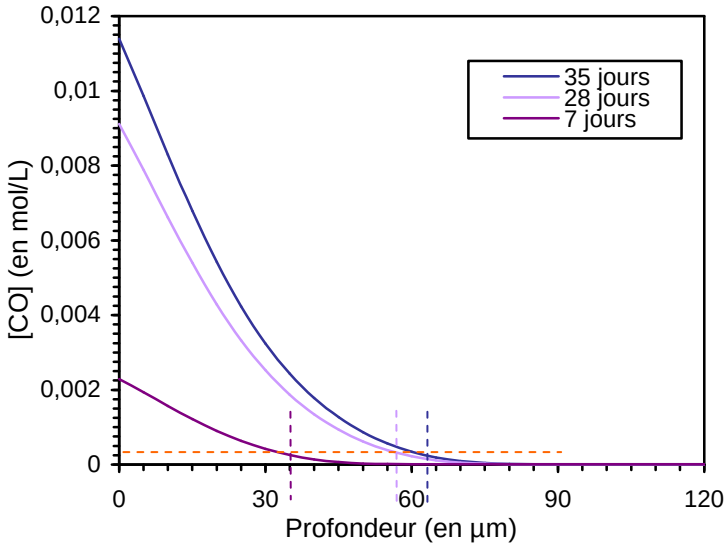



**Figure II-34 : Détermination de l'épaisseur de la couche oxydée à partir des simulations numériques, pour les échantillons vieillis au chlore à 4000 ppm et 20°C.**

*Remarque :* Les échantillons épais étant non transparents, les mesures infrarouge ont été réalisées en réflexion (mode ATR), et non en transmission. La concentration en carbonyles n'est donc pas déterminable à partir des valeurs d'absorbance. Il est donc impossible de comparer directement les résultats de simulation (où la concentration est donnée en mol/l) avec les résultats expérimentaux (où nous ne disposons que d'une valeur d'absorbance).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### IV.4.3. Ajustement des coefficients de diffusion

La méthode inverse a été choisie pour déterminer les valeurs des coefficients de diffusion du dioxyde de chlore et du chlore.

#### *IV.4.3.1 Cas du dioxyde de chlore*

Le coefficient de diffusion du dioxyde de chlore dans le polyéthylène avait déjà été déterminé une première fois par méthode inverse par Colin *et al.* en 2009 [COL09b] : ils avaient proposé une valeur de $2.10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$. C'est cette valeur que nous avons utilisée dans un premier temps. Cependant, l'accord expérience-simulation n'étant pas satisfaisant, nous avons choisi d'ajuster ce coefficient pour simuler de façon correcte nos résultats expérimentaux en termes d'épaisseur de couche oxydée. Le meilleur accord modèle-expérience a été obtenu pour une valeur de coefficient de diffusion de $8.10^{-13}$ $m^2.s^{-1}$. Cet ajustement reste dans le même ordre de grandeur que la valeur issue de la littérature. Les résultats sont présentés sur la Figure II-35.

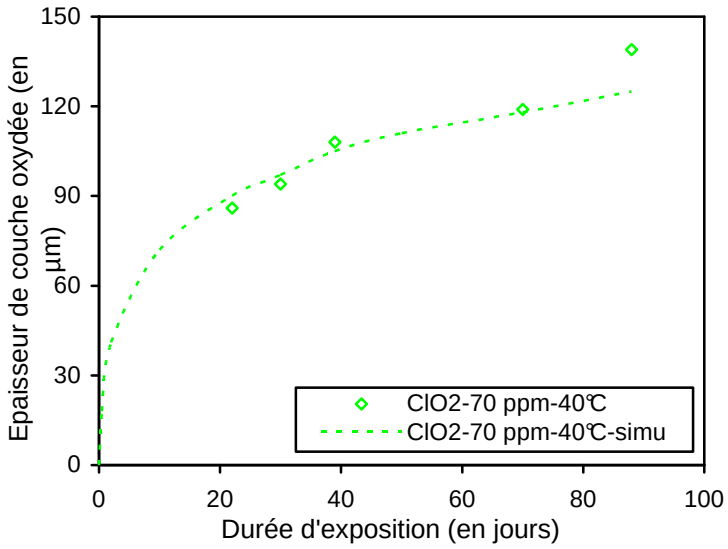



**Figure II-35 : Accord modèle-expérience obtenu en ajustant le coefficient de diffusion du dioxyde de chlore dans le PE, pour les tubes vieillis en recirculation à 70 ppm et 40°C.**

Le modèle a également été utilisé pour simuler des vieillissements ayant subit une exposition au dioxyde de chlore, dans les mêmes conditions de concentration et de température, mais pour des durées inférieures à 20 jours, pour lesquelles nous ne disposons pas de données expérimentales. Les résultats montrent une oxydation du PE dès les premiers jours d'exposition. Cela confirme l'agressivité du dioxyde de chlore vis-à-vis des branchements en PE.

#### *IV.4.3.2 Cas du chlore*

Le coefficient de diffusion du chlore dans le polyéthylène n'a jamais été établi dans la littérature, nous n'avons aucune idée de sa valeur. A la lumière des résultats expérimentaux, nous pouvons juste affirmer que sa valeur est plus faible que celle du dioxyde de chlore.

La stratégie adoptée ici, a été de partir du coefficient de diffusion précédemment obtenu dans le cas du dioxyde de chlore, et de modifier sa valeur pour simuler au mieux les résultats expérimentaux obtenus. Sachant que le couple $k_{1Cl}*[Cl]_0$ a été optimisé sur les échantillons minces vieillis en batch à 400 et 4000 ppm, nous ajusterons donc le coefficient de diffusion du dioxyde de chlore pour les mêmes conditions d'exposition (400 et 4000 ppm à 20°C). Les résultats expérimentaux obtenus à 70 ppm n'ont pas servi à l'optimisation de $D_{ClO2}$.
Le meilleur accord modèle-expérience a été obtenu pour une valeur de coefficient de diffusion de $6.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la Figure II-36.

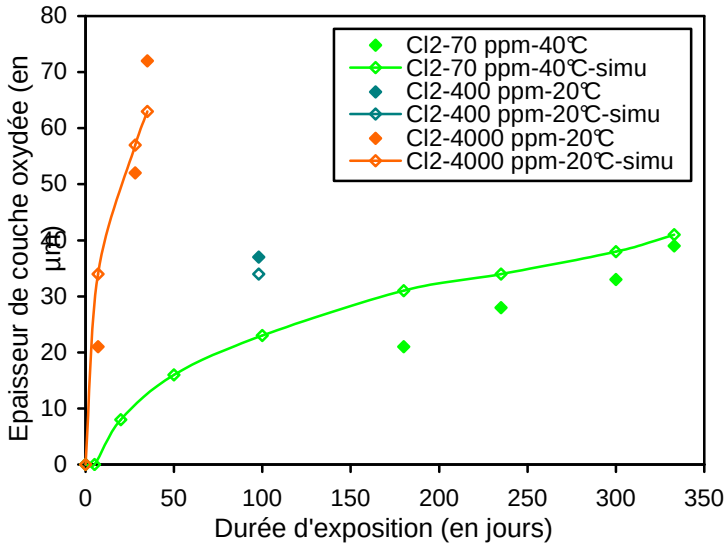



**Figure II-36 : Accord modèle-expérience obtenu en ajustant le coefficient de diffusion du chlore dans le PE, pour les échantillons vieillis en batch à 400 et 4000 ppm et à 20°C.**

Rappelons que l'incertitude expérimentale a été estimée à ± 20 µm environ, donc même si le modèle ne parvient pas à simuler parfaitement les résultats expérimentaux à 400 et 4000 ppm, l'accord modèle-expérience est tout à fait acceptable.

Une fois le coefficient de diffusion optimisé à 400 et 4000 ppm, nous avons appliqué le modèle numérique pour une concentration en chlore de 70 ppm et une température de 40°C. Bien que la couche oxydée soit légèrement surestimée, la courbe simulée rentre tout à fait dans la barre d'incertitude expérimentale (cf. Figure II-36). Remarquons que le modèle nous donne une période d'induction de l'ordre de quelques jours.

Jusqu'à maintenant, un paramètre reste inconnu, c'est la constante de vitesse de la réaction entre les radicaux provenant de la solution de chlore (et non encore identifiés) et les stabilisants ($k_{1sCl2}$):

$(Is_{Cl2})$ $\quad Cl^{\bullet} + AH \rightarrow A^{\bullet} + produits \quad k_{1sCl2}$

La seule indication que nous avons est que le dioxyde de chlore est plus agressif que le chlore, puisque la couche oxydée est plus épaisse pour des durées d'exposition plus faibles. La constante de vitesse associée au chlore $k_{1sCl2}$ doit donc être plus faible que celle associée au dioxyde de chlore $k_{1sClO2}$.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# V. CONCLUSION

L'enjeu principal de cette étude était de mettre en évidence une éventuelle dégradation du PE au contact du chlore. Pour cela, des échantillons de PE avec et sans stabilisants ont été vieillis de façon accélérée, par immersion dans des solutions de chlore de 400 et 4000 ppm à température ambiante. Les temps d'exposition ont varié de 1 à 5 semaines à 4000 ppm, et de 5 à 15 semaines à 400 ppm. Chaque échantillon a systématiquement fait l'objet :

- d'une analyse par Chromatographie à Exclusion Stérique (SEC) pour déterminer l'évolution de sa masse molaire,
- d'une analyse par spectroscopie Infrarouge (IR) pour suivre les modifications chimiques au cours de sa dégradation.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré l'apparition de carbonyles, produits caractéristiques d'une oxydation radicalaire. L'intensité du pic relatif aux carbonyles augmente régulièrement au cours de la dégradation. Cependant, une période d'induction dépendante de la concentration en chlore est observée : elle dure 4 à 5 semaines à 400 ppm, alors qu'elle est quasi inexistante à 4000 ppm. On peut alors supposer qu'un amorçage extrinsèque dû à la présence de chlore serait à l'origine de l'oxydation du PE. L'intensité de l'oxydation est alors directement liée à la concentration en chlore de la solution. Par ailleurs, nous avons montré, qu'à de telles concentrations, les stabilisants sont immédiatement consommés, puisqu'aucune différence n'a été constatée entre les PE avec et sans stabilisants.
L'analyse par chromatographie à exclusion stérique a montré une chute significative de la masse molaire dès la ou les premières semaines d'exposition. Ce résultat confirme l'idée d'une oxydation radicalaire du PE par coupures de chaînes.

Dans le cas d'échantillons épais, une diffusion de l'oxydation peut être observée dans l'épaisseur de l'échantillon. Deux techniques expérimentales originales ont été utilisées pour mettre en évidence l'existence d'une couche oxydée :

- l'imagerie infrarouge, en mode ATR, qui a permis de quantifier l'épaisseur de cette couche,
- la microsonde de Castaing qui a montré une pénétration de l'élément chlore dans l'épaisseur de l'échantillon.

Les résultats de ces deux techniques ont montré que la profondeur de pénétration du chlore est proche de l'épaisseur de la couche oxydée. Cette dernière augmente très rapidement dès les premières semaines d'exposition, puis progresse plus lentement ensuite. Pour les échantillons soumis aux conditions d'exposition les plus sévères, la couche oxydée ne dépasse pas 200 µm d'épaisseur, ce qui en accord avec les résultats sur les échantillons terrains.

La littérature reste encore très floue sur l'espèce à l'origine de l'oxydation du PE. Cependant, quelque soit l'espèce, un modèle cinétique, basé sur la thermo-oxydation du PE, a été proposé et complété en prenant en compte la présence de stabilisants phénoliques, et de la diffusion des espèces réactives dans l'épaisseur de l'échantillon. Les paramètres (constantes de vitesse et coefficients de diffusion) ont été déterminés par méthode inverse pour simuler au mieux les résultats expérimentaux sur une gamme de concentrations allant de 70 à 4000 ppm. Une extrapolation à des faibles concentrations en chlore est alors possible. Un critère de fragilisation locale, issu de la littérature, a été appliqué aux résultats obtenus. Il permet d'estimer un temps de fragilisation du polymère en fonction de la concentration en chlore.

Enfin, en se basant sur ce modèle et en le complétant par les phénomènes de transport dans le cas des échantillons épais, la progression de la dégradation dans l'épaisseur a été simulée avec succès.

La dernière étape consistera à utiliser ce modèle pour prédire l'épaisseur de la couche oxydée d'un branchement dans des conditions réelles d'utilisation (température et concentration). Cette étape sera présentée au Chapitre V.

Comme tout modèle, celui développé dans cette étude présente des limites. Les points énoncés ci-dessous nécessiteraient des études complémentaires pour affiner le modèle :

- Le domaine de validité du modèle est compris entre 70 et 4000 ppm. Il sera néanmoins utilisé aux basses concentrations en chlore par simple extrapolation. Seuls des essais complémentaires à basses concentrations pourraient nous permettre d'optimiser les valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de diffusion.
- Par souci de simplicité, un seul type d'antioxydants est pris en compte dans ce modèle: il s'agit des antioxydants primaires phénoliques. Cependant, le rôle finalement non négligeable des phosphites (antioxydants secondaires) à basse température a été démontré récemment dans une étude de Djouani *et al.* [DJO11]. Une étude approfondie sur la réactivité des antioxydants au contact du chlore permettrait de déterminer expérimentalement la valeur des constantes de vitesse des réactions associées. En effet, bien que l'efficacité des stabilisants soit limitée pour des concentrations en chlore très élevées, leur rôle ne doit cependant pas être négligé pour des gammes de concentrations de l'ordre de quelques ppm (valeur couramment appliquée sur les réseaux d'eau potable).
- Enfin, une étude paramétrique approfondie serait nécessaire pour déterminer l'influence de chaque paramètre physique déterminé dans cette étude, mais aussi le poids de chacune des hypothèses émises pour développer ce modèle.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# Chapitre III - Influence de l'oxydation sur le comportement mécanique

*Le chapitre II a montré que l'oxydation du PE au contact d'agents désinfectant se traduit par une chute de sa masse molaire sur quelques centaines de microns à partir de la surface interne. L'objectif de ce chapitre est donc de comprendre comment cette oxydation affecte les propriétés mécaniques du PE lors d'un chargement en fluage essentiellement. En effet, ce dernier type de chargement réalisable en laboratoire est le plus représentatif de la sollicitation réelle vue par le branchement en service. L'influence de la triaxialité des contraintes induite par la présence de fissures issues de l'oxydation a également été étudiée en réalisant des essais mécaniques sur des éprouvettes entaillées. Différents rayons de fond d'entaille ont été usinés pour faire varier artificiellement le taux de triaxialité.*

Sommaire :

**I. MATERIAUX MODELES ..... 117**

I.1. Présentation et intérêt ..... 117

I.2. Caractérisation physique et microstructurale ..... 118
*I.2.1. Caractérisation physique ..... 118*
*I.2.2. Microstructure ..... 122*

I.3. Représentativité du PE neuf ..... 124

**II. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE ..... 127**

II.1. Conditions expérimentales ..... 127
*II.1.1. Moyens expérimentaux ..... 127*
*II.1.2. Types d'essais ..... 129*

II.2. Sollicitations uniaxiales ..... 130
*II.2.1. Choix des éprouvettes ..... 130*
*II.2.2. Essais de traction monotone ..... 131*
*II.2.3. Essais de fluage ..... 135*

II.3. Sollicitations multiaxiales ..... 142
*II.3.1. Choix des éprouvettes ..... 142*
*II.3.2. Evolution du taux de triaxialité selon Bridgman ..... 144*



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*II.3.3. Essais de fluage sur éprouvettes entaillées* ..... *147*
*II.3.4. Influence de la contrainte nette* ..... *152*
*II.3.5. Influence du taux de triaxialité* ..... *155*

**III. INDICE DE FRAGILISATION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE (TRANSITION DUCTILE/FRAGILE)** ..... **158**

III.1. Facteurs fragilisants ..... 158
*III.1.1. Le degré de vieillissement* ..... *158*
*III.1.2. Le taux de triaxialité* ..... *160*
*III.1.3. Le niveau de chargement* ..... *161*
*III.1.4. La profondeur de la fissure* ..... *162*

III.2. Comparaison avec la traction monotone ..... 164
*III.2.1. Comportement en traction monotone* ..... *164*
*III.2.2. Comparaison fluage / traction monotone* ..... *165*

**IV. CONCLUSION** ..... **168**

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# I. MATERIAUX MODELES

## I.1. Présentation et intérêt

Le chapitre II a permis d'identifier les caractéristiques liées au phénomène d'oxydation du polyéthylène par coupures statistiques de chaînes. Celui-ci se traduit principalement par une chute de la masse molaire du matériau considéré. De plus, il a été mis en évidence, d'après les retours d'expérience et les vieillissements accélérés, que ce phénomène est confiné sur une fine épaisseur proche de la paroi interne (150 à 200 µm maximum).
L'idée de ce chapitre est de caractériser l'influence du vieillissement du polyéthylène au contact de désinfectants, sur son comportement mécanique. Cela passe par la réalisation d'essais mécaniques divers. Etant donné la faible épaisseur de la couche oxydée, il est techniquement impossible de venir usiner des éprouvettes suffisamment épaisses et homogènes dans l'épaisseur pour mettre en œuvre les essais mécaniques envisagés.

Pour remédier à cela, nous nous sommes basés sur les travaux de Fayolle *et al.* [FAY07] qui montrent qu'il existe une valeur critique de $M_w$ au-dessus de laquelle le matériau est ductile (caractérisé par un fort allongement à la rupture et une forte déformation plastique), et au-dessous de laquelle le matériau se comporte de façon fragile (faible allongement à la rupture et faible déformation plastique). Cette masse molaire critique $M_{wc}$ est de l'ordre de 70 ± 30 kg/mol pour le polyéthylène. Nous avons donc choisi de travailler avec deux grades de PE commerciaux de différentes masses molaires, de part et d'autre de cette valeur, qui seront pour nous représentatifs d'un état neuf et d'un état oxydé.

Par la suite, nous appellerons "matériaux modèles" les deux nuances de PE suivantes :

- **PE neuf** : la nuance injectée à partir des granulés utilisés pour l'extrusion des tubes neufs commerciaux. Cette nuance est pourvue de 2,25% de noir de carbone, et est par conséquent de couleur noire. Elle correspondra pour nous à un tube neuf, non vieilli.
- **PE "vieilli"** : la nuance de faible masse molaire. Cette nuance ne contient pas de noir de carbone, et est par conséquent blanche. Elle correspondra pour nous à un tube vieilli artificiellement au contact de désinfectants, de façon homogène dans l'épaisseur.

Ces deux nuances ont été injectées sous forme de plaques de 120 mm x 120 mm et d'épaisseur 4 mm. Elles ont été recuites pendant 24h à 80°C afin que la morphologie atteigne un pseudo équilibre entre phase amorphe et phase cristalline.

Nous chercherons dans un premier temps à déterminer leurs caractéristiques physiques et microstructurales avant de nous assurer de leur représentativité, vis-à-vis d'un tube neuf et d'un polyéthylène oxydé.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## I.2. Caractérisation physique et microstructurale

### I.2.1. Caractérisation physique

#### *I.2.1.1 Chromatographie d'exclusion stérique*

La Chromatographie à Exclusion Stérique (CES), dont le principe a été détaillé au Chapitre II, a été utilisée ici pour déterminer précisément la masse molaire de nos matériaux modèles. Les caractéristiques de chaque nuance sont données dans le Tableau III-1.

| **Caractéristiques** | **PE neuf** | **PE "vieilli"** |
|---|---|---|
| Masse molaire moyenne en poids $M_w$ | 10,2 kg/mol | 13,8 kg/mol |
| Masse molaire moyenne en nombre $M_n$ | 206,5 kg/mol | 76,3 kg/mol |
| Indice de polymolécularité $I_p$ | 20,2 | 5,5 |

**Tableau III-1 : Masses molaires et indice de polymolécularité, déterminés par CES, pour les deux nuances de PE**

Plusieurs points ressortent de ces résultats :

- Tout d'abord, le PE "vieilli" présente bien une masse molaire en poids $M_w$ plus faible que celle du PE neuf. Cependant, elle reste supérieure à la masse molaire critique évoquée au Chapitre II, paragraphe III.3.4.1 ($M_{wc}$ = 40 kg/mol pour le PE), en-dessous de laquelle un film de PE vieilli de façon homogène perd sa ductilité. Ce PE dit "vieilli" ne représentera donc pas le cas le plus critique.
- Les résultats montrent également une chute de l'indice de polymolécularité $I_p$, tout comme les résultats expérimentaux obtenus au Chapitre II, paragraphe III.2.2.

Ces résultats laissent donc penser que le PE "vieilli" est bien représentatif d'un état oxydé du PE. Certaines caractéristiques restent cependant à confirmer, comme l'évolution du taux de cristallinité. C'est ce que nous allons voir au paragraphe suivant.

#### *I.2.1.2 Analyse enthalpique différentielle*

L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) (ou Differential Scanning Calorimetry DSC), dont le principe est détaillé au Chapitre I, paragraphe III.1.1., a été utilisée ici principalement pour déterminer le taux de cristallinité $X_c$ des 2 grades de PE. Cette technique permet également de mesurer la température de fusion $T_f$.

Les mesures ont été réalisées sur des pastilles de 10 mg prélevées au cœur des plaques injectées. Les mesures ont été répétées trois fois pour nous assurer de la reproductibilité de nos résultats. Les thermographes des deux nuances de PE (PE neuf et PE vieilli) sont présentés à la Figure III-1.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

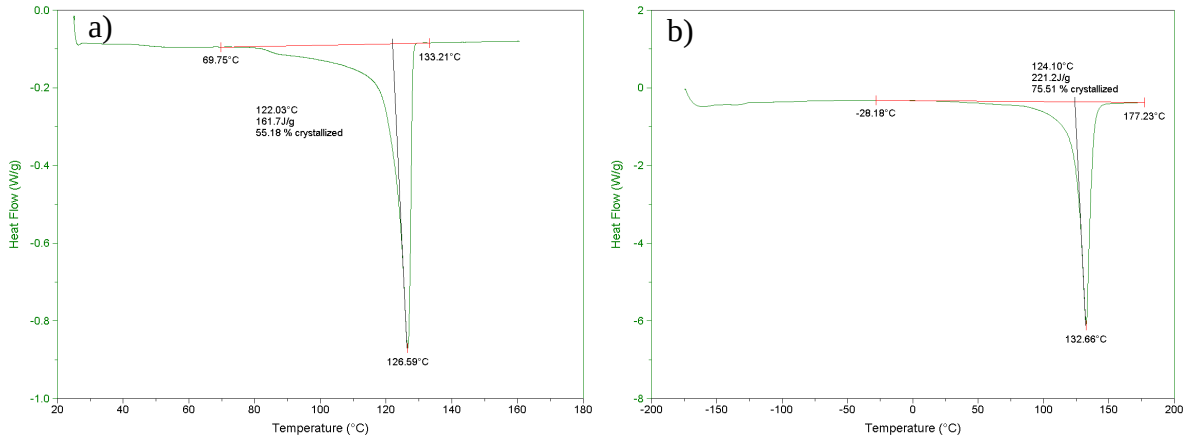



**Figure III-1 : Détermination du taux de cristallinité et de la température de fusion par DSC, a) du PE neuf et b) du PE vieilli**

Une moyenne sur les trois essais réalisés sur chaque nuance, donne les résultats suivants (cf. Tableau III-2).

| **Caractéristiques** | **PE neuf** | **PE "vieilli"** |
|---|---|---|
| Température de fusion $T_f$ | 126,8°C | 131,4°C |
| Taux de cristallinité $X_c$ | 55 % | 72 % |

**Tableau III-2 : Comparaison des résultats de DSC pour les deux nuances de PE**

On constate tout d'abord que le PE "vieilli" présente un taux de cristallinité beaucoup plus élevé que le PE neuf, malgré des conditions de mise en œuvre similaires (même température et même vitesse pour les phases d'injection et de refroidissement).
Il a été proposé que la fraction cristalline résulte d'un pseudo-équilibre entre cristallisation et blocage de la croissance de celle-ci par les enchevêtrements rejetés dans la phase amorphe [FAY08]. Autrement dit, en considérant que le polymère atteigne ce pseudo-équilibre après le recuit, la fraction cristalline est d'autant plus élevée que la masse molaire moyenne en poids est faible et suit la relation suivante [FAY09b]:

$$X_c = a + bM_w^{-1/2} \qquad \textbf{(III-1)}$$

Pour illustrer cette relation, on trace sur la figure ci-dessous la fraction cristalline en fonction de $M_W^{-1/2}$ pour le PE neuf et le PE "vieilli", ainsi que pour des nuances intermédiaires de PEHD (dont la masse molaire est comprise entre le PE neuf et le PE "vieilli") et qui ont été injectées dans les mêmes conditions.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

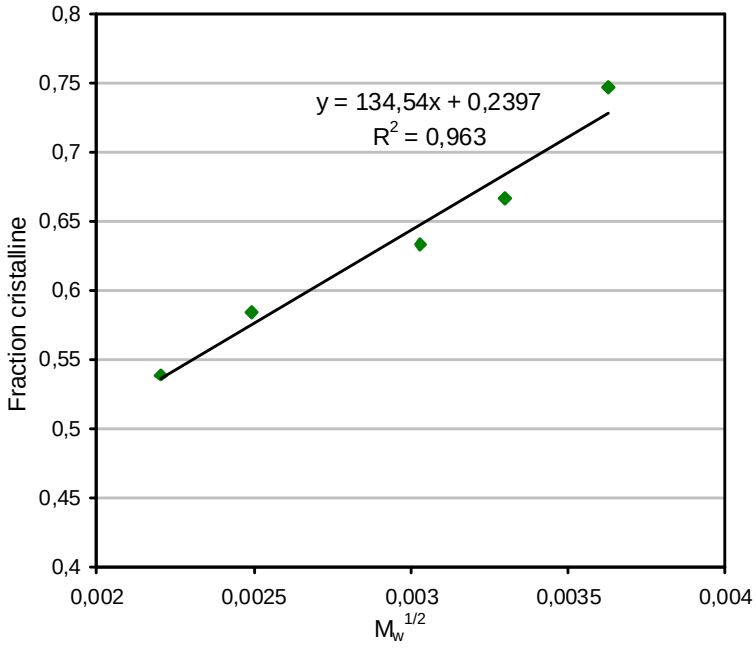



**Figure III-2 : Fraction cristalline en fonction de $M_W^{-1/2}$ [MAW11]**

Ce point nous conforte dans la notion de représentativité des matériaux modèles vis-à-vis de PE vieillis "naturellement" au contact de désinfectants. En effet, comme nous l'avons vu au Chapitre II, cette dégradation est caractérisée, entre autre, par une chute de la masse molaire, due à des coupures de chaînes. Les chaînes de PE, plus courtes, vont donc pouvoir intégrer la phase cristalline plus facilement, conduisant ainsi à une augmentation du taux de cristallinité au cours du vieillissement. Ce phénomène, appelé chimi-cristallisation, a été observé et introduit par Fayolle *et al.* en 2009 [FAY09]. Il est détaillé au Chapitre II, paragraphe III.3.4.1.

Cette observation est un argument supplémentaire en faveur de la légitimité de ces matériaux modèles.

### *I.2.1.3 Spectroscopie mécanique*

De même que pour la caractérisation d'un tube neuf, les propriétés viscoélastiques des deux nuances ont été analysées à l'aide d'un pendule de torsion, dont le principe est expliqué au chapitre I. Les mêmes conditions d'essais ont été appliquées (cf. Chapitre I – III.1.2.). Les résultats sont parfaitement répétables pour les deux nuances et sont présentés à la Figure III-2.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

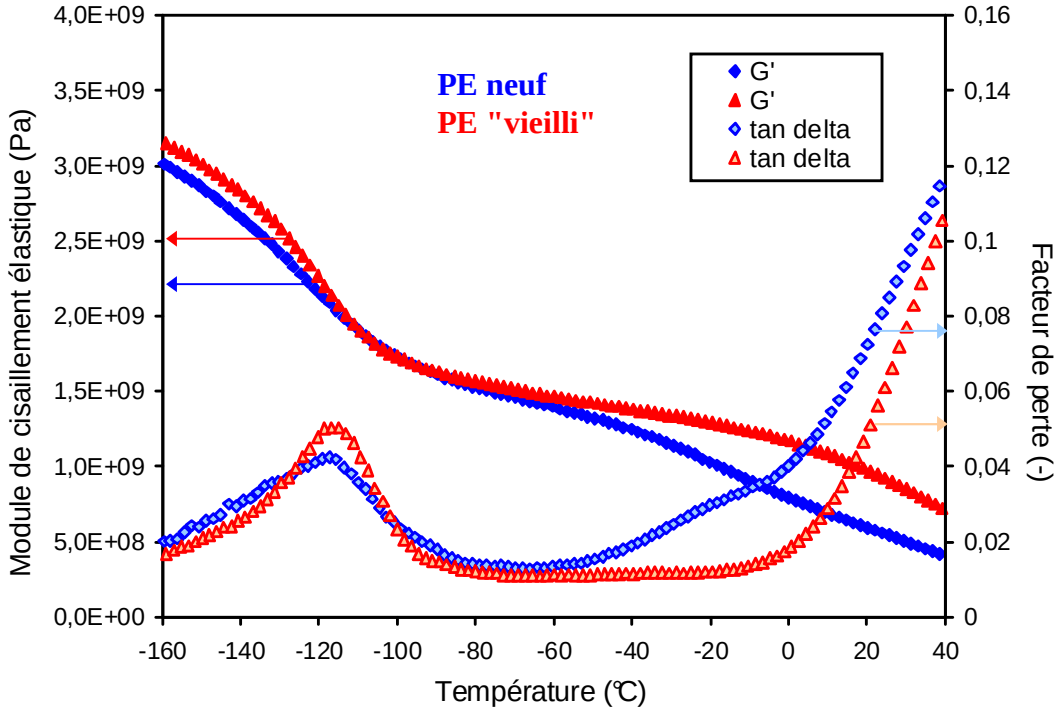



**Figure III-2 : Evolution de G' et tan delta en fonction de la température pour le PE neuf et le PE "vieilli"**

On remarque, d'après la Figure III-2, que les résultats sont similaires pour les deux nuances. En effet, bien que la zone de transition vitreuse soit plus marquée dans le cas du PE "vieilli", la température de transition est identique pour les deux PE (cf. Tableau III-3). La différence de 0,5°C ne semble pas significative.

| Caractéristiques | PE neuf | PE "vieilli" |
|---|---|---|
| Température de transition vitreuse $T_g$ | -117°C | -116,5°C |
| Module de cisaillement à 20°C $G_{T=20°C}$ | 595 MPa | 970 MPa |

**Tableau III-3 : Comparaison des résultats de spectroscopie mécanique pour les deux nuances de PE**

Cependant, les différences apparaissent pour des températures supérieures à -40°C. On remarque d'abord que le PE "vieilli" ne présente pas de transition β, contrairement au PE neuf pour qui elle apparaît aux alentours de -20°C. Etant donné que cette transition est plus prononcée pour un polymère fortement branché et qu'il est possible qu'elle n'ait pas lieu pour un polyéthylène linéaire (cf. Chapitre I, paragraphe II.2.2), on suppose que le PE neuf, bien que globalement linéaire, présente au taux de ramification plus élevé que le PE "vieilli", qui, lui, semble parfaitement linéaire.
De plus, à température ambiante, le module de cisaillement est plus élevé pour le PE "vieilli" (de l'ordre de 63% par rapport au PE neuf, cf. Tableau III-3). Il sera donc plus rigide à température ambiante, température à laquelle seront conduits les essais mécaniques.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### I.2.2. Microstructure

De même que pour la caractérisation d'un tube neuf, la structure sphérolitique des deux nuances de PE a été révélée par attaque chimique (cf. Annexe 1) et observée au microscope électronique à balayage (MEB). Les observations sont présentées à la Figure III-3 pour le PE neuf et à la Figure III-5 pour le PE "vieilli".

#### *I.2.2.1 PE neuf*

Un échantillon prélevé au cœur d'une plaque de PE neuf, et préparé au préalable par cryomicrotomie a subi la même attaque chimique que celle utilisée pour révéler la microstructure d'un tube neuf. La microstructure de la nuance de PE neuf a ainsi pu être révélée (cf. Figure III-3).
Les sphérolites sont enchevêtrées les unes dans les autres, il est donc difficile d'en déterminer un diamètre moyen. On l'estime toutefois à environ 2 µm. Ces observations microscopiques indiquent également la présence de charges, probablement du noir de carbone (particules blanches de l'ordre de 0,1 à 0,5 µm de diamètre). Elles montrent également qu'il y a très peu de porosité dans cette nuance. Une seule a été observée, de l'ordre de 0,2 µm de diamètre. On peut se poser la question de savoir si ces porosités sont dues au procédé de mise en œuvre.

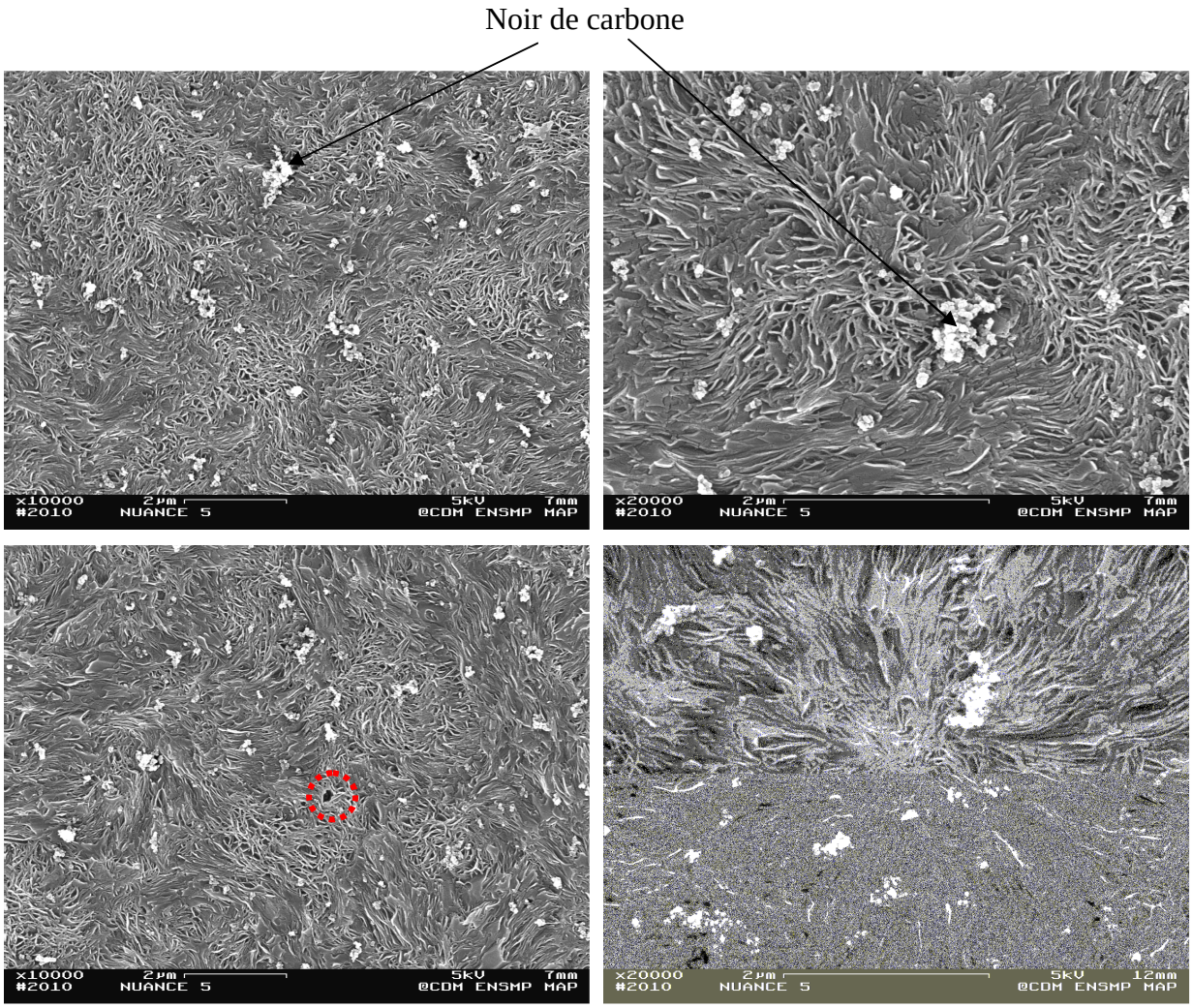



**Figure III-3 : Observations MEB de la microstructure sphérolitique du PE neuf**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

L'observation de surfaces de rupture obtenues par cryofractographie d'un échantillon de PE neuf a permis de mettre en évidence un faciès de rupture semblable à celui obtenu pour un tube de PE neuf (cf. Figure III-4). L'hypothèse d'un faciès fragile est privilégiée, cependant, la surface semble beaucoup plus lisse, matée, sans la présence de fibrilles. Des observations complémentaires nous auraient permis de statuer complètement sur le type de faciès.

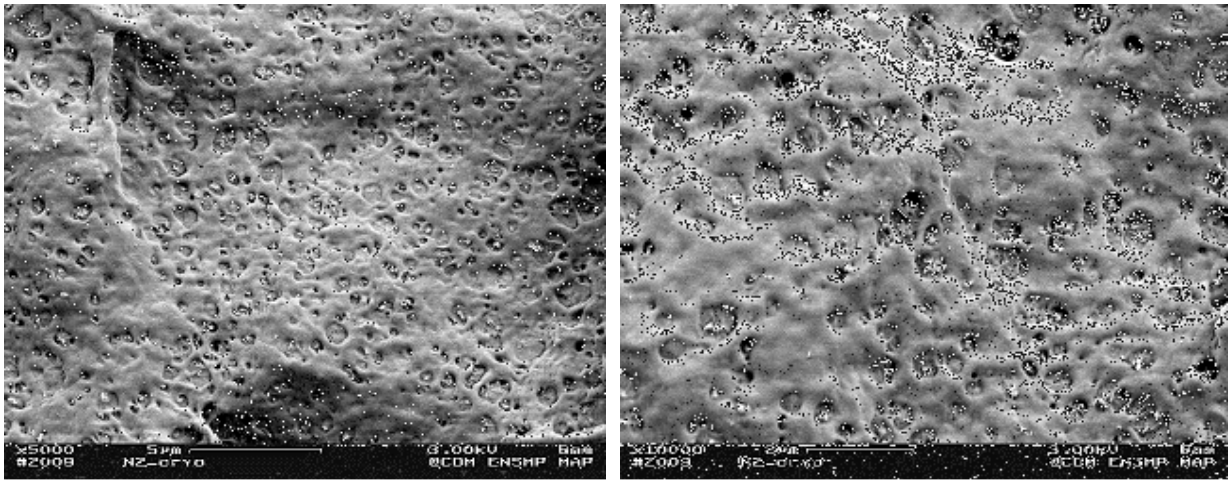
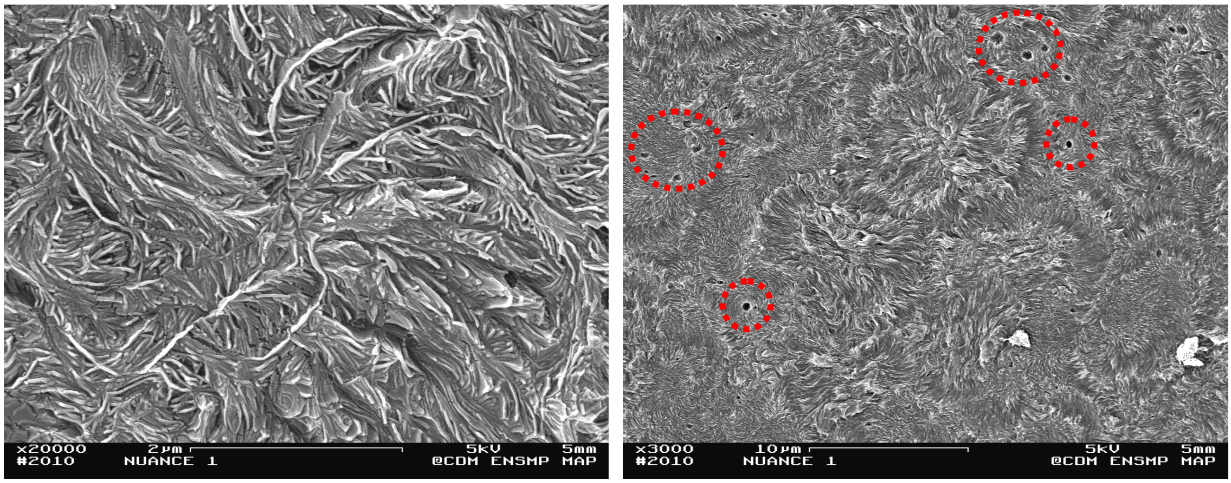



**Figure III-4 : Observations microscopiques des surfaces de rupture obtenues par cryofractographie d'un échantillon issu d'une plaque de PE neuf**

### *I.2.2.2 PE "vieilli"*

Le même protocole a été utilisé pour révéler la microstructure sphérolitique du PE "vieilli". Les résultats sont présentés à la Figure III-5.






pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

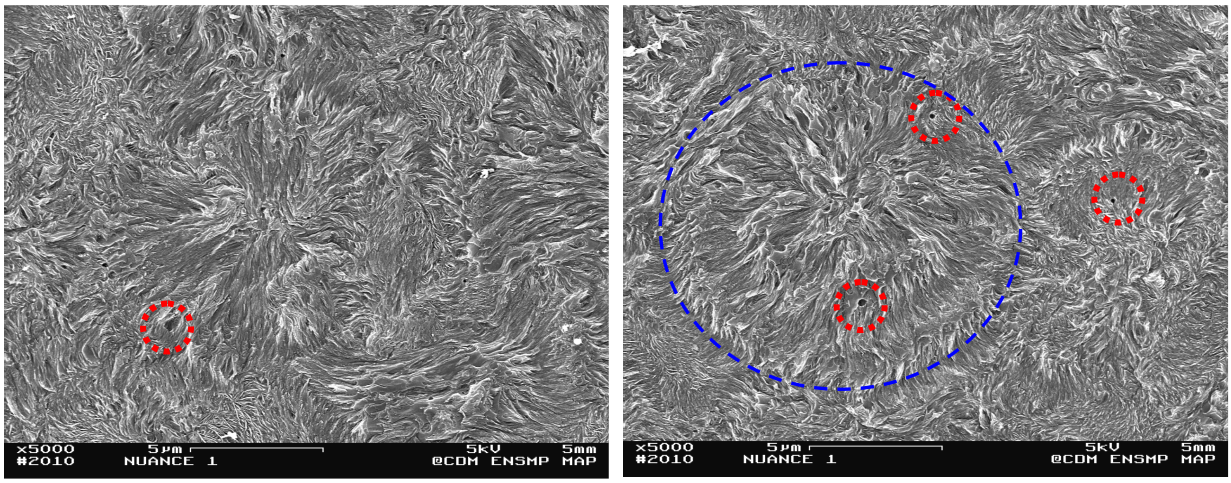



**Figure III-5 : Observations MEB de la microstructure sphérolitique du PE "vieilli"**

Les sphérolites semblent plus faciles à isoler pour cette nuance : le cercle en pointillés bleu délimite un sphérolite. On estime le diamètre moyen d'un sphérolite à environ 7,5 µm avec une incertitude de 2,5 µm.
On remarque également la présence d'une seule population de cavités, de diamètre moyen 0,5 à 1 µm environ.

Contrairement aux échantillons issus d'un tube de PE neuf et d'une plaque de PE neuf, les faciès de rupture obtenus par cryofractographie d'un échantillon de PE "vieilli" semblent plutôt ductiles. On observe la présence de fibrilles caractéristiques d'une rupture ductile (cf. Figure III-6). On parle alors de micro-ductilité : bien que la surface de rupture soit ductile, l'échantillon ne présente pas de déformation plastique macroscopique importante.

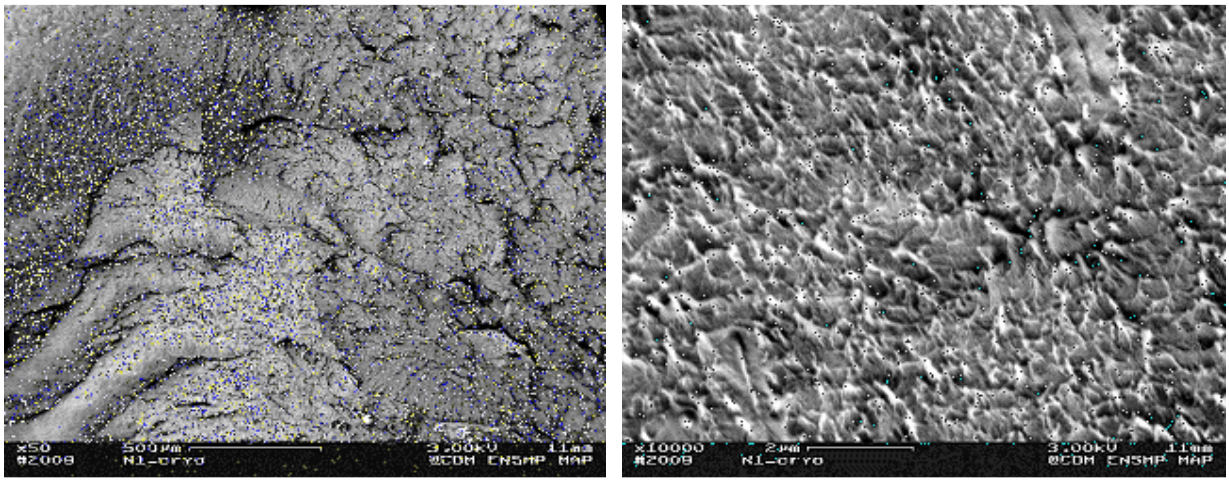



**Figure III-6 : Observations microscopiques des surfaces de rupture obtenues par cryofractographie d'un échantillon issu d'une plaque de PE "vieilli"**

## I.3. Représentativité du PE neuf

La représentativité du PE "vieilli" a déjà été largement évoquée lors de la présentation des caractérisations physiques de chacune des nuances. Plusieurs points ont confirmé leur légitimité pour représenter un PE vieilli naturellement au contact de désinfectants :



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- une chute de la masse molaire et de l'indice de polymolécularité,
- et une augmentation du taux de cristallinité et de la rigidité.

Cependant, les caractéristiques du PE neuf injecté doivent être comparée à celles d'un tube neuf extrudé, afin de vérifier si le mode de mise en forme influe de façon significative, ou pas, sur la morphologie semi-cristalline. Nous ne nous intéresserons ici qu'aux propriétés physiques, la comparaison des propriétés mécaniques sera évoquée plus tard (cf. paragraphe II.2.2.2). Rappelons ici que les plaques de PE neuf ont été injectées à partir des granulés utilisés pour l'extrusion des tubes neufs commerciaux. Le matériau est donc le même, seul le mode de mise en forme diffère.

Les caractéristiques issues des chromatographies d'exclusion stérique, des spectroscopies mécaniques, des analyses enthalpiques différentielles et des observations microstructurales sont comparées dans le Tableau III-4.

| **Caractéristique** | **Tube neuf** | **PE neuf** |
|---|---|---|
| Masse molaire moyenne en poids $M_w$ | / | 206,5 kg/mol |
| Indice de polymolécularité $I_p$ | / | 20,2 |
| Température de transition vitreuse $T_g$ | -120,6°C | -117°C |
| Température de fusion $T_f$ | 125,8°C | 126,8°C |
| Taux de cristallinité $X_c$ | 59,54 % | 55,45 % |
| Diamètre moyen des sphérolites | 1 à 2 µm | 2 µm |

**Tableau III-4 : Comparaison des caractéristiques physico-chimiques et microstructurales du PE neuf injecté et d'un tube neuf extrudé**

Notons que la mesure de masse molaire par CES n'a été réalisée que sur des échantillons issus des plaques de PE neuf. Etant donné que les granulés initiaux sont identiques pour les tubes neufs et les plaques de PE neuf, on peut penser que les résultats auraient été similaires dans le cas d'un tube neuf.
Les résultats de DSC indiquent un écart de 1°C sur la température de fusion, et des taux de cristallinité du même ordre de grandeur (55 à 60%). De même, le diamètre moyen des sphérolites déterminé par observations microscopiques après attaque chimique, est identique pour le PE neuf sous forme de plaques et les tubes neufs.

Une attention particulière est portée sur les résultats de spectroscopie mécanique. Ils sont comparés sur la Figure III-7. Le comportement en viscoélasticité linéaire du PE neuf et du tube neuf est similaire, en terme de températures de transition, mais aussi en terme de module d'élasticité. Cependant, un écart de 3°C est mesuré entre la température de transition vitreuse du tube neuf et celle du PE neuf (cf. Figure III-7 et Tableau III-4). On peut se demander si cette différence est réellement significative.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

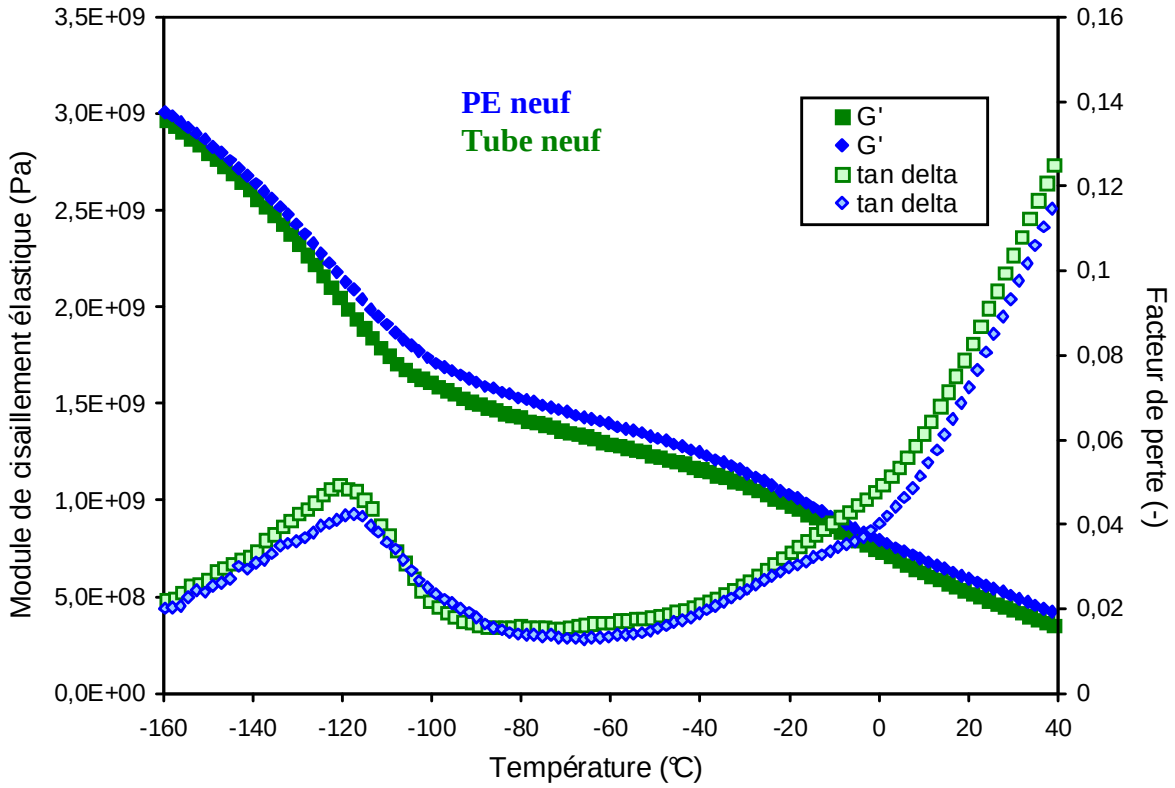



**Figure III-7 : Comparaison des propriétés viscoélastiques d'un tube neuf et du PE neuf injecté, obtenues par pendule de torsion**

Etant données les incertitudes expérimentales sur l'ensemble des mesures, on peut considérer que les caractéristiques physico-chimiques et microstructurales obtenues sur les tubes neufs et les plaques de PE neuf sont identiques.

*Conclusion partielle :*

La fine épaisseur de couche oxydée présente sur un tube vieilli ne nous a pas permis d'usiner des éprouvettes massives pour caractériser l'influence du vieillissement sur le comportement mécanique du PE. Pour contourner cette difficulté, nous avons eu recours à des matériaux modèles représentatifs d'un état neuf et d'un état oxydé. L'idée est d'obtenir artificiellement l'équivalent d'un PE oxydé de façon homogène dans l'épaisseur.
Le PE neuf a été injecté avec les mêmes granulés que ceux utilisés pour l'extrusion des tubes neufs. Ses caractéristiques physico-chimiques sont proches de celles obtenues pour un tube neuf. Le mode de mise en œuvre n'a donc que peu d'influence sur certaines propriétés du PE.
L'évolution des caractéristiques physico-chimiques mesurées sur le PE "vieilli" (taux de cristallinité par exemple) vient confirmer la représentativité de cette nuance en tant que PE oxydé. Cependant, sa masse molaire reste supérieure à la masse molaire de transition ductile-fragile déterminée par Fayolle *et al.* [FAY07]. Bien que ce PE "vieilli" ne reflète pas un état très oxydé du PE, l'état de dégradation équivalent pourra être à l'origine d'une diminution de résistance à la fissuration en fluage limitant la durée de vie des branchements.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# II. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE

L'intérêt de ces matériaux modèles est de pouvoir disposer d'éprouvettes massives, représentatives de différents états d'oxydation, sur lesquelles nous pourrons réaliser différents essais mécaniques, dans le but de caractériser l'influence du vieillissement du PE sur son comportement.

Les retours d'expérience (cf. Chapitre I, paragraphe I.3) indiquent la présence de fissures, probablement dues à l'oxydation, sur toute la surface interne des tubes défaillants. Nous reviendrons sur l'amorçage des fissures au Chapitre V. Néanmoins, la présence de fissures implique que la structure ne voit plus un chargement uniaxial, mais multiaxial. Pour simuler ce phénomène, nous avons réalisé des essais sur éprouvettes lisses et entaillées. En jouant sur le rayon de fond d'entaille, il est possible de faire varier la sévérité de la fissure (fissure aigüe ou rayure grossière), et donc le taux de triaxialité associé.
Sachant qu'un branchement en service voit un chargement relativement constant au cours du temps (pression interne), nous avons cherché à reproduire ce chargement à l'échelle des essais de laboratoire, en réalisant des essais de fluage où la charge appliquée est constante au cours du temps. Néanmoins le comportement en traction monotone a lui aussi été caractérisé.

Nous détaillerons dans un premier temps les conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisés les essais, avant de présenter les résultats des caractérisations mécaniques : pour sollicitations uniaxiales d'abord (éprouvettes lisses), puis pour des sollicitations multiaxiales (éprouvettes entaillées).

## II.1. Conditions expérimentales

### II.1.1. Moyens expérimentaux

Tous les essais mécaniques ont été effectués dans une salle climatisée où la température est maintenue constante à 20°C ± 0,2 °C et où l'humidité de l'air est régulée à 50 % ± 0,5 %.

La même machine d'essais est utilisée pour réaliser l'ensemble des essais mécaniques (Figure III-8). Elle possède les caractéristiques suivantes :

- le pilotage peut se faire soit en force ou soit en déplacement,
- une cellule de charge d'une capacité de 500 daN mesure la charge appliquée à l'éprouvette,
- un capteur de type LVDT (Linear Variable Differential Transducer) mesure le déplacement global entre les mors.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

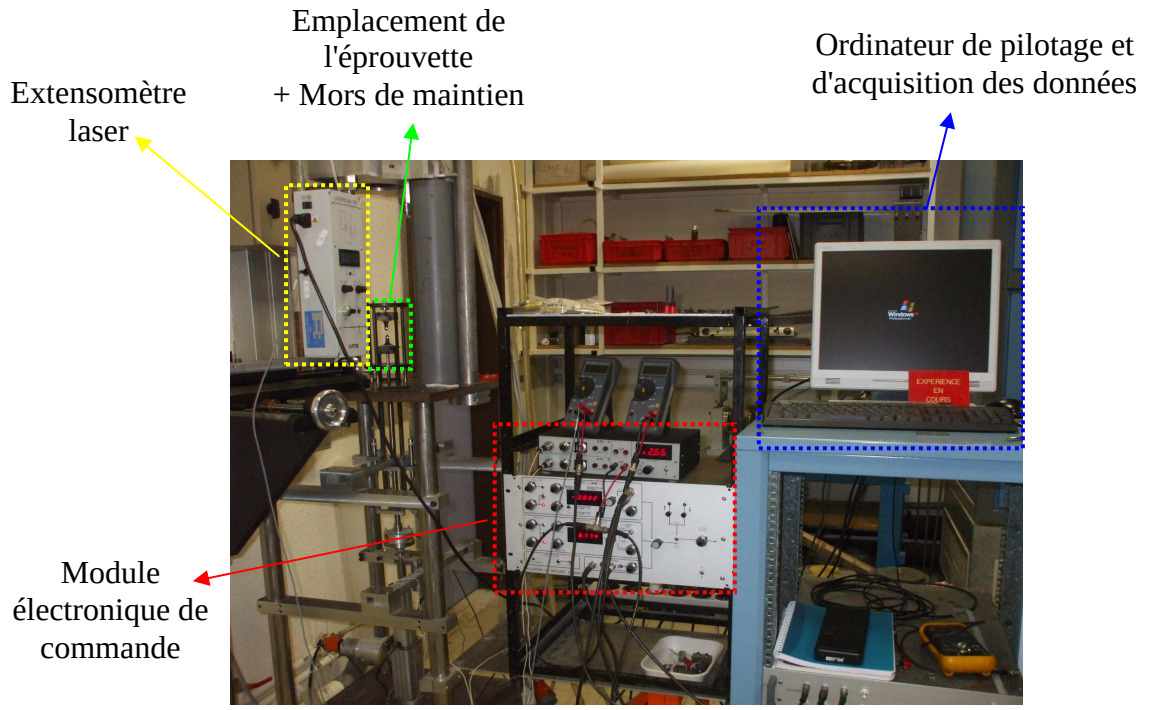



**Figure III-8 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais mécaniques**

Par ailleurs, d'autres instruments de mesure ont été régulièrement utilisés pour obtenir des informations complémentaires :

- un extensomètre laser pour mesurer la déformation locale dans la zone utile (Figure III-8),
- une caméra CCD de résolution 4 méga pixels (2048 x 2048) pour assurer un suivi optique de chaque essai.

L'extensomètre laser doit, avant chaque mesure, être étalonné rigoureusement. Le principe consiste à mesurer l'écartement entre deux pastilles réfléchissantes préalablement positionnées sur l'éprouvette grâce à un "puncheur" (cf. Figure III-9). Celui-ci assure un écartement initial fixe $\mathbf{l_0}$ de 10 mm. Le déplacement mesuré par l'extensomètre laser $\Delta\mathbf{l}$ correspond à l'écartement entre les deux pastilles réfléchissantes. Il nous renseigne sur la déformation locale de l'éprouvette.
Dans le cas d'éprouvettes lisses, la déformation locale est sensiblement égale à la déformation globale mesurée par le capteur LVDT, jusqu'à ce qu'une striction apparaisse. Dans le cas d'éprouvettes entaillées (ou strictionnées), ces deux déformations sont a priori différentes puisque la déformation est localisée au niveau de l'entaille. L'équivalence des mesures de déformation par capteur LVDT et par laser est abordée en Annexe 4.

La fréquence d'acquisition est choisie relativement élevée pour être sûr de ne pas rater des points expérimentaux importants. Les données sont ensuite lissées pour éviter de traiter des fichiers de données trop volumineux, mais surtout pour faciliter le calcul de la vitesse de déformation (dérivée de la déformation par rapport au temps).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### II.1.2. Types d'essais

Pour les deux nuances de PE, différents essais mécaniques ont été réalisés. Chacun avait un but bien précis dans la compréhension des mécanismes de déformation, d'endommagement et de rupture :

- des essais de traction monotone sur éprouvettes lisses
- des essais de fluage sur éprouvettes lisses et entaillées.

Les essais de traction monotone sur éprouvettes lisses ont pour but de déterminer les caractéristiques "matériau" relatives au domaine visco-élastique : module d'Young, limite d'élasticité, contrainte maximale atteinte au cours du chargement. Ces données d'entrée serviront à modéliser le comportement du PE aux temps courts, notamment lors de la phase de mise en charge des essais de fluage. La plage de contrainte sur laquelle seront réalisés les essais de fluage, est également déterminée à partir des essais de traction monotone.

Les essais de fluage sur éprouvettes lisses vont permettre de mettre en évidence la présence d'une déformation visqueuse, et donc de déterminer les paramètres de lois analytiques capables de simuler ce type d'essai.
L'introduction d'entailles dans la zone utile de l'éprouvette va permettre de générer un état de contrainte multiaxial dans la section minimale. Les essais de fluage sur éprouvettes entaillées vont donc permettre de déterminer le comportement du PE pour des états de contraintes multiaxiaux. En jouant sur le rayon de fond d'entaille, il est possible de faire varier le taux de triaxialité dans la zone utile de l'éprouvette. Ces essais seront menés, dans la mesure du possible, jusqu'à rupture de l'éprouvette. La base de données ainsi constituée nous renseignera sur les caractéristiques à rupture du matériau (notamment le temps à rupture $t_R$ et la vitesse d'ouverture d'entaille grâce à un suivi laser). L'observation au MEB des faciès de rupture nous renseignera sur les modes d'endommagement et de rupture du PE (cf. Chapitre IV).

Le Tableau III-5 récapitule chaque type d'essai réalisé, ainsi que l'objectif qui lui est associé.

| **Sollicitations** | **Type d'éprouvette** | **Chargement** | **But** |
|---|---|---|---|
| Sollicitations uniaxiales | Ep. lisses | Traction monotone | - Déterminer les caractéristiques relatives au domaine visco-élastique<br>- Déterminer la plage de contrainte pour les essais de fluage |
| | | Fluage | - Mettre en évidence une composante visqueuse aux temps longs<br>- Déterminer les paramètres de la loi de Norton pour la modélisation analytique |
| Sollicitations multiaxiales | Ep. entaillées | Fluage | - Données relatives à la rupture : $t_R$ et $\delta$<br>- Faire varier le taux de triaxialité au sein de l'éprouvette |

**Tableau III-5 : Tableau récapitulatif de chaque type d'essai réalisé et de l'objectif associé**

Précisons que l'ensemble des essais mécaniques a été réalisé à température ambiante, c'est-à-dire largement au-dessus de la température de transition vitreuse du polyéthylène, sa phase amorphe étant donc dans un état caoutchoutique.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## II.2. Sollicitations uniaxiales

### II.2.1. Choix des éprouvettes

Les dimensions des plaques injectées (120 x 120 x 4 mm) nous ont conduit d retenir des éprouvettes plates. Ces éprouvettes ont été usinées dans le sens de l'injection. Les dimensions sont données par la Figure III-9 :

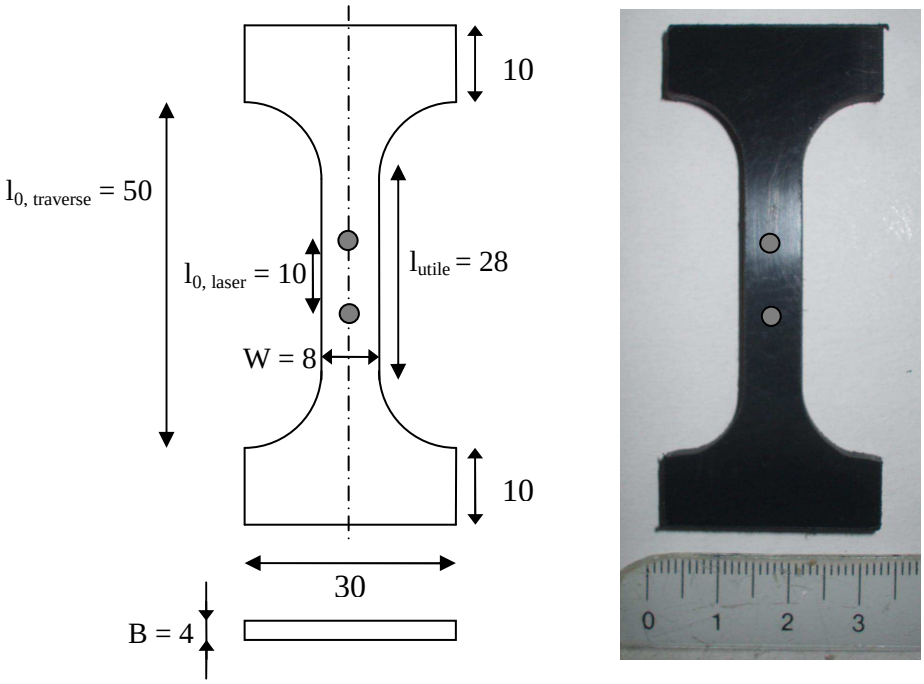



**Figure III-9 : Schéma et photographie des éprouvettes lisses (les dimensions sont données en mm)**

Dans le cas de sollicitations uniaxiales, nous considérerons :

- La contrainte nominale qui correspond à la charge appliquée F divisée par la section initiale de l'éprouvette : $\sigma_{nom} = \frac{F}{2\,W\,B}$. Elle ne prend pas en compte la variation de section au cours de l'essai.
- La déformation nominale qui correspond à l'allongement de l'éprouvette normalisée par sa longueur initiale: $\varepsilon_{nom} = \frac{\Delta l}{l_0}$. Dans ce cas, deux déformations peuvent être considérées :
  - Une déformation globale dite "traverse" calculée à partir du déplacement de la traverse mesuré par le LVDT. La longueur de référence initiale vaut alors $l_{0,\ traverse}$ = 50 mm (écartement initial entre les mors),
  - Une déformation locale dite "laser" calculée à partir de l'écartement entre les deux pastilles réfléchissantes mesuré par le laser. La longueur de référence initiale vaut alors $l_{0,\ laser}$ = 10 mm (écartement initial entre les pastilles).

Ces deux déformations sont comparées en Annexe 4.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## II.2.2. Essais de traction monotone

Nous présenterons dans un premier temps les résultats de traction monotone obtenus pour les deux nuances considérées (PE neuf et PE "vieilli"), et nous verrons ensuite en quoi la nuance appelée PE neuf est représentative, d'un point de vue du comportement mécanique, d'un tube neuf.

Ce paragraphe étant consacré exclusivement aux sollicitations uniaxiales, nous ne nous intéresserons donc qu'à la partie de la courbe contrainte-déformation obtenue jusqu'à la contrainte maximale. Au-delà, l'éprouvette strictionne [BOI09] et n'est plus considérée comme un volume élémentaire représentatif où la déformation/contrainte est homogène. En effet, les données après striction ressemblent à celles sur éprouvettes entaillées (multiaxiales).

L'équivalence entre les déformations traverse et laser sur la première partie de la courbe fait que nous pouvons utiliser au choix l'une ou l'autre des déformations mesurées (cf. Annexe 4). Cependant, la déformation traverse mesurée par LVDT intègre les hétérogénéités de déformations aux alentours des mors et des congés. La mesure par laser élimine cette hétérogénéité et est donc plus rigoureuse. Nous choisirons de nous référer à une mesure locale de la déformation. Par la suite, le terme général "déformation" fera donc référence à la déformation locale mesurée par l'extensomètre laser.

### *II.2.2.1 Résultats expérimentaux obtenus sur matériaux modèles*

Ces essais de traction monotone sont pilotés en déplacement : la traverse suit une rampe de déplacement. Deux vitesses de déplacement de traverse sont considérées : 10 et 100 $mm.min^{-1}$. Elles correspondent respectivement à des vitesses de déformation de $5.10^{-3}$ et $5.10^{-2}$ $s^{-1}$. Ces essais sont limités par le déplacement maximal de la traverse, ils n'ont donc pas été menés jusqu'à la rupture complète des éprouvettes. Nous ne disposerons donc pas de données relatives à la rupture.

La Figure III-10 présente les courbes contrainte-déformation obtenues jusqu'à la contrainte maximale, pour les 2 nuances de PE (PE neuf et PE vieilli) aux deux vitesses de sollicitation.

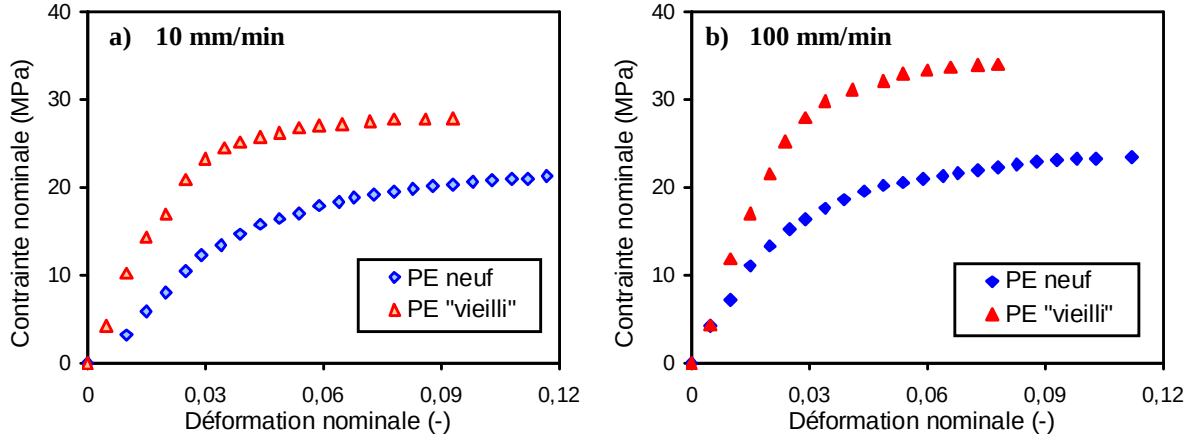



**Figure III-10 : Courbes contrainte-déformation obtenues en traction monotone pour un déplacement de traverse de a) 10 mm/min et b) 100 mm/min**

Elle nous renseigne sur :

- l'influence de la masse molaire et du taux de cristallinité pour une vitesse de sollicitation donnée,
- et l'influence de la vitesse de sollicitation pour une masse molaire donnée.

Les données relatives au module d'Young apparent et à la contrainte nominale maximale, issues des courbes de traction, sont récapitulées dans le Tableau III-6.

| **Nuance** | **v = 10 mm/min** | | **v = 100 mm/min** | |
|---|---|---|---|---|
| | **E** | **$\sigma_{max}$** | **E** | **$\sigma_{max}$** |
| PE neuf | 501 MPa | 20.6 MPa | 632 MPa | 23.4 MPa |
| PE "vieilli" | 837 MPa | 28.3 MPa | 1076 MPa | 32.9 MPa |

**Tableau III-6 : Données issues des essais de traction monotone sur les 2 types de PE à deux vitesses de sollicitation**

A ce stade, nous choisissons d'introduire un nouveau paramètre traduisant l'état de vieillissement du PE. Il est appelé "degré de vieillissement" et est défini de la manière suivante :

$$\text{"Degré de vieillissement"} = \frac{M_{w0}}{M_w} - 1$$

Avec :

- $M_{w0}$ la masse molaire du PE neuf, à l'état initial,
- $M_w$ la masse molaire du PE à un instant t.

Cette variable est intimement liée au calcul du nombre de coupures de chaînes selon les relations de Saïto évoquées au Chapitre II (cf. Equation (III-2)) :

$$s = 2\left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}}\right) \Leftrightarrow \frac{s}{2} * M_{w0} = \frac{M_{w0}}{M_w} - 1 \qquad \textbf{(III-2)}$$

Ainsi, cette variable, appelée par la suite nombre de coupures par chaîne, vaut 0 pour un PE neuf pour lequel $M_w = M_{w0}$, par contre elle n'est pas bornée. C'est-à-dire, que pour un PE hypothétique, complètement oxydé dont la masse molaire tendrait vers 0, cette variable tendrait vers l'infini.
Ainsi, pour le PE dit "vieilli" dont la masse molaire vaut 76,3 kg/mol, le degré de vieillissement associé est de 1,71 coupures par chaîne.

Les données issues des courbes de traction monotone (module d'Young et contrainte maximale, cf. Tableau III-6) sont tracées sous forme graphique en fonction du degré de vieillissement à la Figure III-11.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

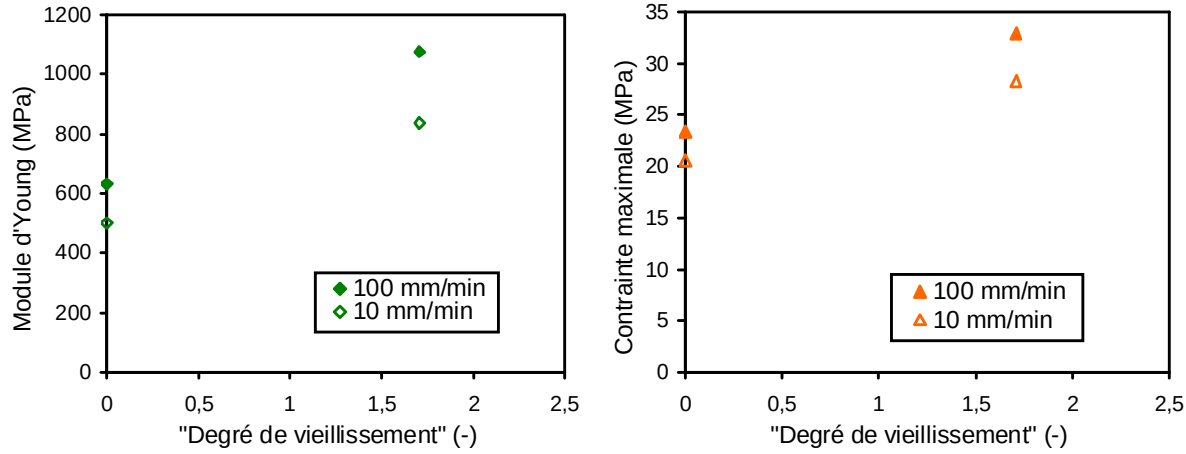



**Figure III-11 : Evolution a) du module d'Young et b) de la contrainte maximale en fonction du degré de vieillissement du PE ou nombre de coupures par chaîne**

Plusieurs points ressortent de ces graphiques :

- Pour une vitesse de déformation donnée $\dot{\varepsilon}$, on constate que le module d'Young E et la contrainte maximale $\sigma_{max}$ augmentent avec le degré de vieillissement. Rappelons ici que le PE vieilli représente artificiellement un certain degré d'oxydation d'un tube dégradé au contact de désinfectants chlorés. L'augmentation de ces deux grandeurs traduit un accroissement de la rigidité du PE. Le vieillissement a donc pour conséquence mécanique, via la chute de la masse molaire et l'augmentation du taux de cristallinité qui en résulte, une rigidification du matériau.
- Par ailleurs, pour un type de PE donné avec une masse molaire donnée, la réponse mécanique du matériau dépend de la vitesse de sollicitation, quel que soit son degré d'oxydation. Ceci met en évidence la composante visqueuse du PE, aux temps courts, qui sera un paramètre à prendre en compte pour les essais de fluage.

*Détermination de la plage de contrainte pour les essais de fluage*

Avant d'entamer les essais de fluage proprement dits, un dépouillement préalable des courbes de traction est nécessaire. Il permet de déterminer la plage de contrainte sur laquelle seront effectués les essais de fluage :

- La valeur haute de cette plage de contraintes ne doit pas être trop "proche" de la contrainte maximale.
- La valeur basse, quant à elle, est choisie de façon que la durée des essais de fluage reste raisonnable. Cependant, plus cette valeur est basse, plus l'essai sera représentatif de la charge réelle que voit un branchement en service.

La plage de contrainte retenue se situe donc entre 8 MPa et 16 MPa pour le PE neuf, et entre 12 MPa et 25 MPa pour le PE vieilli (cf. Figure III-10b).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### *II.2.2.2 Essais sur des mini-éprouvettes issues d'un tube neuf*

Pour s'assurer une fois de plus de la représentativité du PE neuf vis-à-vis d'un tube neuf, mais d'un point de vue mécanique cette fois, nous avons réalisé des essais de traction monotone sur des mini-éprouvettes issues d'un tube neuf. Des plaques ont été usinées à mi-épaisseur d'un tube neuf dans le sens longitudinal, dans lesquelles nous avons prélevé des mini-éprouvettes haltères dont les dimensions sont données par la Figure III-12.

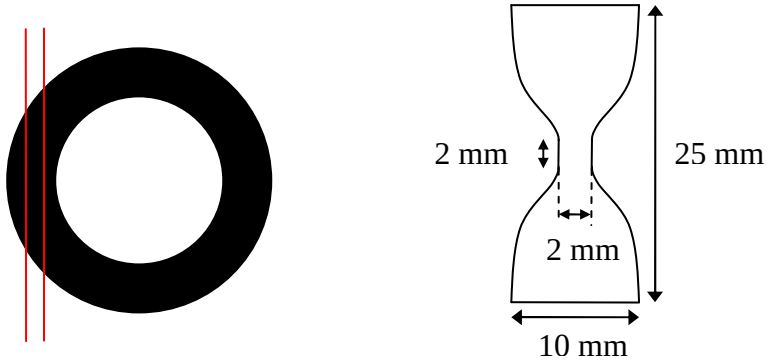



**Figure III-12 : Schéma des mini-éprouvettes haltères prélevées à mi-épaisseur d'un tube neuf**

Malgré leurs faibles dimensions, ces éprouvettes présentent l'avantage d'être issues d'un tube neuf. Ces tubes sont mis en forme par extrusion, il existerait donc une orientation principale des chaînes de PE dans le sens longitudinal, sens dans lequel sont prélevées les mini-éprouvettes haltères. Celles-ci pourront être directement comparées aux éprouvettes de PE neuf, dans le sens où elles ont été usinées dans le sens de l'injection. Même si le mode de mise en forme diffère, l'orientation des chaînes reste la même pour les éprouvettes de PE neuf et pour les mini-éprouvettes issues d'un tube neuf.

Les essais de traction monotone sur ces éprouvettes ont également été réalisés à 10 et 100 mm/min. Etant donné les très petites dimensions de la zone utile, la déformation est calculée uniquement à partir du déplacement de la traverse, aucune mesure laser de la déformation n'a pu être réalisée ici. Les courbes contrainte-déformation sont présentées à la Figure III-13.

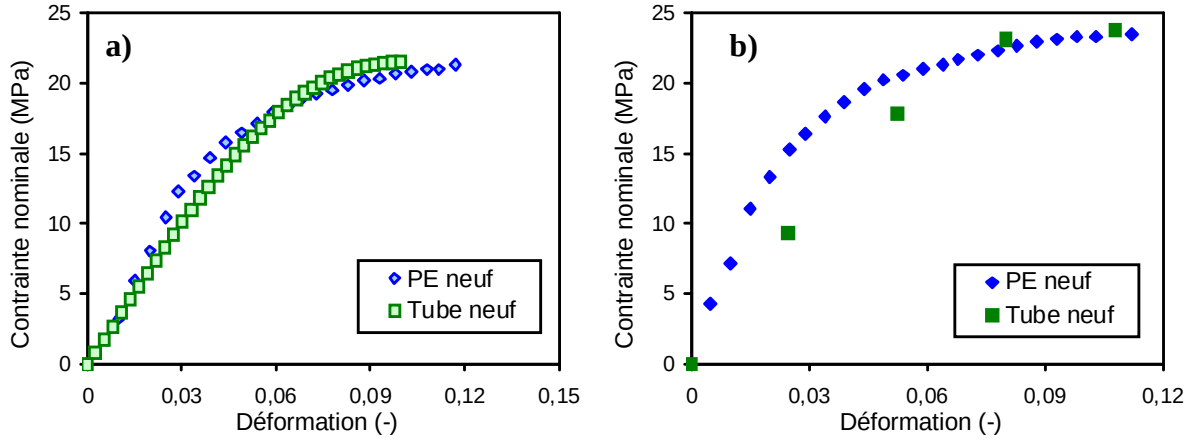



**Figure III-13 : Comparaison des essais de traction monotone pour les mini-éprouvettes haltères issues d'un tube neuf et les éprouvettes massives de PE neuf : a) 10 mm/min et b) 100 mm/min**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Plusieurs points sont à noter sur la Figure III-13. On constate, dans un premier temps, que les niveaux de contrainte atteints dans les mini-éprouvettes issues d'un tube neuf sont identiques à ceux atteints dans les éprouvettes de PE neuf. D'autre part, des différences surviennent sur les valeurs de déformation. Ceci est essentiellement dû à des difficultés expérimentales liées à la définition de la longueur utile des mini-éprouvettes. En effet, le positionnement de l'éprouvette dans les mors de la machine peut influer sur la hauteur de la zone où il y a hétérogénéité de déformation aux alentours des congés.

Néanmoins, on constate que l'influence de la mise en forme n'est pas du premier ordre sur le comportement mécanique du PE. Le tube neuf extrudé et la plaque de PE neuf injectée ont été fabriqués à partir des mêmes granulés de PE. Les éprouvettes issues de ces deux structures présentent des réponses mécaniques en traction très proches en termes de contrainte, pour les deux vitesses de sollicitation, ce qui justifie une fois de plus la représentativité de ce matériau dit "modèle".

### II.2.3. Essais de fluage

#### *II.2.3.1 Principe et dépouillement d'un essai de fluage*

Pour reproduire aussi fidèlement que possible le chargement que voit un branchement en service, à savoir une pression interne supposée constante dans le temps, nous proposons de réaliser des essais de fluage. Ces essais ont pour but de reproduire à l'échelle des éprouvettes de laboratoire les mécanismes de déformation et d'endommagement que subissent les tubes en service.

Un essai de fluage consiste à appliquer une contrainte constante au cours du temps. Cependant, il se trouve que la section de l'éprouvette varie au cours de l'essai. Donc pour éviter de corriger la valeur de la charge correspondante au cours de l'essai, on se contentera de réaliser des essais à charge imposée. Ces essais sont donc pilotés en charge. On choisit d'imposer comme consigne un temps de mise en charge fixe (~ 1s), et non une vitesse de mise en charge fixe. On suit alors l'évolution de la déformation au cours du temps : $\varepsilon = f(t)$.

Différentes contraintes nominales sont appliquées. Elles varient de 8 à 16 MPa pour le PE neuf, et de 12 à 25 pour le PE "vieilli". Pour analyser correctement le comportement en fluage du PE, il convient de s'intéresser uniquement à la phase de fluage proprement dite. Pour cela, le temps de mise en charge pour atteindre la consigne, est déduit la durée totale de l'essai. De même, la déformation due à la phase de mise en charge est déduite de la déformation totale mesurée grâce à l'extensomètre laser.

L'ensemble des courbes de fluage présentées dans ce manuscrit renseignent donc sur l'évolution de la déformation due au fluage proprement dit en fonction du temps de la phase de fluage (cf. Figure III-14). Nous nous intéresserons également à la dérivée de cette courbe par rapport au temps : elle représente l'évolution de la vitesse de déformation en fonction du temps (cf. Figure III-15).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

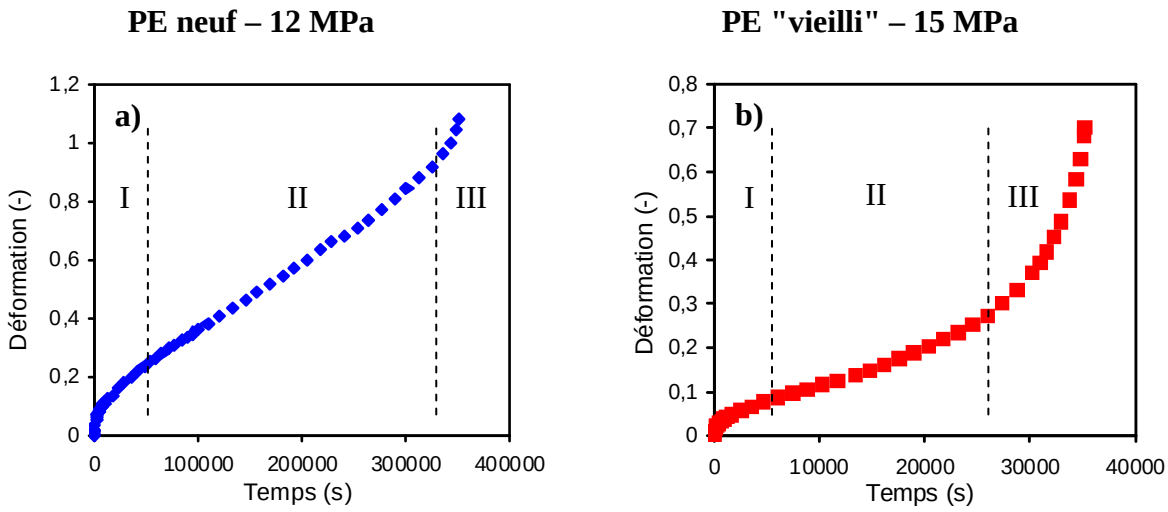



**Figure III-14 : Evolution de la déformation en fonction du temps pour a) le PE neuf à 12 MPa et b) le PE "vieilli" à 15 MPa**

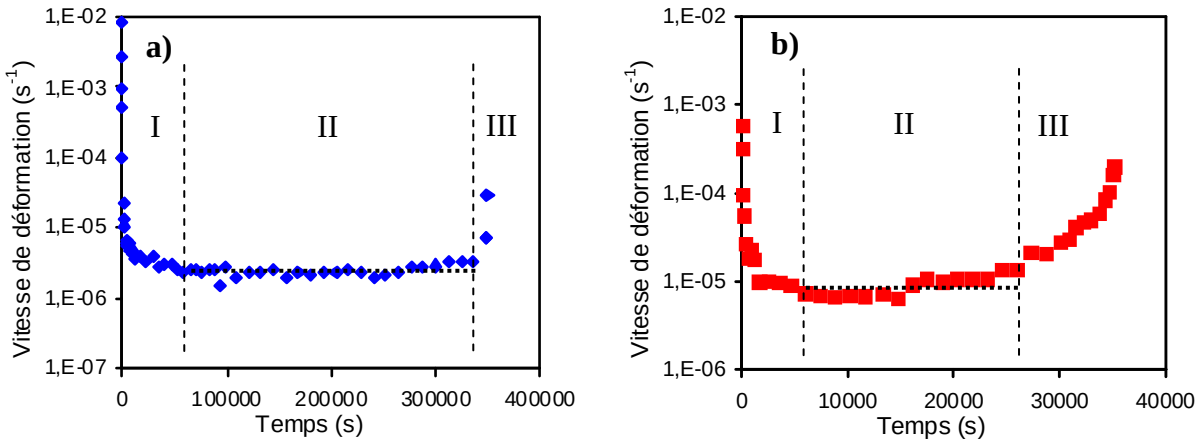



**Figure III-15 : Evolution de la vitesse de déformation en fonction du temps pour a) le PE neuf à 12 MPa et b) le PE "vieilli" à 15 MPa**

La réponse des PE de l'étude lors d'un essai de fluage se décompose en trois stades définis par l'évolution de la vitesse de déformation :

- un stade de fluage primaire : cette étape est caractérisée par une diminution de la vitesse de déformation au cours du temps, jusqu'à atteindre une valeur minimale.
- un stade de fluage secondaire : la vitesse de déformation reste minimale et constante au cours du temps. Il est qualifié de "stabilisé" car le matériau atteint un régime stationnaire pendant une longue durée.
- un stade de fluage tertiaire : il se caractérise par l'augmentation brutale de la vitesse de déformation. Ce stade est généralement associé à la striction, à l'endommagement et la rupture de l'éprouvette.

Pour chaque essai, nous chercherons à déterminer la vitesse minimale de déformation atteinte lors du fluage secondaire. Cette grandeur sera considérée comme une caractéristique



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

intrinsèque d'un essai de fluage. Tous les essais présentés ont été menés jusqu'à la capacité maximale d'allongement donné par la machine. La rupture n'est donc pas atteinte, mais nous pouvons néanmoins déterminer la vitesse minimale de déformation du régime stabilisé.

### *II.2.3.2 Influence de la masse molaire sur le comportement en fluage*

La Figure III-16 représente l'évolution de la vitesse minimale de déformation en fonction de la contrainte nominale appliquée pour les deux nuances de PE étudiées. Précisons ici que les essais à 8 et 9 MPa sur le PE neuf ont duré respectivement 33 et 77 jours. Ces deux essais ont été arrêtés, pour des raisons de disponibilité de la machine, une fois le régime secondaire atteint et stabilisé.

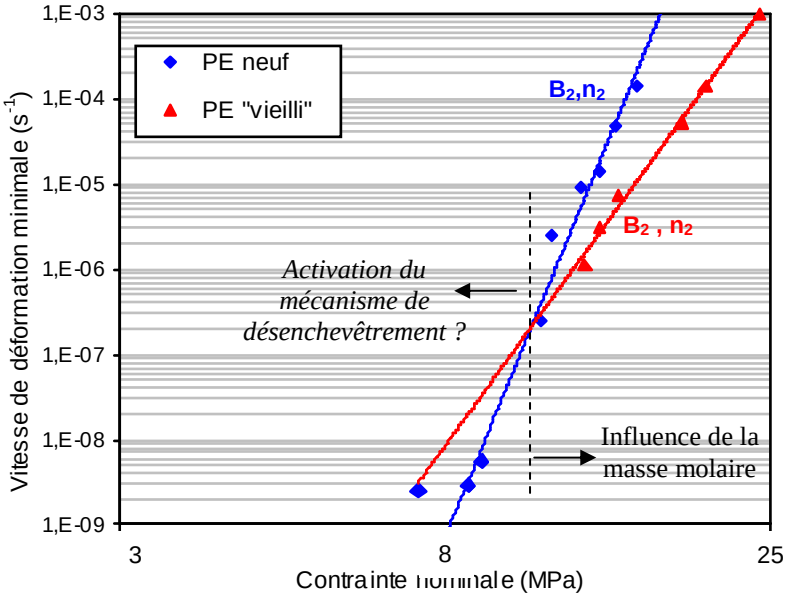



**Figure III-16 : Evolution de la vitesse minimale de déformation en fonction de la contrainte nominale appliquée, pour les 2 nuances de PE.**

La Figure III-16 nous indique, d'une part, que les données expérimentales sont linéaires dans un diagramme logarithmique. La vitesse minimale de déformation peut être reliée à la contrainte nominale appliquée par une loi puissance de type (cf. Equation (III-3)) :

$$\dot{\varepsilon}_{min} = B_2 \, \sigma^{n_2} \qquad \textbf{(III-3)}$$

Où $B_2$ et $n_2$ représentent des paramètres matériaux.

On constate que la pente de la droite diminue avec la masse molaire. Cette tendance est tracée en fonction du degré de vieillissement défini au paragraphe II.2.2.1 (cf. Figure III-17 a)).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

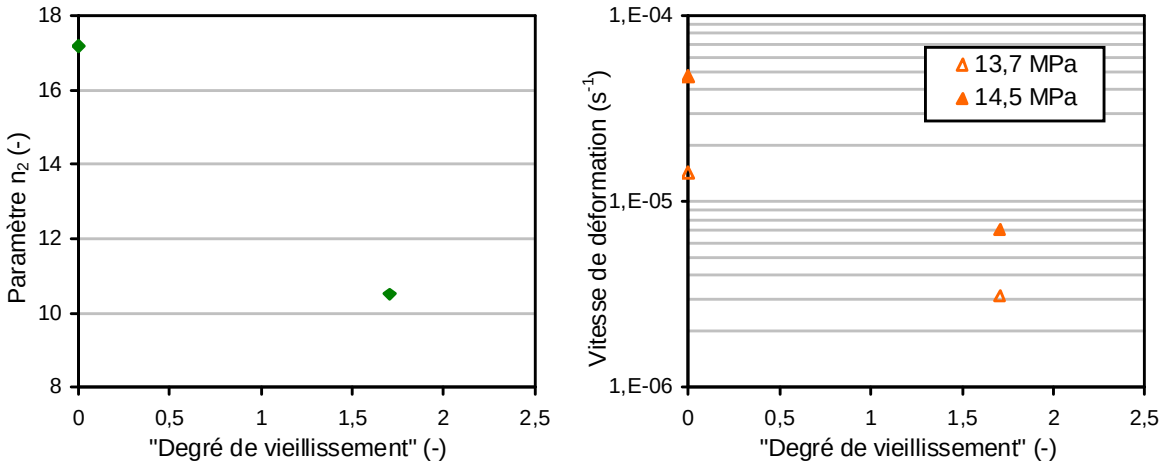



**Figure III-17 : Influence du degré de vieillissement sur a) le paramètre $n_2$ caractéristique du comportement en fluage, et b) la vitesse de déformation pour deux contraintes données.**

D'autre part, d'après la Figure III-16, on remarque que les courbes de régression se croisent en un point unique aux alentours de 11 MPa. Il existe donc un point pour lequel les deux PE se comportent de la même façon. Cependant, cette observation est à prendre avec précaution étant donné qu'aucun essai à très faible charge n'a été réalisé sur le PE vieilli pour confirmer cette tendance.

Au-delà de 11 MPa, on observe que, pour une contrainte nominale donnée, la vitesse de déformation diminue avec la masse molaire, et donc avec le degré de vieillissement (cf. Figure III-17 b)). Cela signifie qu'un PE de faible masse molaire, ou présentant un taux de cristallinité élevé, est plus rigide qu'un PE de forte masse molaire avec un faible taux de cristallinité. Sachant qu'une diminution de la masse molaire est synonyme, pour nous, d'un état de vieillissement avancé, et donc d'une oxydation plus sévère, on en conclut que le PE se rigidifie au cours du vieillissement. Le vieillissement chimique a donc tendance à rendre le matériau plus visqueux.
Des travaux similaires menés sur des canalisations en PVC vieillies en service [LAI11] ont conduit à la même conclusion : les éprouvettes prélevées proches de la paroi interne en contact avec les désinfectants, présentent une vitesse de déformation inférieure à celles prélevées à mi-épaisseur et à proximité de la surface externe, où la dégradation n'est pas encore amorcée (gradient de dégradation). Cela a permis de conclure quant à une rigidification et une fragilisation des canalisations de PVC vieillies en service.
Les essais de fluage viennent donc confirmer les résultats des essais de traction monotone (cf. Figure III-10) qui montrent également, via l'augmentation du module de Young et de la contrainte maximale, une rigidification du PE. La comparaison avec l'étude sur les canalisations en PVC confirment une fois de plus la représentativité de nos matériaux modèles vis-à-vis du comportement mécanique.

L'intersection entre les courbes de régression des deux PE pourrait s'expliquer de la façon suivante :

- au-dessus de 11 MPa, la vitesse de déformation est pilotée d'une façon prédominante par la déformation plastique de la structure cristalline : plus le polymère est cristallin, plus la vitesse de déformation est faible pour une contrainte de fluage donnée,



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- en dessous de 11 MPa, la vitesse de déformation devient supérieure pour le polymère le plus cristallin pour une contrainte de fluage donnée. Cette inversion ne peut s'expliquer que par l'existence d'un autre mécanisme de déformation prédominant aux niveaux de contrainte inférieurs à 11 MPa et donc aux temps longs.

Il est souvent proposé que les mécanismes de déformation plastique sont en compétition avec un mécanisme de cavitation (crazing) associé à un phénomène de désenchevêtrement des chaînes de la phase amorphe. Ce dernier est alors favorisé aux temps de sollicitation longs (ou températures élevées). Deblieck *et al.* [DEB11] ont proposé une revue de ces mécanismes qui ont fait l'objet de nombreuses études depuis 50 ans.

Sachant que le mécanisme de désenchevêtrement est activé par des mouvements de type reptation et que le temps caractéristique de reptation peut être approché par la loi d'échelle $\tau_{des} \propto M_W^{3.4}$, il apparait clairement que le mécanisme de désenchevêtrement va être favorisé par une diminution de $M_W$. Ceci explique alors pourquoi le PE "vieilli" de faible masse molaire peut présenter une vitesse de déformation plus élevée au-dessous de 11 MPa que le PE neuf, autrement dit pourquoi $n_{2,\ PE\ "vieilli"} < n_{2,\ PE\ neuf}$. Nous verrons par la suite que l'activation du mécanisme de désenchevêtrement pourra expliquer les différences de temps à la rupture observées entre le PE vieilli et le PE neuf.

#### *II.2.3.3 Cas particulier du PE neuf*

Une attention particulière doit être portée sur le cas du PE neuf aux faibles charges (7, 8 et 9 MPa).

Lors de sa thèse, C. Regrain avait mis en évidence l'existence de deux régimes de fluage sur le PA6 [REG09], l'un pour des faibles charges et l'autre pour des charges élevées, le point de rupture de pente se situant aux alentours de 70 MPa. Ainsi, il a dû considérer deux lois puissance, selon que la contrainte se situait au-dessus ou en-dessous du point de changement de pente. Aucune explication n'a pu être établie à ce jour.

Cette rupture de pente est donc un phénomène qui existe dans le cas du PA6. Nous avons cherché à savoir si le PE se comportait de la même manière ou non. C'est dans ce but que les essais à faible charge (7, 8 et 9 MPa) ont été réalisés. Ces deux points pourraient suggérer l'apparition de ce changement de pente aux alentours de 8 MPa (cf. Figure III-18). Cependant, ces points rentrent dans la barre de dispersion expérimentale et, étant donnée la durée importante des essais de fluage à faible charge, il n'a pas été possible de compléter ces données pour confirmer la tendance.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

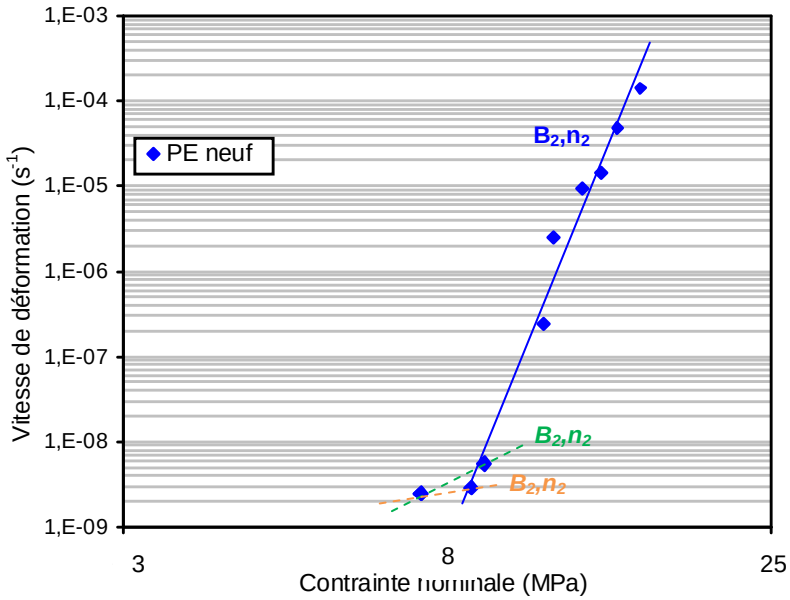



**Figure III-18 : Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte nominale appliquée. Cas particulier du PE neuf**

En se basant sur les résultats obtenus sur le PA6 et sur la tendance observée sur le PE neuf, il convient de déterminer les pentes associées à chaque régime (cf. Figure III-18) :

- Pour $\sigma \geq 9$ MPa : $n_2 = \mathbf{n_2}$
- Pour $\sigma \leq 9$ MPa : $\mathbf{n_2} \leq n_2 \leq \mathbf{n_2}$

La loi puissance utilisée pour la modélisation analytique ne sera donc pas la même selon que l'on souhaite modéliser un comportement à charge élevée ou à charge faible.
Etant donné le peu de points expérimentaux disponibles à faible contrainte, à cause de la durée importante des essais, il existe une forte incertitude sur la valeur de la pente à faible contrainte. Les essais sur éprouvettes entaillées permettront, par l'intermédiaire des notions de longueur et de contrainte de référence, de disposer d'un plus grand nombre de points expérimentaux à faible charge et donc d'affiner la valeur de cette pente (cf. paragraphe II.3.4).

Pour des sollicitations de service moyennes (de l'ordre d'une dizaine de bars maximum), la contrainte maximale subie par le branchement est une contrainte circonférentielle donnée par l'Equation (III-4) ci-dessous :

$$\sigma_{circ} = \frac{2\,P\,R_i^2}{R_i^2\,R_e^2} \approx \frac{P\,R}{e} \text{ lorsque } e << R \qquad \textbf{(III-4)}$$

Avec :

- P la pression subie par le tube,
- R le rayon moyen du tube ($R = (R_i + R_e)/2$), avec $R_i$ le rayon interne et $R_e$ le rayon externe,
- e l'épaisseur du tube.

Ainsi, pour une pression de 10 bars appliquée à un branchement de rayon externe 20 mm et d'épaisseur 4,5 mm, la contrainte maximale vue par le tube sera de l'ordre de 4 MPa. Pour modéliser le comportement de branchements sollicités dans des conditions moyennes de service, il convient donc d'utiliser la modélisation relative aux faibles charges.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### *II.2.3.4 Estimation de la vitesse de déformation lors de la mise en charge d'un essai de fluage*

Pour atteindre la consigne imposée, la mise en charge d'un essai de fluage s'apparente à un essai de traction monotone dont le pilotage s'effectuerait en charge. Etant donné que nous avons imposé un temps de mise en charge fixe de 1s, la vitesse de mise en charge, elle, varie selon la charge appliquée. Cependant, pour estimer la vitesse de déformation correspondante, nous avons superposé, aux essais de traction pilotés en déplacement, les points décrivant la phase de mise en charge des essais de fluage, qui, eux, sont pilotés en charge (cf. Figure III-19).

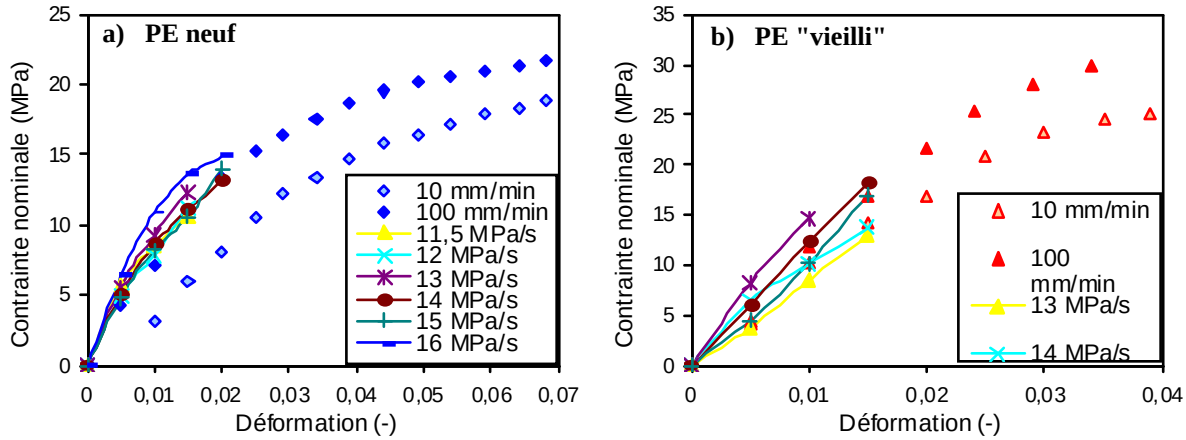



**Figure III-19 : Comparaison de la phase de mise en charge des essais de fluage aux essais de traction, pour a) le PE neuf, et b) le PE vieilli**

On remarque que :

- Pour le PE neuf, les phases de mise en charge des essais de fluage sont proches, voir au-dessus, de la courbe de traction à 100 mm/min. On estime donc une vitesse de déformation de l'ordre de $5.10^{-2}$ $s^{-1}$ et plus.
- Pour le PE "vieilli", les phases de mise en charge des essais de fluage sont un peu plus dispersées, mais elles se répartissent globalement entre les courbes de traction à 10 et 100 mm/min. On estime donc une vitesse de déformation comprise entre $5.10^{-3}$ et $5.10^{-2}$ $s^{-1}$.

Si nous parvenons à bien modéliser les essais de traction monotone aux deux vitesses, alors le modèle pourra être utilisé pour modéliser la phase de mise en charge des essais de fluage.

*Conclusion partielle :*
Les essais menés sur des éprouvettes lisses ont permis de caractériser l'influence du degré de vieillissement sur les caractéristiques mécaniques en traction monotone et en fluage. Une rigidification du matériau est observée lorsque sa masse molaire diminue, donc au cours du vieillissement. Cette rigidification est caractérisée par :

- Une augmentation du module d'Young et de la contrainte maximale en traction monotone,
- Une diminution de la vitesse minimale de déformation en fluage.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Cependant, les essais sur éprouvettes lisses (sollicitation uniaxiale) n'ont pas pu être menés jusqu'à la rupture de l'éprouvette, due aux limitations de la machine. En effet, une striction apparaît de façon aléatoire sur la longueur de la zone utile, bien souvent, en dehors des pastilles réfléchissantes qui permettent de mesurer localement la déformation. Pour obtenir des données relatives à la rupture, nous avons donc besoin de localiser la déformation. C'est l'intérêt de réaliser des essais sur des éprouvettes entaillées. La présence d'entaille induit à la fois une concentration et une triaxialité des contraintes (sollicitation multiaxiale) qui contribuent à localiser la déformation et à accélérer l'essai jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Nous pourrons donc constituer une base de données permettant d'observer les mécanismes d'endommagement et de rupture.

## II.3. Sollicitations multiaxiales

### II.3.1. Choix des éprouvettes

Eprouvettes fissurées

Dans le cadre de la mécanique de la rupture, il est recommandé de réaliser des essais sur des éprouvettes fissurées. Pour cela, des éprouvettes de type Double Edge Notched Tensile (DENT) (cf. Figure III-20) ont été préparées à l'aide d'un banc de fissuration. Des fissures sont introduites de part et d'autre au milieu de la zone utile d'une éprouvette lisse, à l'aide d'un banc de fissuration dont la lame de cutter a été fraîchement aiguisée. La lame utilisée est une lame de cutter couramment utilisée en microtomie : son épaisseur est de 0,3 mm et sa profondeur de pénétration de 1,2 mm (Figure III-20).

Nous noterons **a** la profondeur des fissures. Pour normaliser cette grandeur, nous parlerons par la suite du rapport **a / W**, **W** étant la demi-largeur de l'éprouvette. La profondeur des fissures n'est pas contrôlée lors de la fissuration, mais elle est mesurée précisément après chaque essai au microscope électronique à balayage.

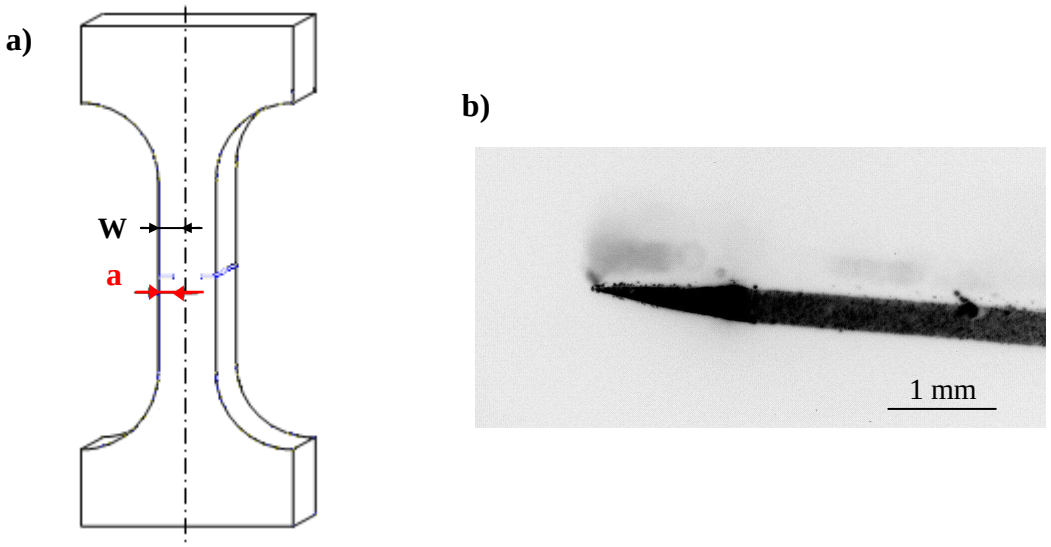



**Figure III-20 : a) Schéma d'une éprouvette DENT, b) Observation au microscope optique de la lame de cutter**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Ces éprouvettes seront sollicitées en fluage et la base de données relative à la rupture sera utilisée pour le calcul du temps à rupture selon une approche globale (cf. Chapitre V).

Eprouvettes entaillées

L'autre partie de l'étude porte sur l'influence d'une entaille au sein de l'éprouvette. Pour voir cet effet sur le comportement mécanique du polyéthylène, des éprouvettes entaillées ont été usinées. L'entaille usinée se situe au centre de la zone utile et différents rayons de fond d'entaille sont considérés : R = 0.5, 1, 2 et 4 mm (Figure III-21). La particularité de cette étude porte sur la présence d'entailles dans des éprouvettes plates, alors que jusqu'à maintenant l'étude de la triaxialité n'avait été réalisée que sur des éprouvettes axisymétriques [LAF04, CAS07, BOI09, REG09b].

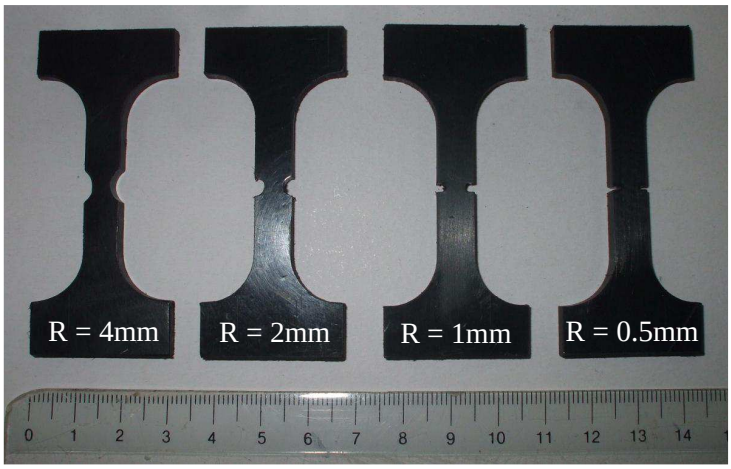



**Figure III-21 : Photographie des éprouvettes entaillées, de gauche à droite : R = 4, 2, 1 et 0.5 mm**

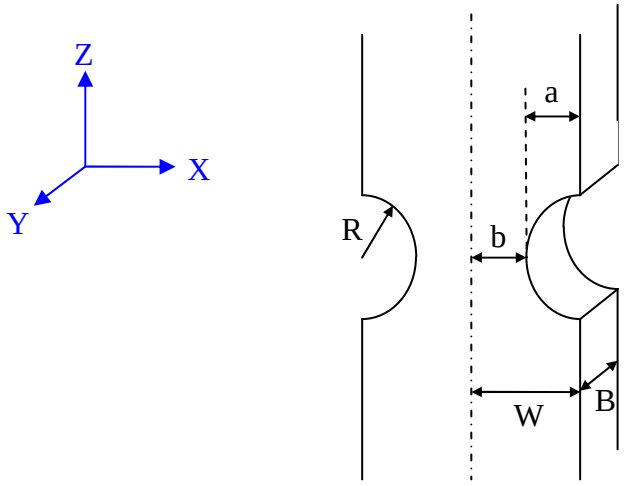



**Figure III-22 : Schéma d'une éprouvette plate entaillée et notations utilisées**

Nous utiliserons par la suite les notations suivantes (Figure III-22)

- **R** le rayon de fond d'entaille,
- **a** la profondeur de l'entaille,
- **b** le ligament restant,



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- **W** la demi-largeur de l'éprouvette,
- **B** l'épaisseur de l'éprouvette.

Dans notre cas, **a** et **b** sont fixes et égaux à 2 mm, quel que soit le rayon de fond d'entaille de l'éprouvette **R**. Par la suite, nous nommerons ces éprouvettes de la façon suivante : $NT_R$ pour Notched Tensile avec **R** pour le rayon de fond d'entaille. Nous disposons donc de 4 types d'éprouvettes : $NT_4$, $NT_2$, $NT_1$ et $NT_{0.5}$.

### II.3.2. Evolution du taux de triaxialité selon Bridgman

La présence de fissures ou d'entailles dans la zone utile d'une éprouvette génère une concentration et une triaxialité des contraintes au voisinage du défaut. Nous proposons ici de déterminer le profil de distribution des contraintes ainsi que le taux de triaxialité induits dans le plan de l'entaille.

Pour une éprouvette plate comportant une entaille de rayon **R** laissant subsister un ligament de longueur **b** dans la section minimale (cf. Figure III-22), le calcul de répartition des contraintes et des déformations est compliqué, mais a néanmoins été résolu analytiquement de façon partielle par P.W. Bridgman [BRI52] moyennant quelques hypothèses simplificatrices sur la forme de l'éprouvette notamment. De plus, la distribution des contraintes et des déformations n'est calculée que dans le plan de l'entaille. Il est supposé par ailleurs que le critère de plasticité (Von Mises) est satisfait. Les effets de bord sont négligés. Pour résoudre les équations d'équilibre, Bridgman doit considérer 2 cas :

- Cas n°1 : cas de déformation plane (DP) où $\varepsilon_X = -\varepsilon_Z$ et $\varepsilon_Y = 0$ : c'est le cas du plan médian de l'éprouvette (y = 0),
- Cas n°2 : cas équivalent aux éprouvettes axisymétriques entaillées (AE), où l'on considère $\varepsilon_X = \varepsilon_Y = -\varepsilon_Z/2$ .

Avec les hypothèses émises ci-dessus, Bridgman a déterminé de façon analytique l'évolution du champ de contrainte ($\sigma_X$, $\sigma_Y$ et $\sigma_Z$) dans la direction X uniquement. Ces équations sont données dans le Tableau III-7 selon le cas considéré (déformation plane ou équivalence éprouvettes axisymétriques).

| **Déformation Plane** | **Equivalence éprouvettes axisymétriques** |
|---|---|
| $\frac{\sigma_X}{\sigma_{eq}} = \log\left(1 + \frac{b}{2R}\left(1 - \frac{x^2}{b^2}\right)\right)$ | $\frac{\sigma_X}{\sigma_{eq}} = \log\left(1 + \frac{b}{2R}\left(1 - \frac{x^2}{b^2}\right)\right)$ |
| $\frac{\sigma_Y}{\sigma_{eq}} = \frac{1}{2} + \log\left(1 + \frac{b}{2R}\left(1 - \frac{x^2}{b^2}\right)\right)$ | $\frac{\sigma_Y}{\sigma_{eq}} = \log\left(1 + \frac{b}{2R}\left(1 - \frac{x^2}{b^2}\right)\right)$ |
| $\frac{\sigma_Z}{\sigma_{eq}} = 1 + \log\left(1 + \frac{b}{2R}\left(1 - \frac{x^2}{b^2}\right)\right)$ | $\frac{\sigma_Z}{\sigma_{eq}} = 1 + \log\left(1 + \frac{b}{2R}\left(1 - \frac{x^2}{b^2}\right)\right)$ |

**Tableau III-7 : Formulation analytique du champ de contrainte induit par une entaille de rayon R dans une éprouvette plate, selon les hypothèses de déformation plane ou d'équivalence axisymétrique [BRI52]**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Où :

- $\sigma_{eq}$ représente la contrainte équivalente de Von Mises, fonction de b et R,
- x est la position dans le ligament dans la direction X.

Le profil des contraintes calculé par Bridgman est proche d'une parabole. L'évolution des contraintes dans le ligament est représentée sur la Figure III-23 pour chaque rayon de fond d'entaille.

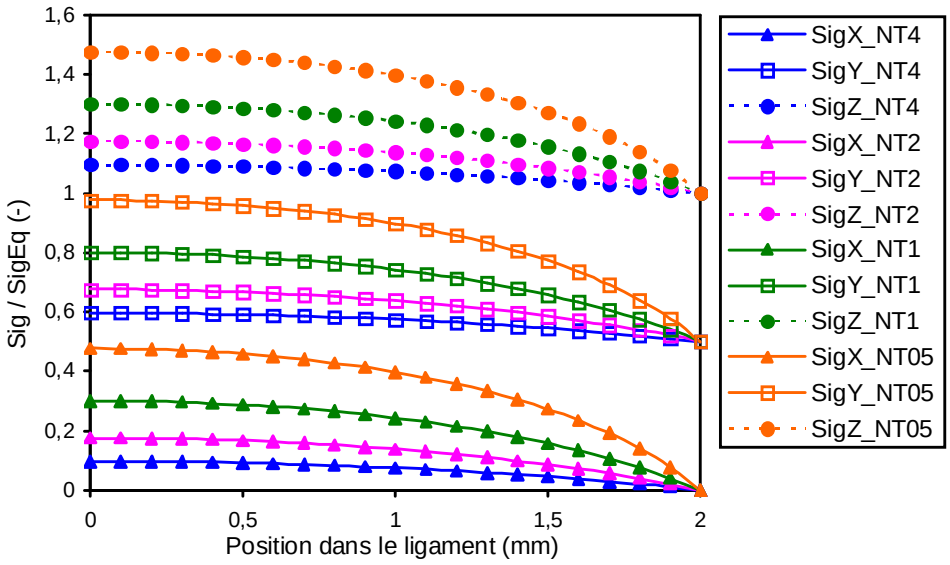



**Figure III-23 : Evolution des contraintes $\sigma_X$, $\sigma_Y$ et $\sigma_Z$ dans le long du ligament selon le rayon de fond d'entaille R sous l'hypothèse de déformation plane**

Le taux de triaxialité $\tau$ des contraintes est défini par : $\tau = \frac{\sigma_m}{\sigma_{eq}}$, où $\sigma_m$ est la contrainte moyenne (partie hydrostatique du tenseur des contraintes) définie par : $\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_X + \sigma_Y + \sigma_Z)$ et $\sigma_{eq}$ est la contrainte équivalente de Von Mises. Ainsi :

- en déformation plane : $\tau_{DP} = \frac{1}{2} + \log\left(1 + \frac{b}{2R}\left(1 - \frac{x^2}{b^2}\right)\right)$,
- dans le cas spécifique équivalent aux éprouvettes axisymétriques : $\tau_{AE} = \frac{1}{3} + \log\left(1 + \frac{b}{2R}\left(1 - \frac{x^2}{b^2}\right)\right)$.

Ce taux de triaxialité est maximal au centre de l'éprouvette (en x = 0) et vaut :

- $\tau_{x=0,\,DP} = \frac{1}{2} + \log\left(1 + \frac{b}{2R}\right)$ en déformation plane,
- et $\tau_{x=0,\,AE} = \frac{1}{3} + \log\left(1 + \frac{b}{2R}\right)$ pour le cas spécifique.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

La Figure III-24 montre l'évolution du taux de triaxialité calculé au centre de l'éprouvette (là où il est maximal) en fonction du rayon de l'entaille considérée, selon les hypothèses de déformation plane et d'équivalence en axisymétrique.

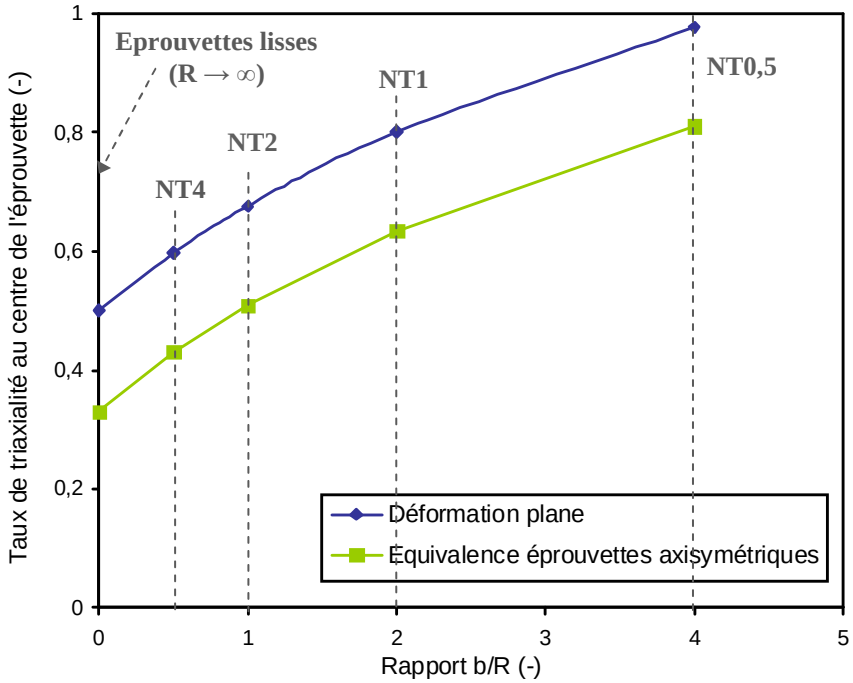



**Figure III-24 : Evolution du taux de triaxialité au centre d'une éprouvette plate (x = 0) selon les hypothèses de déformation plane et d'équivalence axisymétrique**

Pour représenter la triaxialité des contraintes, nous utiliserons comme paramètre soit le rapport b/R, soit $\tau_{x=0,\,DP}$ tel qu'il a été défini auparavant. Soulignons cependant que c'est la valeur initiale du taux de triaxialité. En effet, dès que le rayon en fond d'entaille se déforme, le taux de triaxialité évolue.

L'expression du champ de contrainte selon la direction Z a été déterminée par Beremin en 1980 [BER80] dans le cas des éprouvettes axisymétriques uniquement. Etant donné que le cas n°2 considéré par Bridgman pour les éprouvettes plates présente les mêmes hypothèses qu'une éprouvette axisymétrique, il est donc possible, en suivant le même raisonnement, d'étendre les travaux de Beremin à ce cas purement fictif.

On suppose que le champ de contrainte dans la section minimale de l'éprouvette est parabolique. Cette hypothèse nous amène à exprimer le champ de contrainte de la façon suivante :



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

$$\frac{\overline{\overline{\sigma}}}{\sigma_{éq}} = \begin{bmatrix} 2\eta - 2\eta\left(\frac{r}{a}\right)^2 - 4\eta\left(\frac{z}{a}\right)^2 & 0 & \frac{4\eta rz}{a^2} \\ 0 & 2\eta - 2\eta\left(\frac{r}{a}\right)^2 - 4\eta\left(\frac{z}{a}\right)^2 & 0 \\ \frac{4\eta rz}{a^2} & 0 & 1 + 2\eta - 2\eta\left(\frac{r}{a}\right)^2 - 4\eta\left(\frac{z}{a}\right)^2 \end{bmatrix}$$

Où η est un paramètre purement géométrique défini tel que $\eta = \frac{1}{2}\ln\left(1+\frac{a}{2R}\right)$. z représente la coordonnée dans la direction Z.

Le champ de déformation quant à lui s'exprime ainsi :

$$\frac{\overline{\overline{\varepsilon}}}{\varepsilon_{éq}} = \exp\left(-12\frac{\eta z^2}{a^2}\right) * \begin{bmatrix} -1/2 & 0 & \frac{6\eta rz}{a^2} \\ 0 & -1/2 & 0 \\ \frac{6\eta rz}{a^2} & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Ces expressions seront utiles pour expliquer l'orientation de l'endommagement observé au Chapitre IV.

Malheureusement, les hypothèses relatives au cas n°1 correspondant à un état de déformation plane, ne permettent pas d'obtenir une expression analytique simple des champs de contrainte et de déformation correspondants.

### II.3.3. Essais de fluage sur éprouvettes entaillées

Au cours d'un essai de fluage, la charge imposée est constante au cours du temps, et nous enregistrons l'évolution de l'allongement de l'éprouvette. Comme pour les essais de traction monotone (cf. paragraphe II.2.2), nous choisissons d'utiliser une mesure locale de l'allongement, par extensométrie laser. Les deux pastilles réfléchissantes sont placées de part et d'autre de l'entaille. La mesure correspond donc à l'ouverture de l'entaille, que nous noterons **δ** par la suite.
La déformation n'étant pas homogène dans le cas des éprouvettes entaillées, il est délicat de parler de déformation. Nous nous contenterons de parler d'ouverture d'entaille, et donc par comparaison avec les éprouvettes lisses, de vitesse d'ouverture d'entaille. Notons que l'écartement initial étant fixé à 10 mm, on pourrait introduire une déformation nominale en normalisant δ par cette longueur utile de 10 mm.

Dans le cas des éprouvettes entaillées, nous parlerons également de contrainte nette : elle correspond à la charge appliquée F divisée par la section nette de l'éprouvette au niveau de l'entaille : $\sigma_{net} = \frac{F}{S_{net}} = \frac{F}{2\,B\,(W - a)}$ (cf. Figure III-25).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

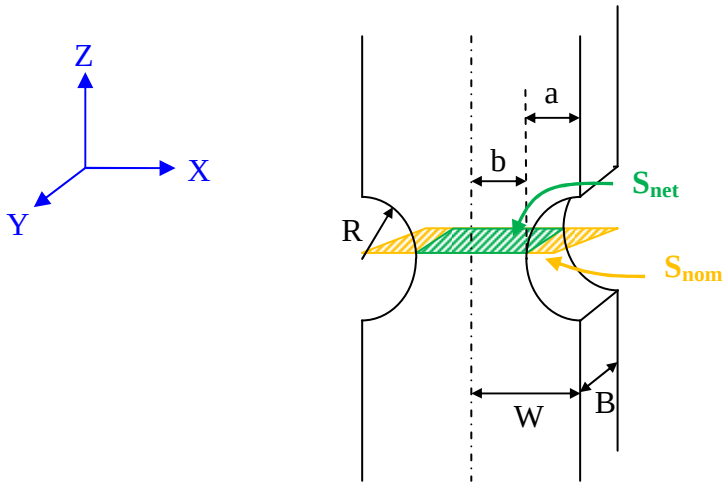



**Figure III-25 : Définition de la section nette d'une éprouvette entaillée et comparaison avec la section nominale**

### *II.3.3.1 Mise en évidence de deux types de courbe de fluage*

Les essais sont menés pour des contraintes nettes allant de 13 à 15 MPa pour le PE neuf, et de 14 à 18 MPa pour le PE "vieilli". Les contraintes nettes de 14 MPa et 15 MPa sont communes aux deux nuances, ce qui nous permettra de les comparer facilement. Les résultats obtenus à 14 MPa sont présentés à la Figure III-26.

Ces résultats mettent clairement en évidence deux types de courbe aux allures totalement différentes :

- Une courbe plutôt "classique" pour :
  - le PE "vieilli" quel que soit le rayon de fond d'entaille R,
  - le PE neuf pour les faibles rayons de fond d'entaille : R = 0,5 mm et R = 1 mm.
- Une courbe "à double inflexion" uniquement pour les éprouvettes de PE neuf avec des rayons de fond d'entaille élevés : R = 2 mm et R = 4 mm. Remarquons que cette allure de courbe avait déjà été observée dans la thèse de C. Regrain [REG09], sur du PA6 pour des éprouvettes axisymétriques entaillées de rayon R = 1,8 mm et R = 3,6 mm.

Il est important de noter ici que l'allure de ces courbes pour un rayon de fond d'entaille donné est la même quelle que soit la contrainte nette considérée. On peut donc penser qu'il existe deux mécanismes de déformation de fluage selon que le PE soit vieilli ou non, mais également selon la sévérité de l'entaille.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

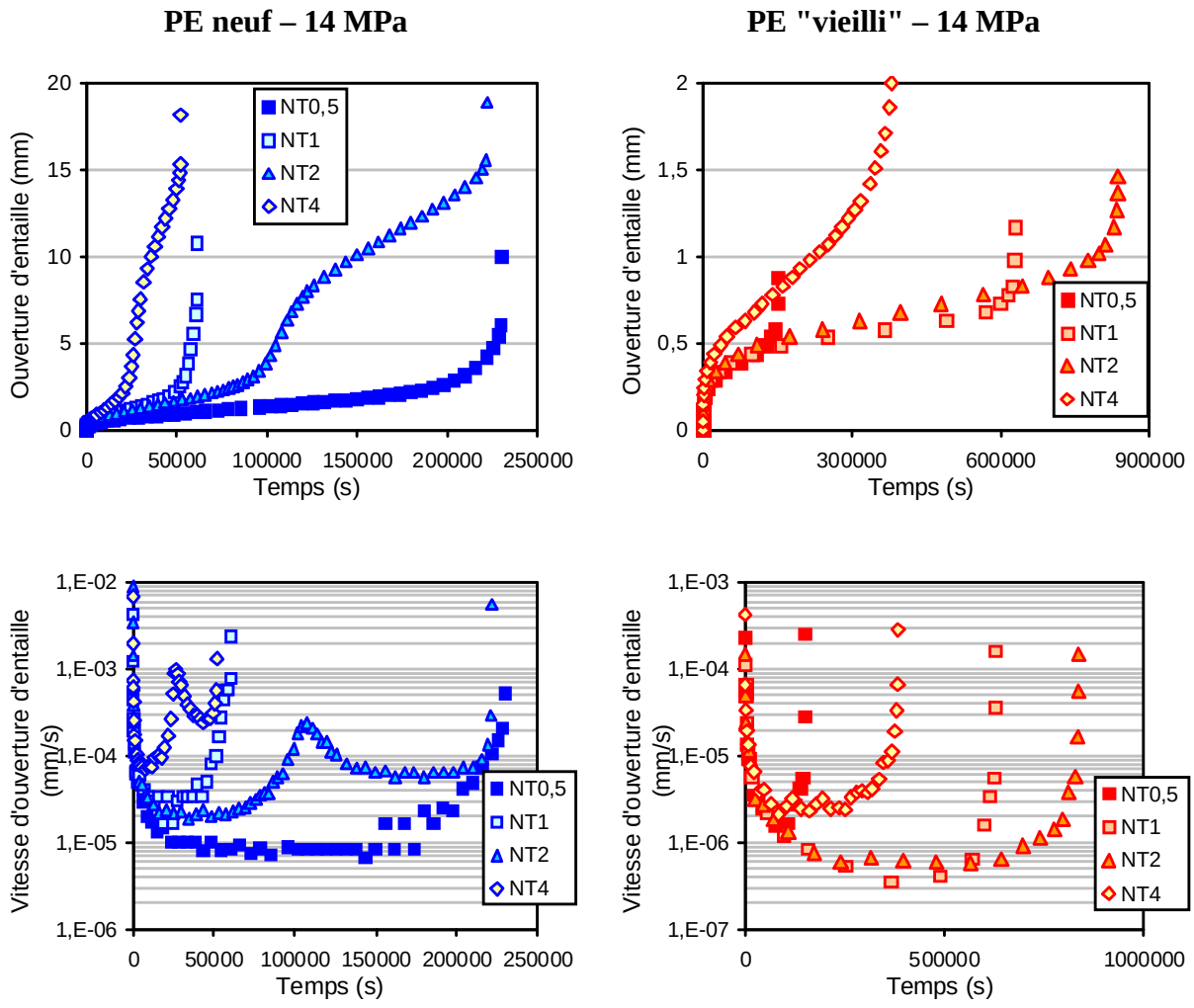



**Figure III-26 : Evolution de l'ouverture de l'entaille et de la vitesse d'ouverture d'entaille pour les 2 nuances sollicitées à 14 MPa**

Nous allons maintenant détailler ces deux types de courbes pour tenter d'expliquer les phénomènes mis en jeu.

### *II.3.3.2 Description des deux types de courbes obtenues*

#### II.3.3.2.1 Courbe classique

L'ensemble des éprouvettes entaillées de PE "vieilli", mais aussi les éprouvettes NT05 et NT1 de PE neuf, présentent une courbe de fluage plutôt typique, semblable à celles obtenues pour des éprouvettes lisses. Par analogie, on peut distinguer trois stades de fluage :

- Stade I : il est caractérisé par une diminution de la vitesse d'ouverture d'entaille jusqu'à atteindre une valeur minimale,
- Stade II : la vitesse d'ouverture d'entaille reste minimale et constante au cours de ce stade. Une zone plastique se développe et s'étend à tout le ligament.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- Stade III : la vitesse d'ouverture d'entaille ré-augmente brutalement jusqu'à atteindre la rupture de l'éprouvette.

Les mécanismes d'endommagement associés à ce type de courbe seront discutés au Chapitre IV.

#### II.3.3.2.2 Courbe à double inflexion

Deux conditions doivent être réunies pour obtenir une courbe de fluage à double inflexion : le matériau doit être ductile (cas du PE neuf) avec un rayon de fond d'entaille pas trop faible ($R \geq 2$ mm).
Il semblerait que les éprouvettes lisses de PE neuf remplissent ces deux conditions. Cependant, nous n'avons pas observé ce type de courbe sur ces éprouvettes. Cela s'explique par le fait que la striction apparaît en dehors des deux pastilles réfléchissantes permettant la mesure laser, et s'étend jusqu'à atteindre l'une des deux pastilles. Il est donc impossible de détecter cette double inflexion grâce à la mesure laser, très locale. On peut souligner alors la pertinence de choisir des éprouvettes entaillées : elles permettent, d'une part, de localiser la déformation entre les deux points de mesure laser, et d'autre part, de faire apparaître les mêmes phénomènes mais de manière plus rapide et plus flagrante.

Le suivi vidéo par caméra CCD de chaque essai sur éprouvette entaillée a permis d'expliquer le phénomène de double inflexion observé sur les courbes expérimentales des éprouvettes NT2 et NT4 du PE neuf. Le cas particulier d'une éprouvette de PE neuf de géométrie NT4 et sollicitée à 13 MPa a été retenu pour illustrer les phénomènes associés à cette double inflexion (cf. Figure III-27).

Les captures vidéo nous indiquent que l'allure de la courbe de fluage est liée à l'apparition et à l'extension d'une striction, avant la rupture de l'éprouvette. Le processus de striction peut être découpé en cinq phases distinctes :

1. La première phase correspond à **l'ouverture de l'entaille**. La vitesse d'ouverture associée diminue jusqu'à atteindre un minimum, qui reste ensuite constant pendant une certaine durée. Nous appellerons ce minimum "*vitesse minimale d'ouverture d'entaille*". L'entaille s'ouvre donc de façon monotone jusqu'à atteindre une ouverture critique
2. S'ensuit alors une étape de **formation de la striction** : un phénomène de ré-entaillage de l'éprouvette, semblable à celui discuté par Challier *et al.* [CHA06] et Laiarinandrasana *et al.* [LAI09] dans le cas de la traction monotone du PVDF, semble être à l'origine de l'apparition de la striction. La vitesse d'ouverture d'entaille augmente jusqu'à atteindre un maximum, qui définit le "*temps de formation de la striction*", noté $t_{striction}$ Cette augmentation de la vitesse d'ouverture correspond à un adoucissement du matériau, qui se traduit, dans le cas de la traction monotone, par une augmentation importante de la déformation volumique (d'endommagement).
3. La vitesse va ensuite re-diminuer pour atteindre un second minimum. Cela correspond à **l'extension de la striction**. Nous appellerons "*vitesse d'extension de la striction*" ce second minimum.
4. Lorsque la striction a atteint son maximum d'extension, la partie strictionnée subit alors un **rhéodurcissement**. Cela se caractérise par une légère diminution de la vitesse d'ouverture pendant un temps assez court.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

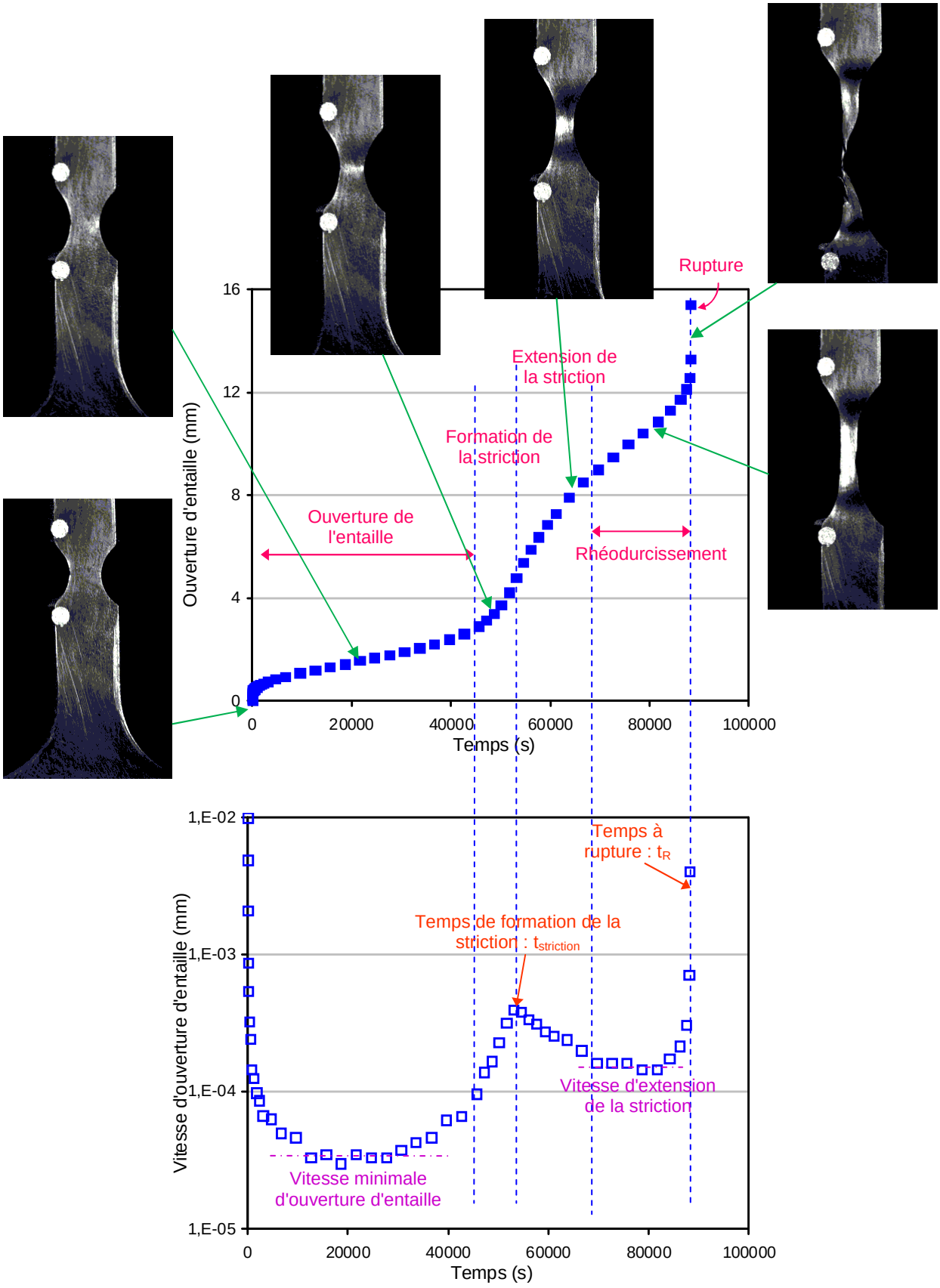



**Figure III-27 : Analyse de la double inflexion du PE neuf NT4 sollicité à 13 MPa**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

5. Le rhéodurcissement est une prémisse de la dernière étape, associée à la **rupture de l'éprouvette.** Lors de cette étape, la vitesse d'ouverture ré-augmente, ce qui correspond à une propagation rapide de la fissure en un endroit critique de la longueur strictionnée, pour aboutir à la rupture finale de l'échantillon en deux.

Ces cinq étapes sont délimitées sur les courbes expérimentales représentées à la Figure III-27. Les captures vidéo associées à chaque étape y sont également reportées.

Les facteurs pouvant modifier l'allure de la courbe seront discutés au paragraphe III. Regardons maintenant l'influence de la contrainte nette ainsi que du taux de triaxialité sur le paramètre caractéristique d'un essai de fluage, à savoir la vitesse minimale d'ouverture d'entaille.

### II.3.4. Influence de la contrainte nette

Nous proposons maintenant d'étudier l'influence de la contrainte nette sur la vitesse minimale d'ouverture d'entaille. Etant donné que la présence d'une entaille accélère le processus d'endommagement, tous les essais ont pu être menés jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Cependant, dans le cas des éprouvettes NT2 et NT4 de PE neuf qui présentent une double inflexion, donc une striction, nous choisissons d'utiliser la vitesse d'ouverture d'entaille avant la striction afin que la comparaison soit cohérente entre tous les essais.

Ces données sont tracées en fonction de la contrainte nette appliquée à chaque éprouvette (cf. Figure III-28). Les courbes sont paramétrées par le rayon de fond d'entaille de l'éprouvette (donc par le taux de triaxialité) : $NT_R$, R allant de 0,5 à 4 mm.

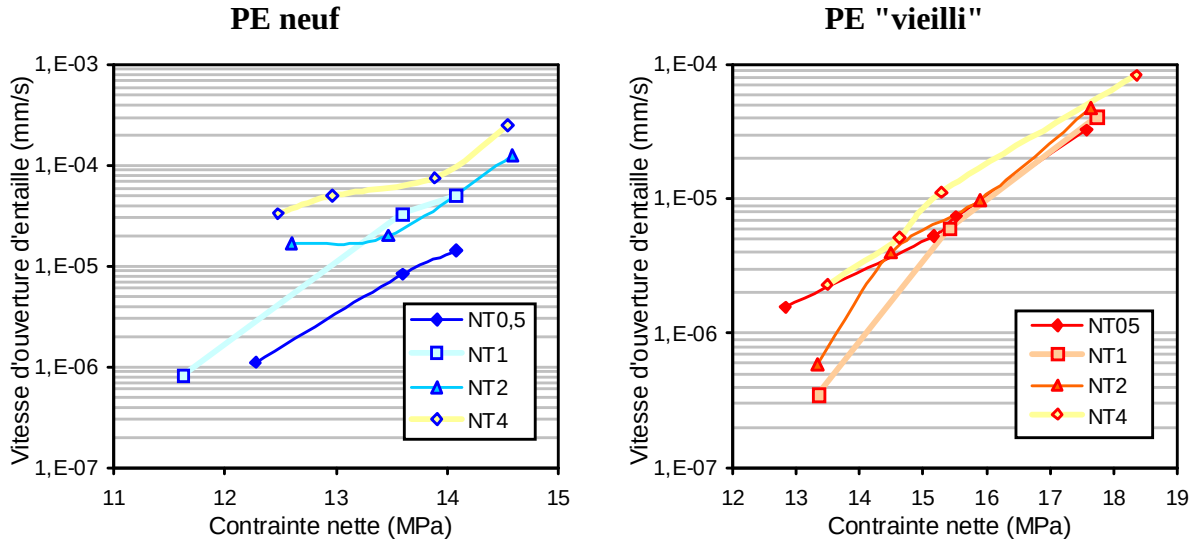



**Figure III-28 : Evolution de la vitesse minimale d'ouverture d'entaille en fonction de la contrainte nette, pour chaque géométrie et pour les 2 nuances de PE**

Plusieurs tendances ressortent de ces graphes, selon que l'on considère la nuance de PE neuf ou la nuance de PE "vieilli".



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Dans le cas du PE "vieilli", malgré la dispersion expérimentale, l'évolution de la vitesse d'ouverture avec la contrainte nette semble linéaire, quel que soit le rayon de fond d'entaille considéré. Globalement, les courbes paramétrées par le rayon de fond d'entaille se confondent.

Dans le cas du PE neuf, on constate une évolution linéaire de la vitesse d'ouverture pour les éprouvettes NT1 et NT05. Les éprouvettes NT2 et NT4, quant à elles, font apparaître une rupture de pente sur la vitesse d'ouverture. Rappelons que les géométries NT2 et NT4 de PE neuf présentent toutes deux une courbe de fluage à double inflexion, ce qui implique l'apparition d'une striction avant la rupture finale. La rupture de pente qu'on observe ici est à relier avec celle des éprouvettes lisses testées en fluage (cf. Figure III-18). Nous y reviendrons au paragraphe II.3.4.1.

Regardons maintenant comment évolue l'exposant de fluage en fonction du taux de triaxialité, mais aussi en fonction du degré de vieillissement. Cet exposant de fluage est défini par analogie à la loi de fluage analytique (loi de Norton) existante pour les éprouvettes lisses (cf. Eq. (III-3)). Dans le cas des éprouvettes entaillées, il est possible de relier la vitesse minimale d'ouverture d'entaille à la contrainte nette appliquée par une loi puissance :

$$\dot{\delta}_{min} = A\left(\sigma_{nette}\right)^{P} \qquad \textbf{(III-5)}$$

Nous appellerons donc P cet exposant de fluage.

A partir des résultats présentés à la Figure III-28, la pente correspondant à l'exposant P a été déterminée pour chaque nuance et pour chaque rayon de fond d'entaille. Dans le cas des éprouvettes NT2 et NT4 de PE neuf où une rupture de pente est observée, nous choisissons de considérer la pente aux fortes contraintes (supérieures ou égales à 14 MPa) pour être cohérent avec la valeur de $n_2$ obtenue sur les éprouvettes lisses de PE neuf. Dans le cas du PE vieilli, et des éprouvettes NT05 et NT1 de PE neuf, cette pente a été évaluée sur toute la gamme de contraintes nettes testées, puisqu'aucune rupture de pente n'a été observée. Les résultats sont tracés sur la Figure III-29.

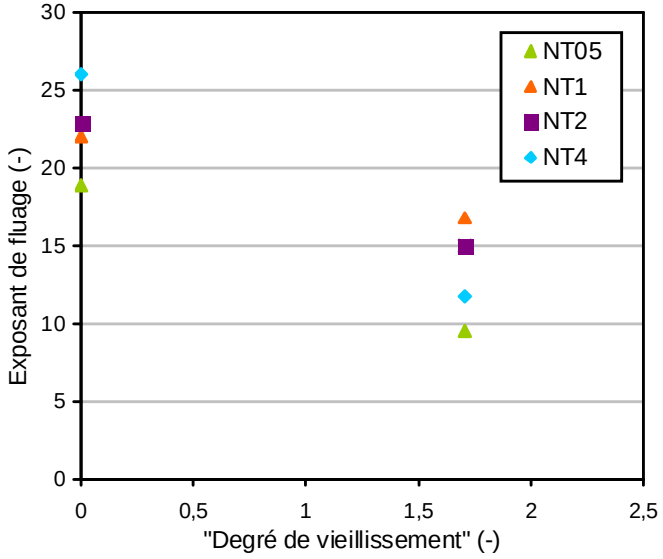



**Figure III-29 : Evolution de l'exposant de fluage en fonction du degré de vieillissement, pour chaque géométrie d'éprouvette**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Globalement, quel que soit le rayon de fond d'entaille considéré, la valeur de l'exposant de fluage diminue avec le degré de vieillissement. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu sur les éprouvettes lisses : le paramètre $n_2$ diminue également avec le degré de vieillissement (cf. Figure III-17). Notons toutefois que la pente est un paramètre très sensible : sa valeur dépend fortement de la précision des données expérimentales.

#### *II.3.4.1 Retour sur l'amorce de rupture de pente observée sur les éprouvettes lisses*

La notion de rupture de pente a déjà été évoquée dans le cas des éprouvettes lisses. Cependant, la durée importante des essais de fluage à faible charge font que très peu de points expérimentaux sont disponibles, et donc une forte incertitude règne encore sur la valeur de la pente. Les remarques sur les éprouvettes NT2 et NT4 du PE neuf confirment bien l'existence de cette rupture de pente.

Les notions de contrainte de référence $\sigma_{ref}$ et de longueur de référence $l_{ref}$ [PIQ91, PIN92, LAI94], décrites en Annexe 5, peuvent être mises à profit pour utiliser les données expérimentales des éprouvettes entaillées NT2 et NT4 afin de déterminer l'exposant de fluage correspondant aux charges faibles. Le raisonnement a été ainsi appliqué aux éprouvettes de géométrie NT4 (cf. Annexe 5). Les résultats montrent que les points issus des essais sur les éprouvettes NT4, corrigés par la contrainte et la longueur de référence, se positionnent sur une droite de pente :

$$n_2 = 5,3$$

Dans le calcul de la durée de vie d'un tube sous pression selon une approche globale (cf. Chapitre V), nous devrons utiliser cette valeur de $n_2$, puisque les calculs montrent que la plus grande contrainte d'un tube de diamètre externe 40 mm et d'épaisseur 4,5 mm, soumis à une pression interne de 10 bars est d'environ 4 MPa.

#### *II.3.4.2 Cas particulier de la double inflexion*

Dans les cas où la courbe de fluage fait apparaître un double inflexion, il est intéressant de comparer la vitesse d'ouverture de l'entaille à la vitesse d'extension de la striction. Le rapport entre ces deux vitesses est tracé à la Figure III-30 en fonction de la contrainte nette appliquée pour les deux géométries de PE neuf qui montre une striction avant rupture : NT2 et NT4.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

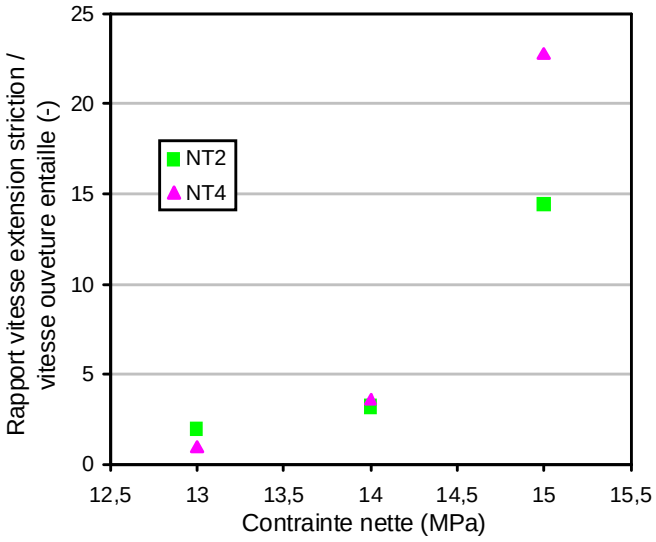



**Figure III-30 : Evolution du rapport des deux vitesses en fonction de la contrainte nette appliquée**

La vitesse d'extension de la striction est toujours supérieure à la vitesse d'ouverture de l'entaille (rapport supérieur à 1, cf. Figure III-30). Cela est d'autant plus vrai que la contrainte appliquée est élevée. Cela s'explique par le fait que le niveau d'endommagement est plus élevé dans la zone strictionnée, ajoutant une déformation supplémentaire mesurée par le capteur. Remarquons que pour des faibles contraintes (13 MPa), la vitesse d'extension de la striction tend à se rapprocher de la vitesse d'ouverture d'entaille.

### II.3.5. Influence du taux de triaxialité

Ici, la vitesse minimale d'ouverture d'entaille est étudiée en fonction du taux de triaxialité. Nous choisissons de considérer le cas de déformation plane pour lequel il existe une expression analytique du taux de triaxialité au centre de l'éprouvette (cf. paragraphe II.3.2), contrairement au cas de contrainte plane. Il faut donc garder à l'esprit que le taux de triaxialité calculé à partir des équations de Bridgman en déformation plane est légèrement surestimé par rapport au cas réel (cf. Figure III-24).

Les courbes vitesse minimale d'ouverture d'entaille vs. taux de triaxialité ci-dessous sont paramétrées par la contrainte nette appliquée (cf. Figure III-31).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

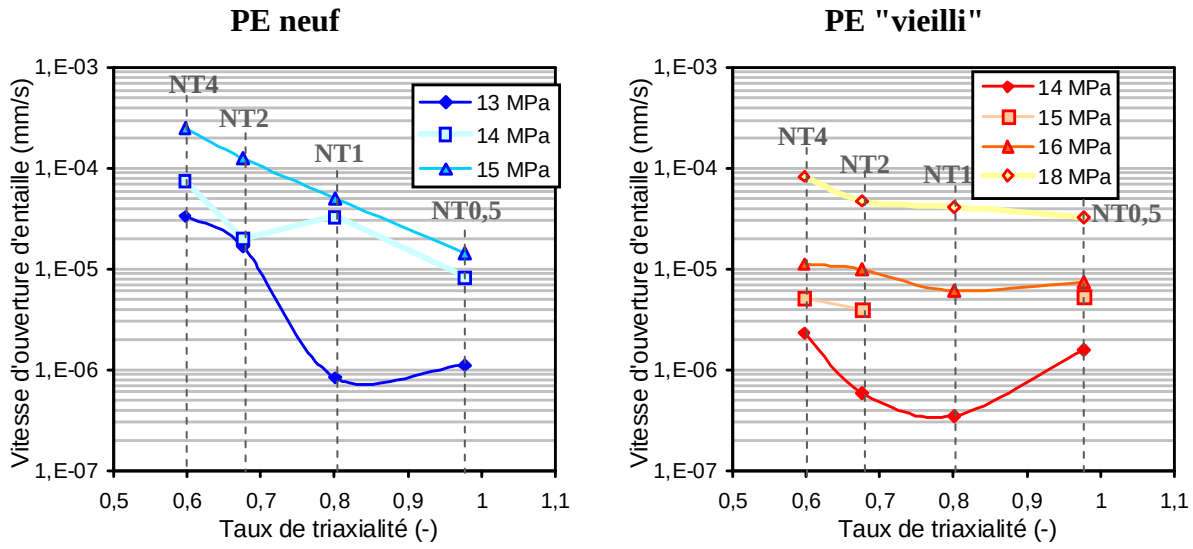



**Figure III-31 : Evolution de la vitesse minimale d'ouverture d'entaille en fonction du taux de triaxialité de l'éprouvette pour les 2 nuances de PE**

On constate des tendances différentes selon la nuance de PE considérée :

- Pour le PE neuf, malgré la forte dispersion expérimentale, on remarque que la vitesse d'ouverture d'entaille $\dot{\delta}_{min}$ diminue, lorsque le rayon de fond d'entaille R diminue (triaxialité plus importante). Cette tendance est d'autant plus prononcée que la contrainte appliquée est élevée. On peut parler d'une rigidification induite par triaxialité. Cela a déjà été mis en évidence dans le cas de la traction monotone par Lafarge [LAF04] et Boisot [BOI09] sur du PVDF et du PA11 respectivement : le pic de contrainte augmente quand le taux de triaxialité augmente.
- Pour le PE "vieilli", une tendance différente se dessine : la vitesse minimale d'ouverture d'entaille diminue entre NT4 et NT2 et reste relativement constante au-delà, sauf à 14 MPa où la vitesse d'ouverture d'entaille ré-augmente pour NT05. Ceci est probablement lié à la dispersion expérimentale.

Ces premières constatations sur les vitesses d'ouverture minimale montrent que les deux nuances de PE ont un comportement totalement différent vis-à-vis du taux de triaxialité au sein de l'éprouvette. En effet, le PE neuf est sensible sur toute la gamme de triaxialité correspondant aux 4 rayons en fond d'entaille, tandis que le PE vieilli est sensible seulement entre R = 4 et 2 mm, et insensible pour R < 2mm.

Regardons maintenant comment évolue cette sensibilité au taux de triaxialité en fonction du degré de vieillissement du PE.

Sur la Figure III-32, nous avons reporté la vitesse d'ouverture minimale pour chaque rayon de fond d'entaille et pour les deux nuances de PE : neuf et vieilli. Pour les éprouvettes de PE neuf, il convient de considérer les essais à 14 MPa, alors que pour les éprouvette de PE "vieilli", nous avons retenu les essais à 16 MPa.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

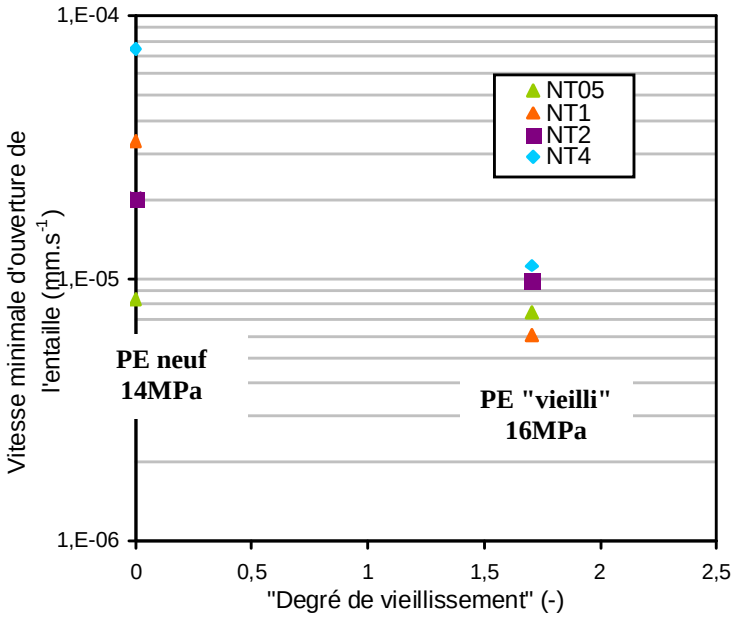



**Figure III-32 : Evolution de la vitesse d'ouverture de l'entaille en fonction du degré de vieillissement, pour chaque géométrie d'éprouvette**

On remarque dans un premier temps que le PE neuf est fortement sensible à la triaxialité puisque la plage de vitesse d'ouverture correspondante est relativement large, par opposition au PE "vieilli" pour lequel cette dépendance n'est pas aussi marquée : la plage de vitesse d'ouverture d'entaille est plus restreinte. La sensibilité au taux de triaxialité semble donc dépendre du degré de vieillissement.
Par ailleurs, on constate que globalement, pour un rayon de fond d'entaille donné, la vitesse d'ouverture diminue avec le degré de vieillissement. Cela constitue un argument supplémentaire en faveur d'une rigidification du PE au cours du vieillissement. Bien sûr, les valeurs des vitesses d'ouverture ne sont pas comparables entre les deux PE puisque nous considérons deux contraintes différentes. Néanmoins, les résultats vont dans le bon sens : si nous avions considéré une contrainte nette de 16 MPa pour le PE neuf, les vitesses d'ouverture auraient été encore plus élevées, renforçant ainsi cette notion de rigidification.

*Conclusion partielle :*

Les essais de traction monotone et de fluage sur éprouvettes lisses ont permis de mettre en évidence une rigidification du PE au cours du vieillissement. Ce résultat a été confirmé grâce aux essais de fluage menés sur éprouvettes entaillées. En effet, quel que soit le taux de triaxialité, cela se traduit expérimentalement par une diminution de la vitesse minimale d'ouverture d'entaille, et une diminution de l'exposant de fluage, quand le degré de vieillissement augmente. Cependant, on constate une forte sensibilité du PE neuf à la triaxialité contrairement au PE "vieilli" qui lui y semble beaucoup moins sensible.

Enfin, deux allures de courbe de fluage ont été mises en évidence. L'une a une allure plutôt "classique" avec trois stades de fluage bien identifiés, alors que l'autre présente une double inflexion. Grâce à un suivi vidéo, il a été montré que cette double inflexion est liée à la striction de l'éprouvette. Le comportement plus ou moins ductile du PE semble donc intimement lié à son degré de vieillissement, mais aussi au taux de triaxialité. C'est ce que nous allons voir plus en détail au paragraphe III.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# III. INDICE DE FRAGILISATION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE (TRANSITION DUCTILE/FRAGILE)

Deux types de courbe de fluage ont été identifiés à l'issue des essais de fluage sur éprouvettes entaillées, avec différents rayons de fond d'entaille, menés sur les deux nuances de PE considérées (cf. paragraphe II.3.3.1) :

- une courbe de fluage dite "classique" avec trois stades de fluage identifiés
- une courbe de fluage dite "à double inflexion" associée à l'apparition et l'extension d'une striction avant rupture de l'éprouvette.

Lors de sa thèse [REG09], Cédric Regrain avait déjà mis en évidence ces deux types de courbe sur le polyamide 6 en faisant varier le rayon de fond d'entaille. Des analyses microscopiques lui avaient alors permis d'attribuer ce phénomène à deux modes de rupture différents : une rupture fragile pour les courbes classiques, contrôlée par un taux de porosité critique et une rupture ductile pour les courbes à double inflexion, contrôlée par un mécanisme de déformation critique.

La courbe classique donne *a priori* une déformation à rupture et un temps à rupture en fluage plus faibles qu'une courbe à double inflexion. On parlera à ce stade de fragilisation lorsque que le temps à rupture par fluage diminue à cause d'un facteur fragilisant quelconque. Cette partie traite donc des mécanismes d'endommagement et de rupture à travers un paramètre "macroscopique" : le temps à rupture

Avant de déterminer les mécanismes d'endommagement dans le cas du PE, nous pouvons dès à présent analyser les données issues des essais présentés au paragraphe II pour les qualifier de fragile ou ductile.

## III.1. Facteurs fragilisants

Pour distinguer les différents modes de rupture, l'expérimentateur peut jouer sur plusieurs facteurs. Le basculement entre les modes ductile et fragile est gouverné par différents paramètres. Dans le cas des matériaux métalliques, on peut citer une diminution de la température ou encore une augmentation de la vitesse de déformation. L'augmentation du taux de triaxialité est un autre facteur susceptible de conduire à la fragilisation du matériau.

Un raisonnement analogue peut être établi dans le cas du polyéthylène. Les mêmes facteurs que ceux cités pour les matériaux métalliques, peuvent fragiliser le comportement du PE, mais pas seulement. D'autres facteurs peuvent conduire à la fragilisation du PE. C'est ce que nous allons voir maintenant.

### III.1.1. Le degré de vieillissement

Pour mettre en évidence l'influence du degré de vieillissement du polyéthylène, donc de sa masse molaire, nous choisissons un rayon de fond d'entaille pour lequel les deux nuances de PE présentent la même allure de courbe. C'est le cas de la géométrie NT05 dont la courbe de fluage ne montre pas de double inflexion (courbe "classique") quelle que soit la nuance de PE



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

considérée et quelle que soit la contrainte nette appliquée. La comparaison PE neuf / PE "vieilli" est présentée à la Figure III-33 pour une contrainte nette de 14 et 15 MPa.

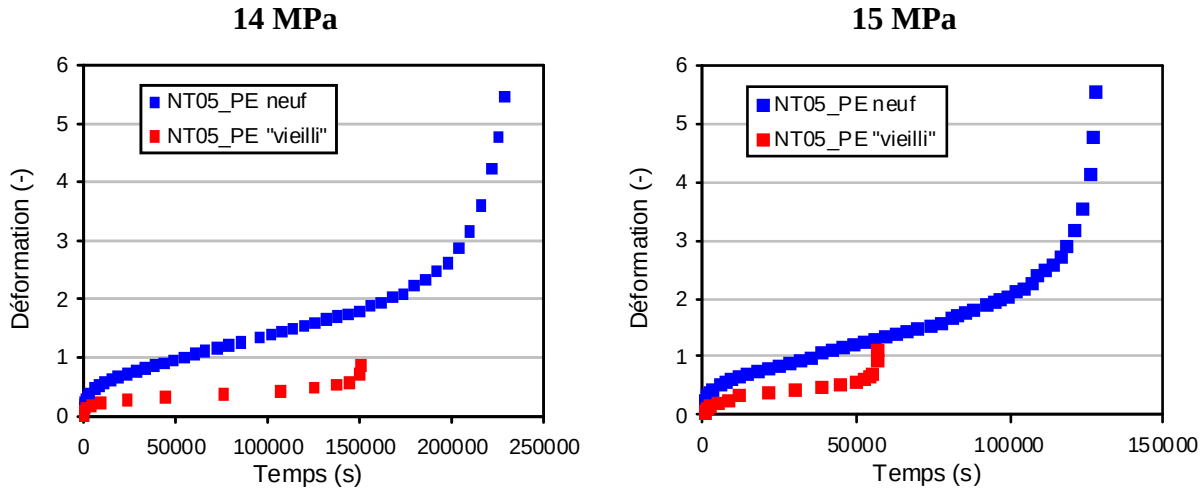



**Figure III-33 : Comparaison des deux nuances de PE pour une géométrie NT05 à 14 et 15 MPa**

On constate à première vue que le niveau de déformation global du PE neuf est plus élevé que pour le PE "vieilli". Il semblerait donc que le PE neuf possède une capacité à se déformer (ductilité) plus importante que le PE "vieilli".
Le temps à rupture issu de ces essais sont reportés en fonction du degré de vieillissement, comme défini au paragraphe II.2.2.1, pour les deux contraintes considérées (cf. Figure III-34).

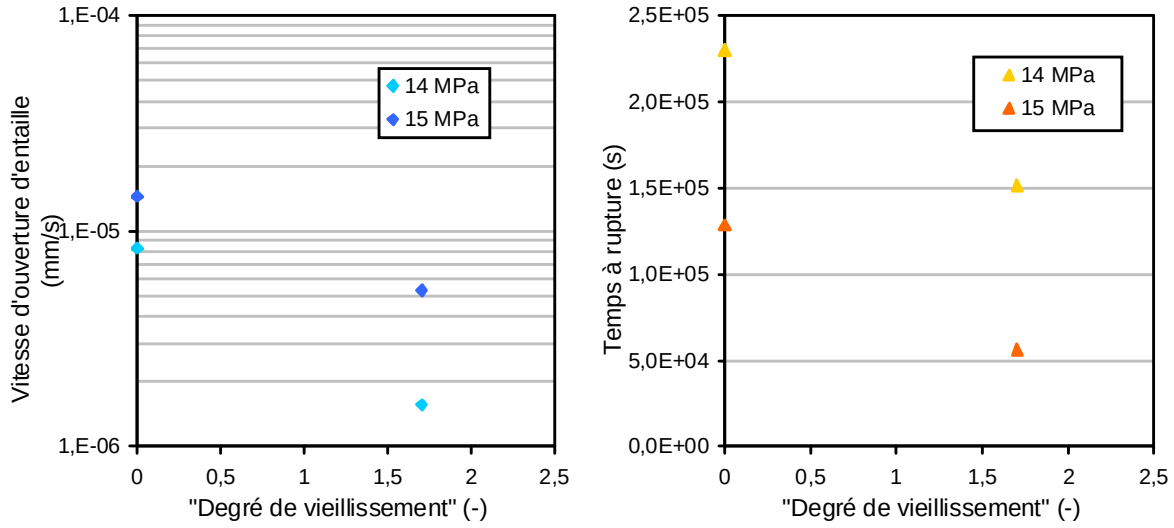



**Figure III-34 : Evolution des grandeurs caractéristiques du fluage pour deux contraintes, en fonction du degré de vieillissement**

La Figure III-34 indique que le temps à rupture diminue avec le degré de vieillissement. On parle dans ce cas de fragilisation du PE : pour une même géométrie (même rayon de fond d'entaille), le vieillissement mène à la rupture catastrophique du matériau, par une propagation très rapide, voire instantanée, de la fissure.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Le mode de rupture du PE est donc fortement influencé par son degré de vieillissement, qui est intimement lié à l'évolution de sa masse molaire. La diminution du temps à rupture avec le degré de vieillissement confirme l'idée déjà évoquée au paragraphe II.2.3, qu'un éventuel mécanisme de désenchevêtrement des chaînes serait favorisé et activé dans le PE "vieilli". Les mécanismes d'endommagement conduisant à la rupture finale de l'éprouvette seront discutés plus en détail au Chapitre IV, mais on soupçonne d'ores et déjà que, dans le cas d'un matériau fragile, l'endommagement est très localisé dans la section minimale de l'entaille, alors que dans le cas d'un matériau ductile, l'endommagement se développe dans un volume plus important.

### III.1.2. Le taux de triaxialité

Le taux de triaxialité - via le rayon de fond d'entaille - est lui aussi un facteur pouvant influer sur le mode de rupture du PE. L'influence du taux de triaxialité a déjà été évoquée au paragraphe II.3.5 en analysant l'évolution de la vitesse d'ouverture. Regardons maintenant ce qu'il en est vis-à-vis du temps à rupture.

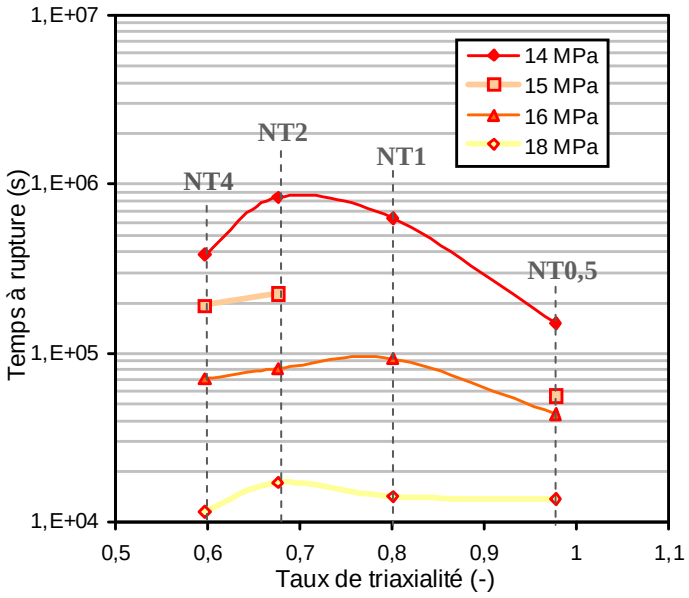



**Figure III-35 : Evolution du temps à rupture en fonction du taux de triaxialité de l'éprouvette pour la nuance de PE "vieilli"**

La Figure III-35 montre une chute du temps à rupture lorsque le rayon de fond d'entaille diminue, donc quand le taux de triaxialité augmente. Cela est surtout visible pour des rayons de fond d'entaille inférieurs ou égaux à 2 mm. On peut donc parler de fragilisation induite par la triaxialité. Cela résultat est conforme à ce qu'on pouvait penser : les faibles rayons de fond d'entaille sont plus critiques pour l'éprouvette que les forts rayons de fond d'entaille.
En revanche, la tendance semble s'inverser pour les rayons supérieurs à 2 mm : le temps à rupture diminue quand on diminue la triaxialité. Il est difficile pour l'instant d'expliquer cette tendance.

Nous avions établi au paragraphe II.3.5 que la sensibilité à la triaxialité dépend du degré de vieillissement du PE, mais d'après la Figure III-35, il semblerait qu'elle dépende également



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

du niveau de chargement : l'écart entre les temps à rupture est beaucoup plus prononcé pour des faibles chargements.

### III.1.3. Le niveau de chargement

La charge appliquée est un autre paramètre qui peut jouer sur l'allure de la courbe de fluage. On peut l'analyser selon deux manières différentes.

La première consiste à tracer les temps à rupture en fonction de la contrainte nette appliquée (cf. Figure III-36). On voit que quel que soit le matériau (neuf ou vieilli) et quel que soit le taux de triaxialité, le temps à rupture diminue quand le chargement augmente, donc une fragilisation du PE induite par le chargement.

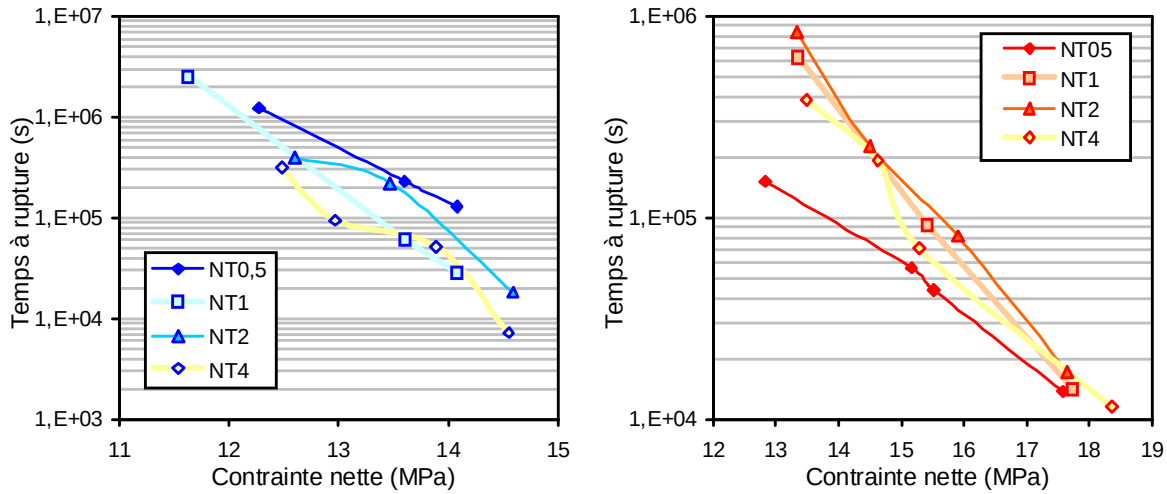



**Figure III-36 : Evolution du temps à rupture en fonction de la contrainte nette, pour chaque géométrie et pour les 2 nuances de PE : à gauche le PE neuf, à droite le PE "vieilli"**

Le second concept consiste à comparer le temps de striction par rapport au temps à rupture. En effet, une rupture fragile est définie par le fait que le temps d'apparition de la striction $t_{striction}$ est égal au temps à rupture $t_R$, soit $t_{striction} / t_R = 1$. Cette condition est obtenue quel que soit le chargement, quel que soit le matériau pour les éprouvettes NT1 et NT05. Dans le cas des éprouvettes NT2 et NT4 de PE neuf qui présentent une courbe à double inflexion, nous avons calculé le rapport entre ces deux temps, $t_{striction} / t_R$, et l'avons tracé en fonction de la contrainte nette appliquée (cf. Figure III-37).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

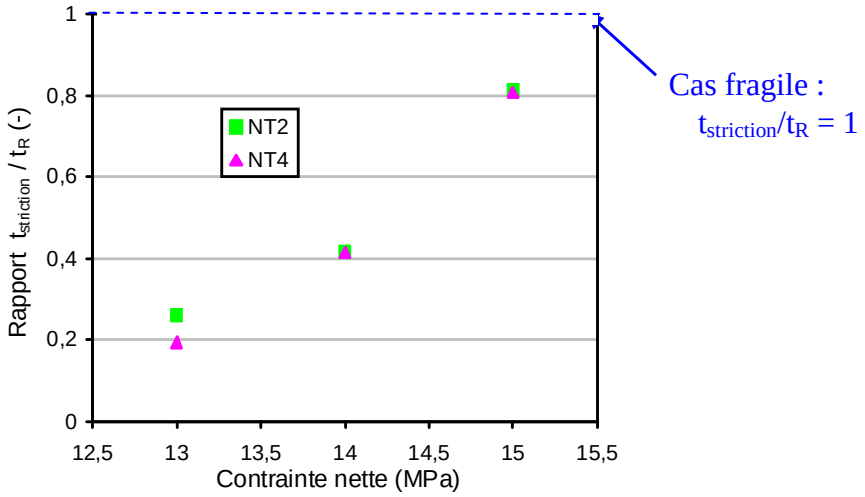



**Figure III-37 : Evolution du temps de formation de la striction par rapport au temps à rupture de l'éprouvette en fonction de la contrainte nette appliquée**

Le rapport $t_{striction}$ / $t_R$ est bien entendu constamment inférieur à l'unité. Sa valeur nous indique la durée de vie résiduelle de l'éprouvette : plus la charge est faible, plus la striction se forme tôt, ce qui signifie que le temps avant que ne survienne la rupture est encore important. Et inversement, plus la charge est élevée, plus la striction se forme peu de temps avant la rupture finale de l'éprouvette, laissant présager une rupture proche.
Il semblerait que ce rapport tend vers un lorsque la charge augmente, même pour les éprouvettes avec un rayon de fond d'entaille élevé, donc un taux de triaxialité faible. On peut donc légitiment imaginer que, pour une contrainte nette supérieure à 15 MPa, on aurait $t_{strisction}$ = $t_R$, c'est-à-dire un comportement fragile de l'éprouvette.
Notons également que pour les éprouvettes NT2 et NT4 du PE neuf (ductile), quelle que soit la charge, le rapport $t_{strisction}$ / $t_R$ semble indépendant du rayon en fond d'entaille.

### III.1.4. La profondeur de la fissure

On s'intéresse ici aux essais de fluage réalisés sur les éprouvettes fissurées présentées au paragraphe II.3.1. Ces éprouvettes ont été fissurées manuellement de part et d'autre de la zone utile à l'aide d'une lame de cutter, avec toutes les difficultés expérimentales que cela implique: problème d'alignement des fissures sur un même plan, contrôle difficile de la profondeur de la fissure, etc… La profondeur des fissures a été mesurée post-mortem, une fois l'éprouvette rompue. Nous considérerons par la suite le rapport **a/W**, où **a** représente la profondeur de la fissure et **W** la demi-largeur de l'éprouvette. Ce rapport varie entre 0,05 et 0,71.

Les essais ont été menés pour différentes contraintes nettes. Cependant, ne connaissant pas la profondeur réelle de la fissure à l'avance, nous avons recalculé la contrainte nette exacte vue par l'éprouvette après chaque essai (une fois la profondeur exacte de la fissure mesurée). La valeur espérée peut varier de quelques MPa en fonction de la précision portée lors de l'introduction de la fissure.

Ces essais n'ont pu être réalisés que sur la nuance de PE neuf. Quelle que soit la profondeur de la fissure considérée, et quelle que soit la contrainte nette appliquée, nous avons toujours $t_{striction}$ = $t_{rupture}$. Aucune courbe à double inflexion n'a été observée.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Sachant que la contrainte nette n'est autre que le rapport de la charge F par la section nette de l'éprouvette, nous pouvons alors écrire :

$$\sigma_{net} = \frac{F}{S_{net}} = \frac{F}{2\,B\,(W - a)} = \frac{F}{2\,B\,W\left(1 - \frac{a}{W}\right)} \qquad \textbf{(III-6)}$$

La contrainte nette est donc directement reliée au rapport **a/W**. D'après l'équation (III-6), à charge constante, la contrainte nette augmente lorsque le rapport **a/W** augmente. Or, le paragraphe précédent (cf. III.1.3) a montré une fragilisation du PE induite par l'augmentation de la contrainte nette. Autrement dit, pour un taux de triaxialité donné, le temps à rupture de l'éprouvette diminue quand la contrainte nette appliquée augmente (cf. Figure III-36), et ce, quelle que soit la masse molaire du PE.
On s'attend donc à ce que le temps à rupture diminue quand la profondeur de fissure augmente pour une charge donnée. Pour confirmer ce raisonnement, appuyons-nous sur les résultats expérimentaux obtenus (cf. Figure III-38). Les points sont reliés entre eux par des iso-charges. Etant donné que les essais ont été réalisés à contrainte nette imposée, il est difficile d'identifier des chargements identiques. Toutefois, les essais qui présentaient des chargements proches ont été regroupés sous une même iso-charge.

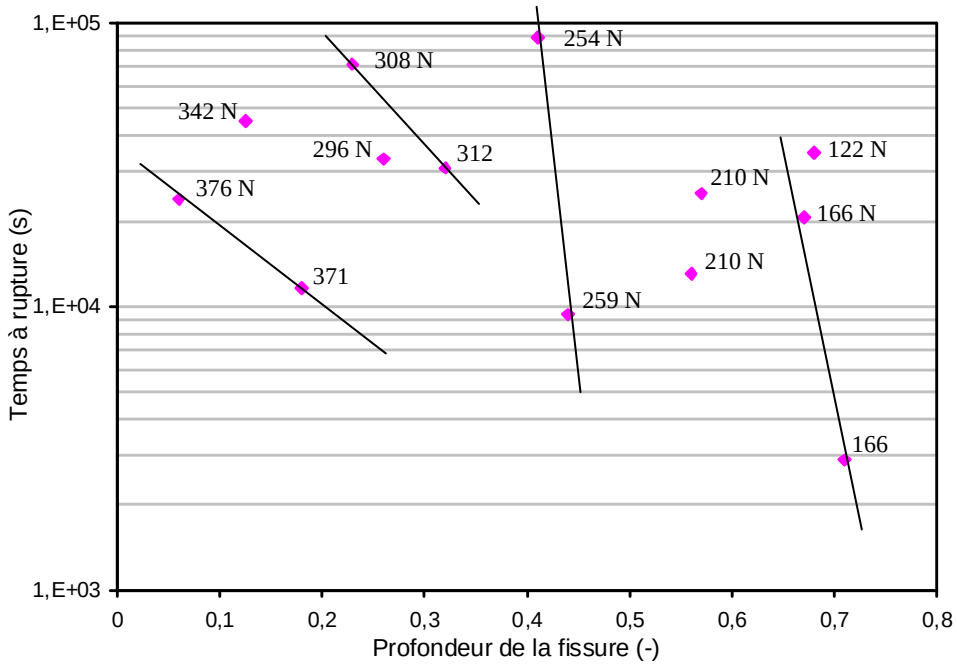



**Figure III-38 : Evolution du temps à rupture en fonction de la profondeur de la fissure, pour des essais à iso-chargement**

Malgré les fortes dispersions expérimentales, la tendance observée sur la Figure III-38 confirme le raisonnement exposé précédemment : le temps à rupture diminue lorsque la profondeur de fissure augmente, pour une charge donnée. La profondeur de fissure est donc un paramètre supplémentaire qui contrôle la fragilisation du polyéthylène.

Pour confirmer ces résultats, il conviendrait de mener des essais de fluage sur éprouvettes fissurées pour différents rapports **a/W**, mais pour une charge constante.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Maintenant que la liste des facteurs pouvant modifier le mode de rupture de l'éprouvette est établie, nous allons faire une analogie entre les courbes typiques obtenues en fluage, caractéristiques d'une rupture ductile ou fragile, et celles obtenues en traction monotone.

## III.2. Comparaison avec la traction monotone

A ce stade, une analogie peut être établie entre le comportement en fluage et le comportement en traction monotone. Pour cela, nous nous appuierons sur les résultats obtenus par Guillaume Boisot lors de sa thèse sur le polyamide 11 [BOI09] et qui ont fait l'objet d'une communication [BOI09b].

### III.2.1. Comportement en traction monotone

Trois nuances de PA11 ont été soumises à des essais de traction uniaxiale à 0°C sur des éprouvettes axisymétriques entaillées de type NT4 (4 mm de rayon de fond d'entaille) :

- le polyamide 11 neuf "PA11",
- le "aged P40" est un polyamide 11 plastifié. Le taux initial de plastifiant est de 13% et devient égal à 5% après vieillissement,
- le "aged P20 EPR" est un PA11 plastifié à 3% (6% avant vieillissement) auquel a été ajoutée une seconde phase élastomérique. Il s'agit, plus précisément de 10% d'EPR (Ethylène-Propylène Rubber) dont le diamètre des particules avoisine 200 à 300 nm.

Dans cette étude, le vieillissement a été réalisé dans de l'eau à 140°C à une pression de quelques bars (pression de vapeur saturante de l'eau à 140°C). Ce vieillissement engendre une perte de plastifiants du PA11, donc une rigidification du matériau.
Les essais de traction monotone ont été réalisés à différentes vitesses de déformation : 0,05 et 3 $mm.s^{-1}$. Seuls les résultats à 0,05 $mm.s^{-1}$ sont présentés à la Figure III-39 La contrainte nominale ainsi que la réduction diamétrale sont tracées en fonction du temps. Les conclusions sont identiques à 3 $mm.s^{-1}$.

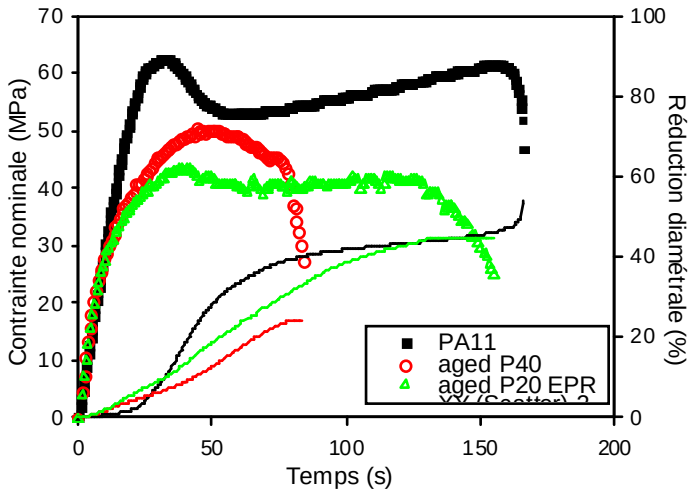



**Figure III-39 : Evolution de la contrainte nominale et de la réduction diamétrale pour les 3 grades de PA11 en fonction du temps à 0,05 mm/s [BOI09]**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Il est important de préciser ici que le plateau, tout comme la double inflexion, ne peuvent s'observer qu'avec un capteur longitudinal. En effet, pendant l'extension de la striction, la déformation transverse, que l'on serait tenté de mesurer, ne bouge quasiment plus (cf. Figure III-39).

Parmi ces trois grades, seul le "aged P40" sans renfort ne présente aucun plateau au niveau de la contrainte quelle que soit la vitesse de sollicitation. Une rupture brutale se produit juste après avoir atteint la contrainte maximale.
Pour les deux autres matériaux, un plateau apparaît. Pour le "aged P20 EPR", son comportement mécanique s'apparente à celui du PA11 : après l'atteinte de la contrainte maximale, un adoucissement s'opère dû à la striction localisée dans la section minimale, puis la striction se stabilise et enfin se propage engendrant l'apparition du plateau de contrainte sur la courbe de comportement.

Ces résultats montrent l'influence de l'ajout de plastifiant et de renforts. En effet, le vieillissement induit une perte de plastifiant du matériau, donc une rigidification de la matrice. Le renfort quant à lui permet de compenser le vieillissement de la matrice, en préservant la ductilité du matériau.
La présence d'un plateau de contrainte sur la courbe contrainte-déformation est le signe d'une striction localisée qui se stabilise avant de se propager pour atteindre la rupture de l'éprouvette. La rigidité est plus faible, et la déformation nominale à rupture est élevée. On parle de matériau plus ductile. L'absence du plateau, en revanche, est associée à une rupture brutale de l'éprouvette avant même que la striction ne se forme. Le matériau est souvent plus rigide, la déformation nominale à rupture est limitée. On parle de matériau fragile. On pourrait également définir le rapport $\varepsilon_{striction}/\varepsilon_R$ par analogie au rapport $t_{striction}/t_R$ défini dans le cas d'un chargement statique. Ainsi ce rapport est égal à l'unité pour un matériau fragile et inférieur à 1 pour un matériau ductile.

L'allure de ces deux courbes est schématisée à la Figure III-40. Les mécanismes associés à chaque stade y sont également mentionnés.

### III.2.2. Comparaison fluage / traction monotone

Un parallèle peut donc être établi entre les résultats obtenus en traction monotone sur le PA11 et les résultats de fluage obtenus sur les deux nuances de PE et présentés au paragraphe II.3.3. En effet, pour ces deux polymères, bien que les mécanismes de vieillissement soient complètement différents (perte de plastifiants dans un cas et coupures de chaînes dans l'autre), l'impact sur le comportement mécanique semble identique.

Dans les deux cas, le matériau initial neuf présente une ductilité importante. Cela se caractérise par l'apparition :

- d'un plateau de contrainte en traction monotone,
- d'une double inflexion en fluage.

La longueur du plateau est liée à la vitesse de déformation, de même que la phase d'extension de la striction en fluage est liée à la charge appliquée : plus la vitesse de déformation ou plus la charge appliquée est élevée, moins la striction se développe. Ces deux facteurs contribuent à diminuer la ductilité du matériau.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Le plateau de contrainte en traction monotone, de même que la double inflexion en fluage, sont la traduction macroscopique de l'apparition d'une striction, puis de son extension jusqu'à la rupture finale de l'éprouvette qui survient en un endroit critique de la zone strictionnée.

Les nuances vieillies quant à elles présentent un comportement qualifié de fragile. Cette perte de ductilité se traduit à l'échelle macroscopique :

- En traction monotone, par une absence de plateau sur la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$. La rupture survient de manière brutale juste après le pic de contrainte.
- En fluage, par une courbe $\varepsilon = f(t)$ "classique" sans double inflexion. La rupture a lieu par propagation rapide de fissure au niveau de la section minimale de l'éprouvette.

L'influence du vieillissement sur le comportement mécanique du PA11 et du PE, que ce soit en traction monotone ou en fluage, se traduit par une rigidification du matériau allant même jusqu'à sa fragilisation. Cet impact sur l'allure des courbes $\sigma - \varepsilon$ ou $\varepsilon - t$ a été largement détaillé et est récapitulé sous forme de schéma à la Figure III-40.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

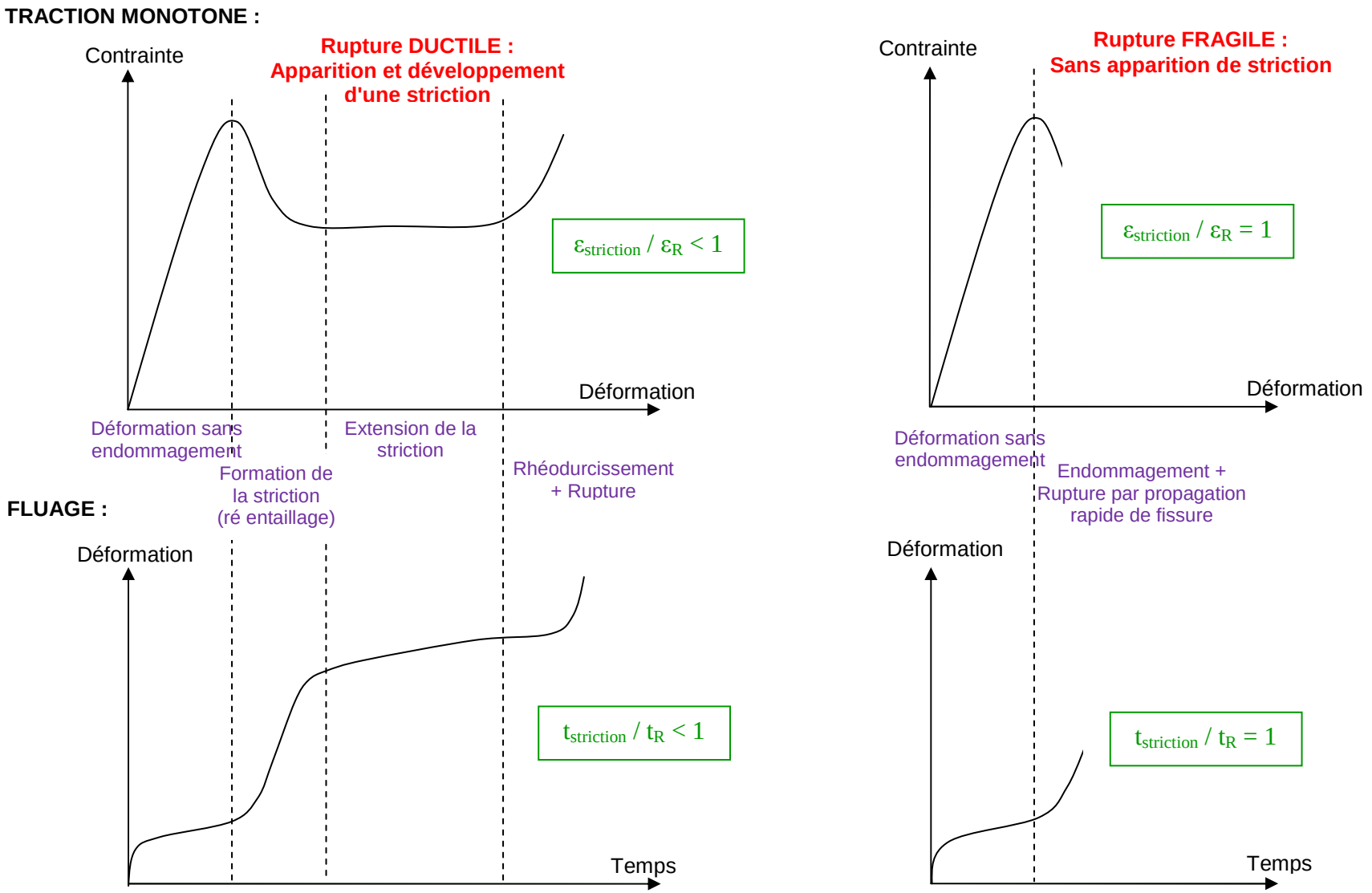



**Figure III-40 : Comparaison des allures typiques des courbes en traction monotone et en fluage associées à un comportement ductile ou fragile de l'éprouvette à l'échelle macroscopique**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# IV. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était de déterminer l'influence de l'oxydation sur le comportement mécanique du PE. Il était donc indispensable de disposer d'éprouvettes massives pour réaliser les essais mécaniques appropriés. Pour cela, nous avons eu recours à des matériaux modèles : il s'agit de deux PE de différentes masses molaires, l'un représentatif d'un état neuf et l'autre d'un état vieilli. L'idée était d'obtenir artificiellement l'équivalent d'un PE oxydé de façon homogène dans l'épaisseur. Les analyses physico-chimiques de ces deux nuances ont pu confirmer leur représentativité (taux de cristallinité par exemple).

Nous avons étudié leur comportement pour des sollicitations uniaxiales dans un premier temps. Des éprouvettes lisses ont été testées en traction monotone et en fluage. La comparaison entre les deux nuances (PE neuf et PE "vieilli") montre une rigidification du PE quand la masse molaire diminue, donc quand le degré de vieillissement augmente. Cela se traduit expérimentalement par :

- Une augmentation du module d'Young et de la contrainte maximale en traction monotone,
- Une diminution de la vitesse minimale de déformation en fluage, mais aussi du paramètre $n_2$ de la loi de Norton.

Les deux nuances ont également été soumises à des sollicitations multiaxiales. Pour cela, des éprouvettes entaillées ont été usinées et testées en fluage. La présence d'entailles dans la zone utile génère une triaxialité des contraintes. Des expressions analytiques existent pour calculer le taux de triaxialité induit. Celui-ci dépend directement du rayon de l'entaille. Nous avons donc considéré quatre rayons de fonds d'entaille : R = 0,5 / 1 / 2 et 4 mm.
Selon la nuance de PE sollicitée, la contrainte nette appliquée et le rayon de fond d'entaille considéré, la courbe de fluage peut avoir deux allures différentes : une courbe de fluage dite "classique" avec trois stades de fluage identifiés, et une courbe dite "à double inflexion" associée à la striction de l'éprouvette.

Une analyse fine des résultats, basée sur la vitesse minimale d'ouverture d'entaille, a montré que celle-ci diminue quand le degré de vieillissement du PE augmente. De même, l'exposant de fluage reliant cette vitesse minimale d'ouverture à la contrainte nette appliquée diminue également. Cela constitue un argument supplémentaire en faveur d'une rigidification du matériau au cours du vieillissement. On constate par ailleurs une sensibilité plus ou moins forte du PE au taux de triaxialité en fonction de son degré de vieillissement : les effets de la triaxialité sont plus nettement plus visibles sur le PE neuf.

Ces mêmes essais ont ensuite été analysés en suivant l'évolution du temps à rupture en fonction de différents paramètres. Dans le cas d'une courbe de fluage "classique", on remarque que le temps à rupture correspond au temps où la striction commence à apparaître. La rupture survient de manière brutale avant même que la striction ne se développe. Nous qualifierons de fragile ce type de comportement. Le critère à l'échelle macroscopique correspondant est donc $t_{striction}/t_R = 1$. En revanche, dans le cas d'une courbe "à double inflexion", le rapport entre le temps où la striction apparaît et le temps de rupture de l'éprouvette est toujours inférieur à 1 ($t_{striction}/t_R < 1$), et sa valeur nous indique la durée de vie résiduelle de l'éprouvette. Différents paramètres peuvent modifier l'allure de la courbe pour obtenir le mode de rupture souhaité. Une augmentation de la contrainte, du taux de triaxialité,

de la profondeur de la fissure et du degré de vieillissement sont autant de facteurs qui contribuent à fragiliser le polyéthylène, donc à se rapprocher du critère de fragilisation : $t_{striction}/t_R = 1$.

Enfin, une analogie directe entre traction monotone et fluage a pu être établie à partir des résultats de G. Boisot [BOI09] sur du PA11 sollicité en traction monotone. La double inflexion observée en fluage équivaut au plateau de contrainte observé en traction monotone sur la courbe contrainte – déformation. La longueur de ce plateau, tout comme la durée de la double inflexion en fluage, sont liées au développement plus ou moins important de la striction. La courbe classique de fluage, quant à elle, correspond en traction monotone à la rupture de l'éprouvette juste après le pic de contrainte. Le critère de fragilité introduit en fluage ($t_{striction}/t_R = 1$) trouve son équivalent en traction monotone : $\varepsilon_{striction}/\varepsilon_R = 1$. Cette comparaison est schématisée sur la Figure III-40.

Ce critère de fragilisation est défini à l'échelle macroscopique. Il convient maintenant de regarder comment se traduit cette fragilisation à l'échelle microscopique, c'est-à-dire à l'échelle de la microstructure. C'est l'objet du chapitre suivant.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# Chapitre IV - Mécanismes d'endommagement et de rupture en fonction de l'état de vieillissement

*Le Chapitre III a traité de l'établissement d'un critère global permettant de qualifier le comportement du polyéthylène de ductile ou fragile. Ce critère est issu de l'exploitation des différents essais mécaniques réalisés sur deux nuances de PE, et se base sur la comparaison entre le temps où l'éprouvette strictionne et le moment où elle se rompt. Nous nous proposons dans ce chapitre de déterminer quels sont les mécanismes d'endommagement et de rupture qui permettent d'expliquer le comportement plus ou moins fragile du PE. Enfin, une comparaison entre le critère global et le critère local ainsi défini, permettra de statuer sur la pertinence de chacun.*

Sommaire :

**I. INTRODUCTION ..... 173**

**II. OBSERVATION DES FACIES DE RUPTURE ..... 174**

II.1. Cas du PE neuf ..... 174

II.2. Cas du PE "vieilli" ..... 175

**III. OBSERVATIONS PAR TOMOGRAPHIE A RAYONS X ..... 180**

III.1. Principe de la tomographie ..... 181

III.2. Mécanismes d'endommagement dans le polyéthylène ..... 182

*III.2.1. Cas du PE "vieilli" : comparaison fluage / traction monotone ..... 183*

*III.2.2. Cas du PE neuf ..... 187*

III.3. Mécanismes de rupture ductile / fragile ..... 193

*III.3.1. Le phénomène de "crazing" dans les polymères ..... 193*

*III.3.2. Multicraquelage diffus : cas du PE neuf ..... 195*

*III.3.3. Craquelage localisé : cas du PE "vieilli" ..... 198*

*III.3.4. Relation ductile / fragile à l'échelle macro et microscopique ..... 201*



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

**IV. CONCLUSION..... 203**

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# I. INTRODUCTION

Les essais de fluage sur éprouvettes entaillées présentés au Chapitre III ont montré deux courbes de fluage typiques :

- Une courbe dite "classique"
- Une courbe à double inflexion

Le suivi des essais avec une caméra numérique a permis d'attribuer le phénomène de double inflexion à l'apparition et l'extension d'une striction entre les entailles. La présence d'un défaut nocif dans la striction conduit alors à la rupture brutale de l'éprouvette. Dans le cas d'une courbe de fluage classique, aucune striction ne se développe. Le matériau subit une déformation plastique moins importante et la rupture se localise dans la section minimale de l'éprouvette. Cela a été partiellement étudié par C. Regrain dans le cas du PA6 lors de sa thèse [REG09].

Une analogie directe a pu être établie entre le comportement en fluage et en traction monotone de polymères semi-cristallins. La double inflexion qui apparaît sur la courbe de fluage, correspond dans le cas de la traction monotone à un plateau de contrainte, voire un rhéodurcissement, sur la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$. Cette transition ductile / fragile en traction monotone a été traité de façon exhaustive par G. Boisot dans le cas du PA11 [BOI09]. De plus, la plupart des travaux de la littérature se focalise sur le comportement en traction monotone. Alors que l'originalité de nos travaux réside dans le choix d'un chargement en fluage.

Un critère de fragilisation a été défini à l'échelle macroscopique de la façon suivante : le comportement est qualifié de fragile quand le temps où la striction commence à apparaître est égal au temps où l'éprouvette se rompt, soit $t_{striction} = t_{rupture}$. Autrement dit, le matériau se fragilise quand le rapport $t_{striction} / t_{rupture}$ tend vers 1. Différents facteurs peuvent influencer la fragilisation du PE : le degré de vieillissement, le taux de triaxialité, le niveau de chargement et la profondeur des fissures (cf. Chapitre III). Ce critère est donc intéressant à l'échelle de l'expérimentateur pour caractériser le degré de fragilité d'un polymère.

Plaçons-nous maintenant à l'échelle microscopique pour identifier les éléments qui permettraient de discriminer au niveau local les mécanismes d'endommagement et de rupture. Nous essaierons ensuite d'étendre les résultats obtenus localement, à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire quels sont les mécanismes à l'échelle locale qui conduisent à une courbe de fluage à simple ou double inflexion.

Deux démarches sont couramment utilisées dans la littérature pour analyser les mécanismes d'endommagement qui régissent la ruine d’une structure ou d’une éprouvette.

La première consiste à observer les faciès de rupture des éprouvettes au Microscope Optique (MO) puis au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Cette technique est relativement simple à mettre en œuvre : une simple métallisation de la surface suffit pour observer l'échantillon au MEB. Elle permet d'obtenir des informations sur le lieu et le mode d'amorçage de la fissure, ainsi que sur la direction dans laquelle elle s'est propagée. A partir de ces informations, l'expérimentateur peut établir un scénario supposé de la rupture. En revanche, cette méthode - post-mortem - ne donne aucune indication sur la morphologie, l'évolution et la répartition de l'endommagement en cours de sollicitation.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Pour cela, l'autre technique souvent mise en œuvre consiste à réaliser des essais interrompus à différents instants (sur la courbe ε-t en fluage ou σ-ε en traction monotone). Des coupes longitudinales sont ensuite extraites de la zone endommagée de l'éprouvette. L'observation au MEB de ces coupes longitudinales renseigne sur le niveau d'endommagement et sa répartition au sein de l'éprouvette. La difficulté de cette démarche vient de l'extraction des coupes longitudinales par cryo-microtomie, voire par ultra-microtomie. Au-delà du côté fastidieux lié à la mise en œuvre de cette technique, des problèmes liés à la découpe apparaissent. En effet, le passage de la lame du couteau peut "beurrer" la surface, et donc masquer une partie de l'endommagement, si l'échantillon n'est pas refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse. Or l'analyse par spectroscopie mécanique des deux nuances de PE a montré que cette température est de l'ordre de -120°C. Même en refroidissant avec de l'azote liquide, il est très difficile d'atteindre et de maintenir de telles températures tant au niveau de l'échantillon que de la lame.

Ces limitations nous ont conduit à choisir la tomographie par rayons X comme moyen d'analyse des mécanismes d'endommagement du PE. Les observations ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble, sur des éprouvettes issues d'essais interrompus de traction monotone et de fluage. Cette technique permet d'obtenir une vision tridimensionnelle de l'endommagement au sein de l'éprouvette. L'avantage est qu'elle ne nécessite aucune préparation de l'échantillon à observer, garantissant donc la nature et le niveau de l'endommagement observé, pourvu qu'il soit irréversible. Nous supposerons dans cette étude que l'endommagement résulte de la croissance et la coalescence de cavités, appelées aussi porosités. Cette définition de l'endommagement a été initialement introduite par Kachanov et Rabotnov [KAC58], et développée en France par Lemaître et Chaboche [LEM85]. Ces cavités seront observées à la résolution imposée par la technique (cf. III.1).

Les deux méthodes retenues pour déterminer les mécanismes d'endommagement et de rupture du polyéthylène, à savoir l'analyse des faciès de rupture et la tomographie par rayons X, seront appliquées en parallèle aux deux nuances de PE (PE neuf et PE "vieilli"), pour observer l'influence du vieillissement sur ces mécanismes. Nous verrons dans un premier temps les différents faciès de rupture obtenus sur les éprouvettes entaillées en fluage, puis les mécanismes d'endommagement qu'elles subissent en cours de sollicitation. Enfin, nous caractériserons comment une rupture ductile ou fragile se traduit à l'échelle du "craze".

# II. OBSERVATION DES FACIES DE RUPTURE

## II.1. Cas du PE neuf

Nous avons vu au chapitre III que la nuance de PE neuf présente deux types de courbe selon le rayon de fond d'entaille considéré : une courbe de fluage classique pour $R < 2mm$, et une courbe de fluage à double inflexion pour $R \geq 2mm$, signe de l'apparition et extension d'une striction localisée entre les entailles. Voyons maintenant si la distinction entre ces deux types de courbe peut être établie à partir de l'analyse des surfaces de rupture.

Puisque chaque essai a fait l'objet d'un suivi vidéo à l'aide d'une caméra CCD, nous avons extrait la dernière photo prise juste avant la rupture de l'éprouvette, pour chaque rayon de fond d'entaille (cf. Figure IV-1). L'essai a été mené à une contrainte nette de 14 MPa.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

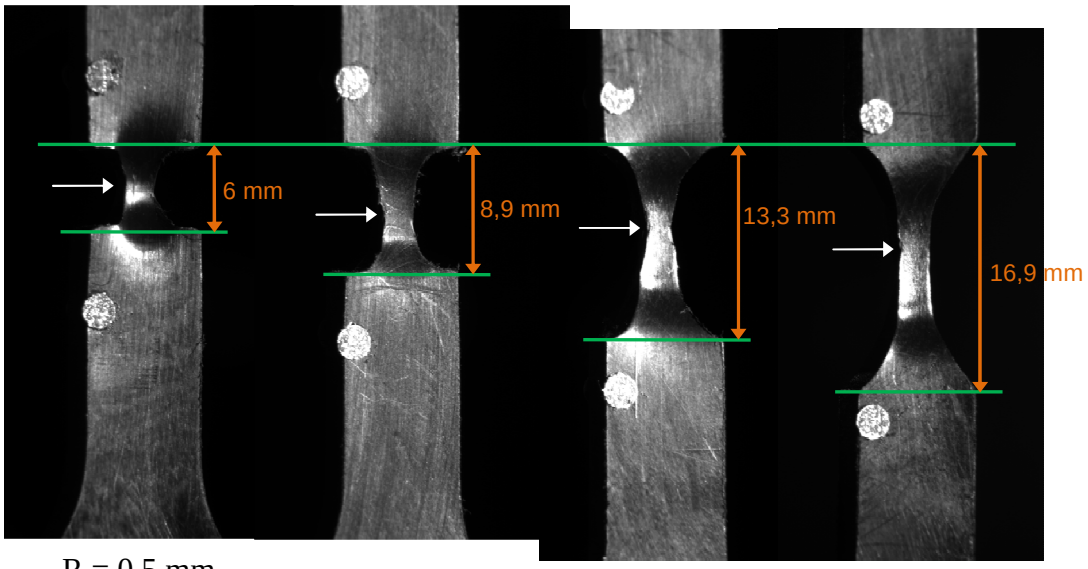



**Figure IV-1 : Eprouvettes entaillées sollicitées à 14 MPa, photos prises juste avant la rupture**

D'après la Figure IV-1, on constate que la rupture de l'éprouvette est constamment précédée de l'apparition et l'extension d'une striction, et ce, quel que soit le rayon en fond d'entaille. Il semblerait que la longueur de la striction augmente avec le rayon de fond d'entaille, laissant suggérer que la longueur des fibrilles sur les surfaces de rupture varie de la même manière.

Cependant, les essais de fluage indiquent une courbe de fluage qualifiée de "fragile" (cf. Chapitre III) pour $R \leq 1$ mm, et une courbe de fluage à double inflexion pour $R \geq 2$ mm. Cette différence peut s'expliquer de la manière suivante. Pour les faibles rayons de fond d'entaille ($R \leq 1$ mm), l'endommagement semble se localiser de façon plus importante sur une striction plus "ramassée". Si l'on suppose que le défaut est identique pour chaque éprouvette, alors celui-ci sera beaucoup plus nocif si la zone dans laquelle il se trouve est plus endommagée, ce qui est le cas des faibles rayons de fond d'entaille. Autrement dit, l'énergie élastique stockée augmente plus vite pour $R \leq 1$ mm. En revanche, pour les forts rayons de fond d'entaille ($R \geq 2$ mm), l'endommagement est plus diffus. L'énergie élastique stockée ne semble pas suffisante pour rompre le ligament. Une énergie supplémentaire est donc nécessaire. Le matériau va emmagasiner cette énergie lors de l'extension de la striction. Cette énergie supplémentaire nécessaire pour rompre le ligament, est "visible" sur la courbe de fluage à double inflexion. La surface de rupture d'un matériau très ductile comme le PE neuf se réduit donc à la pointe des dernières fibrilles cassées et est donc impossible à analyser.

Une analyse de l'aspect de la surface de rupture du PE neuf donnerait constamment cette "pointe ductile" quel que soit le rayon en fond d'entaille. Un critère local défini à partir des surfaces de rupture ne permettra donc pas de faire la distinction entre les forts et faibles rayons de fond d'entaille, contrairement au critère ductile / fragile établi à l'échelle globale au Chapitre III.

## II.2. Cas du PE "vieilli"

Intéressons-nous maintenant aux faciès de rupture du PE vieilli. Rappelons que pour cette nuance, l'allure de la courbe de fluage à l'échelle macroscopique est qualifiée de fragile quel



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

que soit le rayon de fond d'entaille considéré, puisqu'elle ne présente pas de double inflexion, donc pas de phénomène de striction (cf. Chapitre III). Contrairement au cas du PE neuf, le critère macroscopique ne fait pas de distinction entre les rayons en fond d'entaille. Examinons les surfaces de rupture typiques pour déceler des différences au niveau local (cf. Figure IV-2). Les fonds d'entaille se situent de part et d'autre des clichés MEB, c'est-à-dire à droite et à gauche. Le haut et le bas des images correspondent aux faces avant et arrière de l'éprouvette.

D'après la Figure IV-2, on constate que, pour R = 2 mm à 18 MPa et R = 4 mm quelle que soit la contrainte nette appliquée, la rupture survient après une légère striction de l'éprouvette. Les faciès de rupture obtenus ici, sont identiques à ceux observés sur la nuance de PE neuf. Cependant, il est important de préciser que, pour une même contrainte nette, par exemple 14 MPa, les courbes de fluage indiquent que l'extension de la striction est plus faible pour une éprouvette NT4 de PE "vieilli" ($\delta_{rupture}$ = 2 mm, $\delta$ étant l'ouverture de l'entaille mesurée avec un extensomètre laser), que pour une éprouvette NT05 de PE neuf ($\delta_{rupture}$ = 6 mm). La longueur des fibrilles est donc plus limitée ici. Si nous avions réalisé des observations des "pointes ductiles" obtenues sur le PE neuf, elles seraient comparables à celles obtenues ici pour le PE "vieilli".

Pour les autres cas ($R \leq 2$ mm), les surfaces de rupture présentées à la Figure IV-2 sont inédites. Les faciès se partagent en deux zones selon la longueur des fibrilles. Ces fibrilles plus ou moins longues, résultent de la rupture de cavités (cupules). Ces cupules sont le résultat d'un mécanisme de rupture dit ductile avec germination, croissance et coalescence des cavités. C'est ce type de faciès que nous allons détailler maintenant. Son analyse nous permettra de proposer un scénario de rupture :

- Pour les faibles rayons de fond d'entaille (forts taux de triaxialité, cas R = 0,5 mm par exemple) : les fibrilles les plus courtes se situent sur les bords de l'éprouvette, proche des fonds d'entaille initiaux, alors que les fibrilles les plus longues, d'aspect lisse, se trouvent au centre. Ces éprouvettes étant plus proches de celles utilisées en mécanique de la rupture, on peut légitiment penser que les fibrilles les plus courtes se sont cassées en premier lieu par coalescence de cavités, laissant ensuite les fibrilles les plus longues supporter la charge jusqu'à ce qu'elles se cassent à leur tour.
- Et inversement pour les forts rayons de fond d'entaille (faibles taux de triaxialité) : on observe que les fibrilles les plus courtes se trouvent au centre de l'éprouvette, alors que celles plus longues se situent sur les bords. On peut donc cette fois penser qu'il y a eu coalescence de cavités au centre, avant que les fibrilles ne "se referment" sur ce faciès caractéristique.

Ainsi, la fissure s'amorcerait toujours par coalescence de cavités : au centre de l'éprouvette pour les faibles taux de triaxialité avant de se propager vers les bords, alors que pour les taux de triaxialité élevés, il semblerait que cette coalescence se produise sur les bords de l'éprouvette (donc en fond d'entaille), avant de se propager vers le centre. Ces faciès de rupture sont schématisés à la Figure IV-3.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

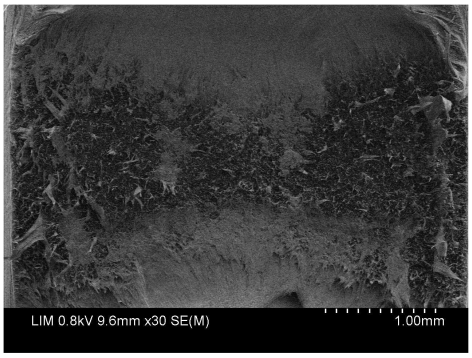
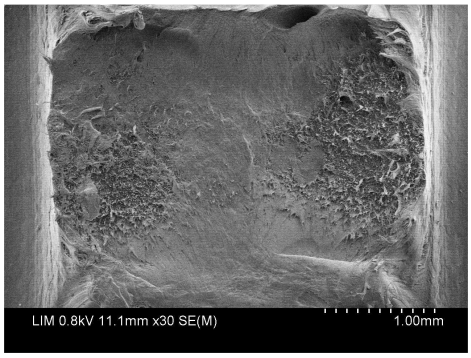
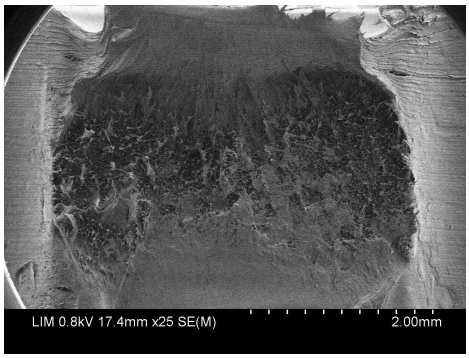
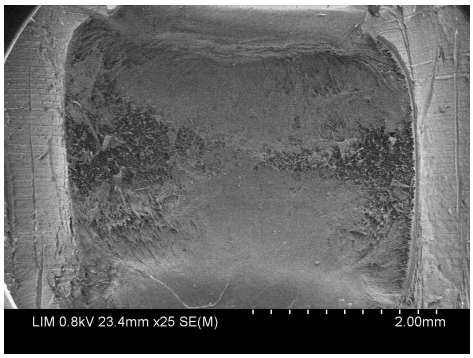
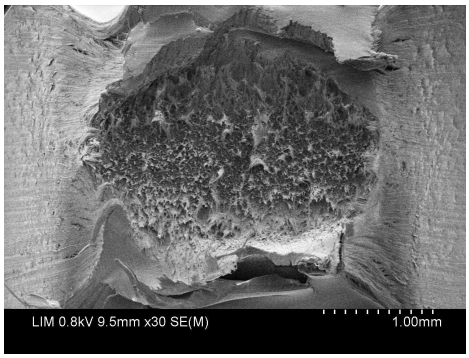
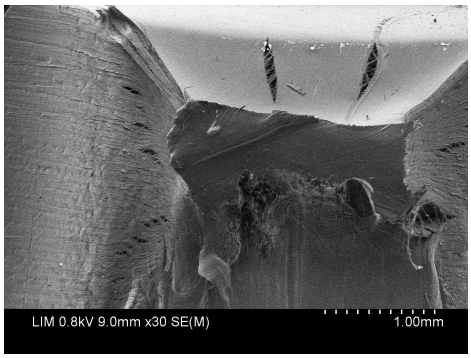
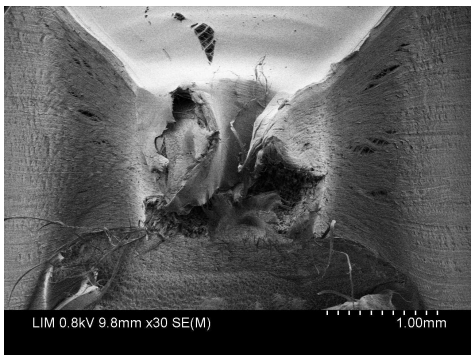
| | **15 MPa** | **18 MPa** |
|---|---|---|
| a) R = 0,5 mm |   |   |
| b) R = 1 mm |   |   |
| c) R = 2 mm |   |   |
| d) R = 4 mm |   | Strictionné |

**Figure IV-2 : Observation des faciès de rupture du PE "vieilli" pour des contraintes nettes de 15 et 18 MPa : a) R = 0,5 mm, b) R = 1 mm, c) R = 2 mm et d) R = 4 mm**

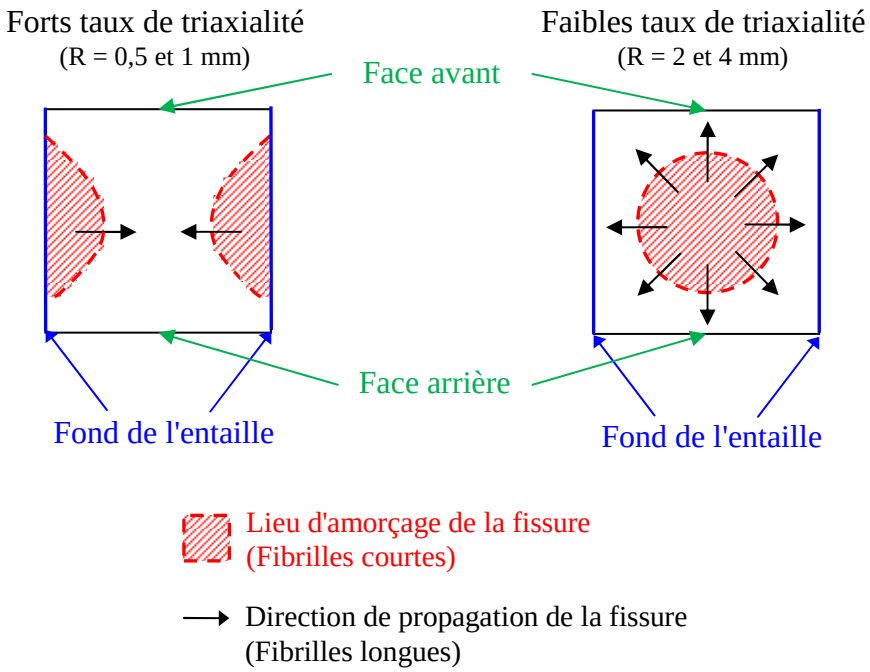



**Figure IV-3 : Schéma des faciès de rupture observés sur le PE "vieilli" en fonction du taux de triaxialité**

Nous pouvons noter aussi l'effet des états de déformation plane (dans le plan médian de l'éprouvette) et de contrainte plane (sur les bords de l'éprouvette). Cet effet est surtout visible pour les forts taux de triaxialité (R = 0,5 et 1 mm).

A ce stade, une analogie directe peut être faite avec les résultats obtenus lors de la thèse de C. Regrain [REG09]. Il a montré que, dans le cas du PA6 sollicité en fluage, une transition ductile / fragile s'opère en faisant varier le rayon de fond d'entaille des éprouvettes axisymétriques entaillées :

- Pour les taux de triaxialité les plus faibles (R = 1,6 et 4 mm), le faciès est qualifié de "ductile éparse" caractérisé par la présence de quelques sites principaux d'amorçage étendus. Une striction apparaît constamment pour ces rayons de fond d'entaille.
- Pour les taux de triaxialité intermédiaires (R = 0,8 mm), le faciès de rupture est "ductile diffus" caractérisé par de nombreux sites d'amorçage situés au centre de l'éprouvette. Aucune striction n'a été constatée dans ce cas.
- Pour les taux de triaxialité les plus élevés (R = 0,45 mm), le faciès de rupture est "ductile confiné" caractérisé par de nombreux sites d'amorçage répartis sur la périphérie de l'éprouvette (c'est-à-dire, en fond d'entaille). De même, aucune striction n'a été constatée ici.
- Quel que soit le rayon de fond d'entaille, le reste du faciès de rupture est fragile intersphérolitique.

Ces faciès de rupture sont schématisés et classifiés à la Figure IV-4. Comme pour le PE, la fissure s'amorce à partir des sites ductiles par coalescence de cavités.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- Pour les taux de triaxialité intermédiaires, la fissure s'amorce au centre avant de se propager sur les bords de l'éprouvette,
- Pour les taux de triaxialité les plus élevés, la fissure s'amorce en fond d'entaille puis se propage vers le centre.

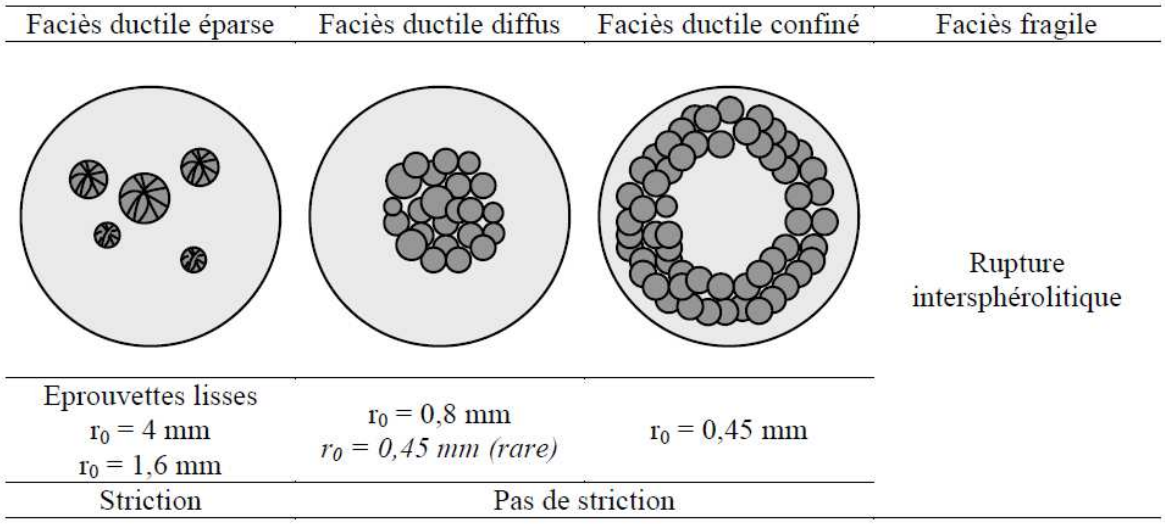



**Figure IV-4 : Classification des faciès de rupture observé sur le PA6, en fonction du rayon en fond d'entaille [REG09]**

Notons une différence essentielle entre le PA6 et le PE, sur la propagation de cette fissure amorcée par coalescence. Elle s'effectue de façon fragile intersphérolitique dans le cas du PA6 alors que pour le PE, nous avons montré qu'elle se propageait toujours en ductile, laissant des fibrilles de plus en plus longues.

Autrement dit, nous pouvons directement comparer les faciès de rupture observés sur le PE "vieilli" à ceux du PA6 décrits ci-dessus :

- Pour les faibles taux de triaxialité, le faciès est semblable à celui du PA6 qualifié de ductile diffus.
- Pour les forts taux de triaxialité, le faciès est semblable à celui du PA6 qualifié de ductile confiné.

Mais la comparaison s'arrête sur deux points :

- D'une part, comme déjà annoncé, sur le mode de propagation de la fissure : elle s'effectue de manière fragile intersphérolitique pour le PA6, alors qu'elle est toujours ductile pour le PE,
- D'autre part, sur la géométrie du faciès : les éprouvettes sont axisymétriques pour le PA6, alors que la section est carrée pour le PE, créant ainsi un effet de contrainte plane / déformation plane entre le plan médian de l'éprouvette et les bords. Cela n'avait jamais été abordé dans les précédentes études.

A ce stade, nous pouvons déjà établir un lien entre les critères global et local définis pour la nuance de PE "vieilli". A l'échelle macroscopique (critère global), la courbe de fluage ne présente qu'une simple inflexion quel que soit le rayon de fond d'entaille, c'est ce que nous avons appelé au Chapitre III, une courbe de type "fragile". A l'échelle microscopique (critère local), la fissure s'amorce toujours de manière ductile par coalescence de cavités, seule la



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

localisation de l'amorçage diffère en fonction du taux de triaxialité dans l'éprouvette. Cette coalescence n'apparaît probablement qu'au moment de l'inflexion, c'est-à-dire au début du fluage tertiaire, le reste de la courbe ne sert qu'à étirer et rompre le ligament restant.
Les critères global et local ne coïncident donc pas : le critère global est uniforme quel que soit le taux de triaxialité, alors que le critère local distingue les forts rayons de fond d'entaille des plus faibles. Un critère uniquement global ne permet donc pas de rendre compte des mécanismes d'endommagement.

*Conclusion partielle :*

L'observation des faciès de rupture obtenus sur les deux nuances de PE est un bon moyen pour expertiser la façon dont s'est produite la rupture.
Dans le cas du PE neuf, on observe une striction plus ou moins étendue selon le rayon de fond d'entaille considérée juste avant la rupture. Celle-ci s'amorce à partir d'un défaut nocif dans la zone strictionnée (défaut de surface, inclusion, etc…), conduisant ainsi à des surfaces de rupture se réduisant à la pointe des fibrilles coupées en dernier. Le faciès est donc masqué par la longueur des fibrilles.
Dans le cas du PE "vieilli", la cinétique d'endommagement s'observe bien dans la section minimale de l'éprouvette. Les fibrilles les plus courtes sont cassées en premier par coalescence de cavités. La localisation de cet amorçage de fissure dépend du taux de triaxialité : sur les bords de l'éprouvette quand celui-ci est élevé, et au centre lorsqu'il est faible. La propagation de la fissure amorcée, quant à elle, s'effectue toujours de manière ductile pour étendre et rompre le dernier ligament de fibrilles (au centre ou sur la périphérie).

Nous allons chercher maintenant à déterminer la microstructure et les mécanismes d'endommagement dans une zone strictionnée et en pointe de fissure, à l'origine des faciès de rupture observés ci-dessus. Pour ce faire, nous utiliserons une technique non destructive qui ne nécessite aucune préparation spécifique de l'échantillon à observer : la tomographie à rayons X.

## III. OBSERVATIONS PAR TOMOGRAPHIE A RAYONS X

La tomographie à rayons X est une technique utilisée depuis très peu de temps pour observer la microstructure des matériaux, et plus particulièrement des matériaux polymères. Elle peut être réalisée sur des tomographes de laboratoire, mais pour obtenir une très bonne résolution, l'idéal est de disposer d'un faisceau de lumière monochromatique avec une énergie relativement élevée. La lumière produite dans un synchrotron rassemble toutes ces caractéristiques. Pendant cette thèse, nous avons eu l'opportunité de disposer d'un temps de faisceau à l'ESRF de Grenoble. Le principe de la tomographie à rayons X est détaillé dans un premier temps. Puis, nous verrons comment cette technique a été utilisée pour déterminer les mécanismes d'endommagement dans les deux nuances de PE. Cela nous amènera à proposer un scénario supposé de la rupture pour chacune des deux nuances de PE.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## III.1. Principe de la tomographie

L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, cf. Figure IV-5) est l'un des trois plus importants synchrotrons actuellement en fonctionnement dans le monde, les deux autres étant situés aux Etats-Unis et au Japon.

**Figure IV-5 : Vue d'ensemble de l'ESRF**

Le principe de fonctionnement d'un synchrotron est le suivant. Des paquets d'électrons sont accélérés progressivement dans un accélérateur linéaire puis dans un accélérateur circulaire jusqu'à une énergie de 6 GeV. Ils sont alors transférés dans l'anneau de stockage où ils circulent pendant des heures à énergie constante (cf. Figure IV-6). Ils produisent alors des faisceaux de lumière synchrotron, très intenses, qui alimentent environ 40 lignes de lumière [ESRF08]. Nos observations ont été réalisées sur la ligne de lumière ID19.

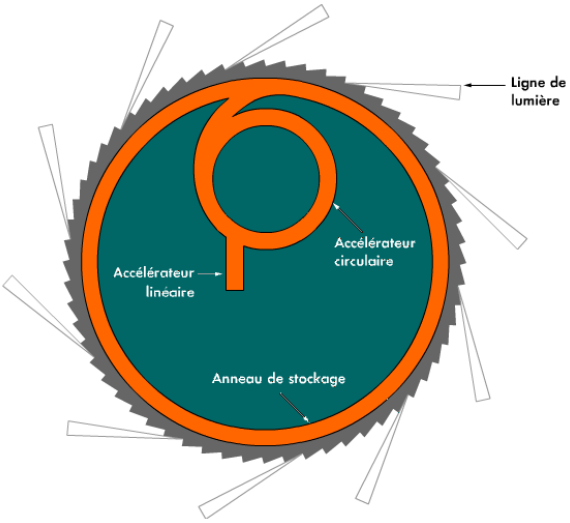



**Figure IV-6 : Principe de fonctionnement du synchrotron**

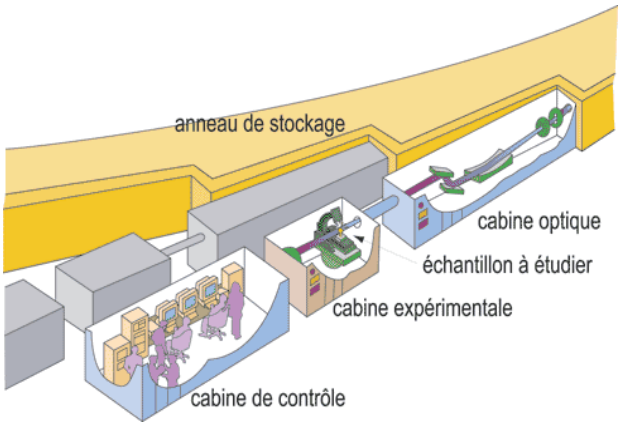



**Figure IV-7 : Disposition d'une ligne de lumière**

Après traitement par des instruments d'optique (miroirs, monochromateurs) dans la cabine optique, la lumière synchrotron éclaire l'échantillon en rotation sur lui-même dans la cabine expérimentale (cf. Figure IV-7). Un scintillateur imagé sur une caméra CCD permet de recueillir les données au cours de l'expérience. Cette technique repose sur la différence de densité rencontrée dans le matériau, comme pour une radiographie en médecine.

L'observation tomographique d'un matériau dont la densité serait parfaitement homogène dans le volume, ne présenterait alors qu'un seul niveau de gris. En effet, le niveau de gris, compris entre 0 et 255, est intimement lié à la densité locale du matériau. Le dispositif utilisé ici permet d'obtenir une résolution de 0,7 µm.

Les opérateurs, qui se trouvent alors dans la cabine de contrôle, recueillent des scans de la matière observée. Une reconstruction par ordinateur selon des algorithmes bien définis permet alors d'obtenir une représentation volumique de l'échantillon. Le schéma de principe est présenté à la Figure IV-8.

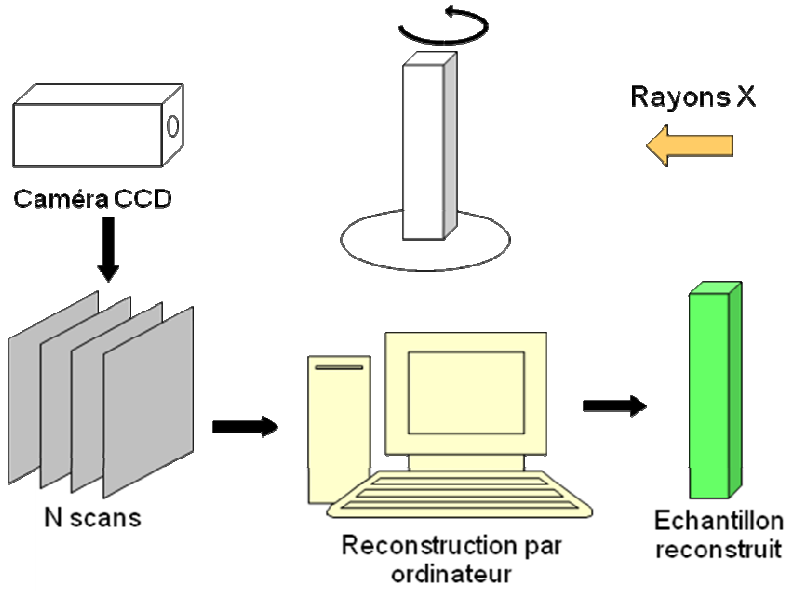



**Figure IV-8 : Principe d'une observation par tomographie**

C'est cette représentation volumique qui sera ensuite analysée pour déterminer les mécanismes d'endommagement régissant la rupture des deux nuances de PE étudiées.

L'observation d'un échantillon par tomographie à rayons X présente l'avantage non négligeable de ne nécessiter aucune préparation au préalable et d'être non destructif. Elle garantit donc la nature et le niveau de l'endommagement dans l'échantillon, mais aussi sa répartition volumique, grâce à une reconstitution tridimensionnelle de la zone observée. Ces avantages en font la technique privilégiée pour analyser les mécanismes d'endommagement du polyéthylène qui conduisent à sa rupture.

## III.2. Mécanismes d'endommagement dans le polyéthylène

L'ensemble des observations tomographiques seront réalisées sur des éprouvettes issues d'essais interrompus à différents stades. L'influence du mode de chargement (traction monotone ou fluage) sera étudiée dans un premier temps sur la nuance de PE "vieilli" censée s'endommager plus vite, puis nous comparerons l'endommagement entre les deux nuances de PE.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### III.2.1. Cas du PE "vieilli" : comparaison fluage / traction monotone

Au cours de leur exploitation en réseau d'eau potable, les branchements en polyéthylène sont soumis à une pression interne relativement constante au cours du temps. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier le comportement en fluage du PE, chargement pour lequel la majorité des essais mécaniques ont été conduits (cf. Chapitre III). Il convient maintenant d'analyser l'endommagement issu d'un chargement en fluage au niveau d'une zone strictionnée.

L'échantillon analysé provient d'une éprouvette de PE "vieilli", lisse, sollicitée en fluage à une contrainte nominale de 20 MPa (cf. Figure IV-9). Une striction est apparue et l'essai a été interrompu à cause du débattement limité de la machine d'essai. Nous avons donc observé l'état de déformation maximal de l'éprouvette imposé par la machine.

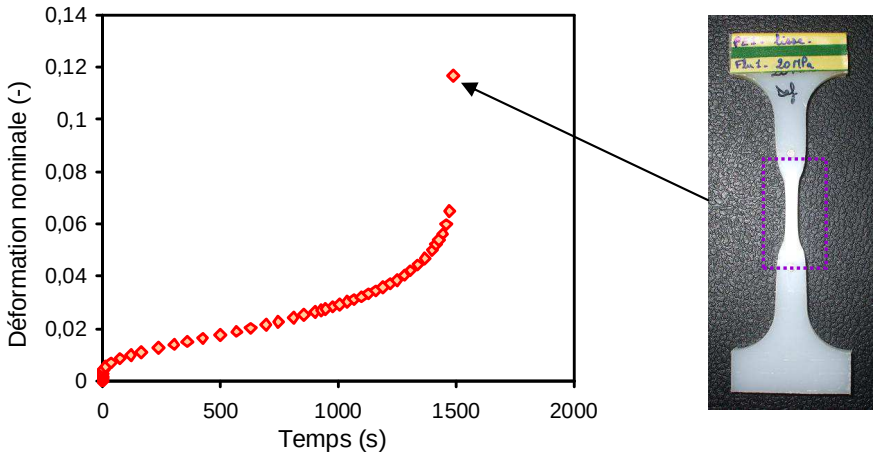



**Figure IV-9 : Striction d'une éprouvette lisse de PE "vieilli" sollicitée en fluage à 20 MPa, observée en tomographie à rayons X**

La zone observée correspond à un volume de 716,8 x 716,8 x 716,8 $\mu m^3$ situé au centre de la zone strictionnée (mi-hauteur, mi-épaisseur et mi-largeur). Une coupe transversale et une coupe longitudinale sont présentées sur la Figure IV-10 à gauche et à droite respectivement.

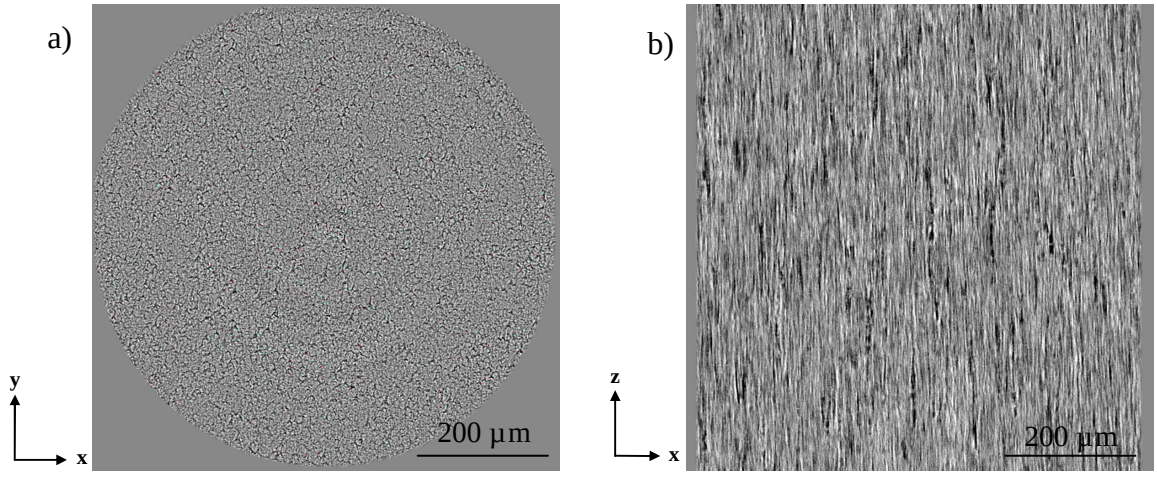



**Figure IV-10 : Observations tomographiques de la striction du PE "vieilli" sollicité en fluage : a) coupe transversale, b) coupe longitudinale**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

On constate des variations de niveaux de gris, la couleur noire étant attribuée à du vide. On en déduit donc la présence de cavités de petite dimension. La coupe longitudinale (cf. Figure IV-10 b)) montre que ces cavités sont de forme ellipsoïdale, orientées dans le sens de la sollicitation. Elles mesurent jusqu'à plusieurs dizaines de microns (70 à 80 µm) dans la hauteur, pour seulement quelques microns de large (3 à 5 µm). D'après la coupe transversale, elles semblent être uniformément réparties dans l'épaisseur du volume tomographié.
L'origine de ces cavités n'est pas déterminée. Aucune inclusion n'est observée en leur centre. Elles pourraient donc provenir de la croissance de petites porosités déjà observées par cryofractographie (cf. Chapitre III). Leur diamètre moyen avait alors été estimé à 1 µm environ.

Le phénomène de cavitation dans le PEHD est un sujet controversé. Certains auteurs affirment qu'il n'y a pas de cavitation dans le PE [BLA11], alors que d'autres l'ont observé quelques années auparavant [PAW07, PAW10] sur un PEHD sollicité en traction. La technique utilisée pour la détection les cavités était alors la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS Small Angle X-ray Scattering technique). Ils ont montré que le processus de cavitation dans le PE dépend fortement de sa morphologie. En effet, ce phénomène n'a été observé que sur les échantillons refroidis très lentement, où des cristaux plus gros et avec peu de défauts ont pu se former. La présence de cavités a été détectée juste après l'entrée en plasticité du PE, à un niveau de contrainte de 30 MPa. Ces cavités sont situées dans un petit volume de la partie la plus déformée de l'échantillon, dont la taille augmente avec la déformation. La comparaison entre les résultats mécaniques et de diffraction RX (SAXS) montre que l'apparition des cavités au cœur de l'échantillon correspond au début de la déformation plastique à l'échelle macroscopique.
En revanche le phénomène de cavitation n'a pas été observé sur les échantillons qui ont cristallisé rapidement, où les cristaux sont plus petits et moins bien développés. Les auteurs expliquent cela par un glissement des lamelles et des plans cristallographiques au moment de l'entrée en plasticité.

La forme ellipsoïdale des cavités, constatée sur la Figure IV-10, a pu être expliquée à partir de différentes études [LAF04, BOI09] portant sur le phénomène de striction observé sur les polymères semi-cristallins, à partir d'éprouvettes entaillées sollicitées en traction monotone. Ces études ont montré qu'en raison du rayon de fond d'entaille, l'état de contrainte triaxial existant dans la section minimale entraîne une croissance sphérique des cavités.

Lors de la striction, l'éprouvette passe d'un état entaillé à un état homogène. Ainsi, l'état de contrainte local passe du triaxial à l'uniaxial, le taux de triaxialité dépendant lui-même du rayon de courbure de la striction. Ensuite l'extension de la striction va faire rediminuer la triaxialité (de triaxial à uniaxial). On dit que l'éprouvette perd l'effet d'entaille due à la striction. C'est cette diminution du taux de triaxialité qui ovalise et allonge les cavités initialement sphériques et « grossies » au moment de la striction, dans le sens de la sollicitation [BOI09]. Il est donc à souligner que, généralement, lorsque les cavités sont allongées, elles sont observées dans la zone strictionnée.

La forme de ces cavités ressemble beaucoup à celles observées dans le PA6 lors de la thèse de C. Regrain [REG09], à un facteur d'échelle près (cf. Figure IV-11). En effet, même si la longueur des cavités est du même ordre de grandeur, le diamètre quant à lui est beaucoup plus important pour le PA6. La structure d'une cavité est bien visible dans le cas du PA6 : elle est constituée de quatre ou cinq petites cavités (peu allongées) séparées par des parois sous forme



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

de disques de 2 µm d'épaisseur. Ces parois correspondent à des ligaments non cassés perpendiculaires à la direction de sollicitation. Ce motif a été rapporté par Laiarinandrasana et al. en 2010 [LAI10]. Il avait été observé auparavant par Pawlak et Galeski [PAW08] dans le polypropylène PP soumis à une sollicitation en traction, et introduit sous le nom de "polar fans". Ces ligaments proviendraient du désenchevêtrement des lamelles cristallines dans les pôles des sphérolites. La partie la plus évasée du motif correspondrait à la frontière entre deux sphérolites, alors que la pointe est plutôt associée au centre du sphérolite. Pourtant, la majorité des articles rapporte que l'endommagement s'initie à l'équateur du sphérolite [HUM09, HUM10].
Cette même structure se retrouve dans le cas du PE "vieilli" (cf. Figure IV-11).

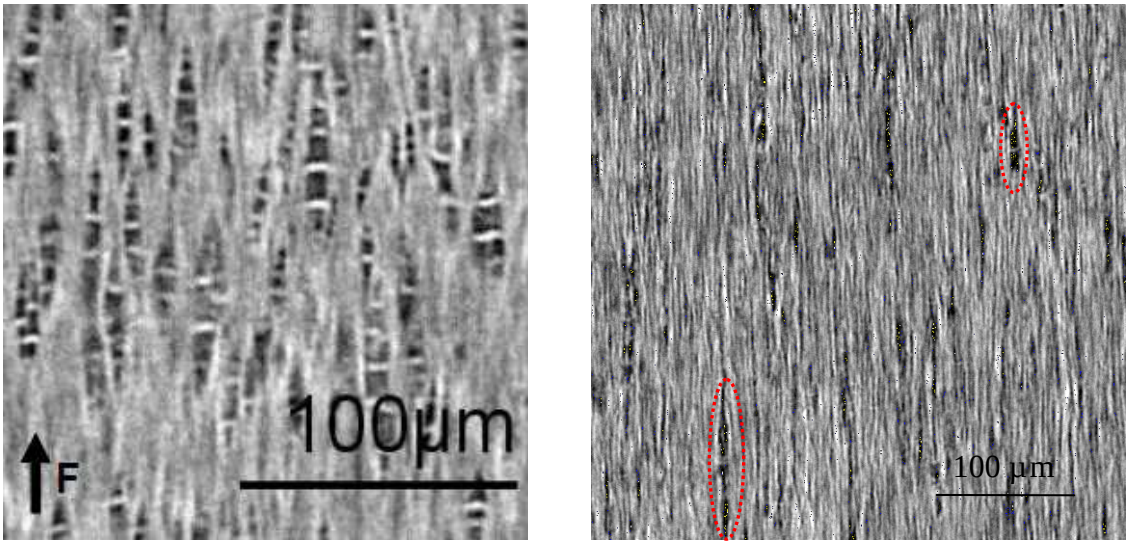



**Figure IV-11 : Comparaison de l'état d'endommagement observé dans le PA6 (à gauche) [REG09] et dans le PE "vieilli" (à droite)**

Pour la suite, dans l'unique souci de réduire la durée des essais interrompus, nous avons cherché à comparer qualitativement la nature de l'endommagement qui se produit en traction monotone, à celui observé en fluage. Pour cela, une éprouvette lisse de PE "vieilli" a été sollicitée en traction monotone à 10 mm/min. L'essai a été interrompu après qu'une striction soit apparue, c'est-à-dire en cours d'extension (cf. Figure IV-12).

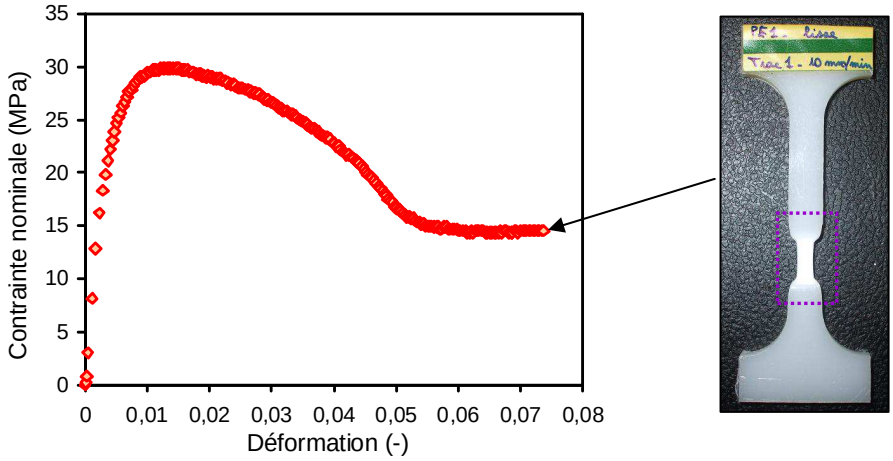



**Figure IV-12 : Striction d'une éprouvette lisse de PE "vieilli" sollicitée en traction monotone à 10 mm/min, observée en tomographie à rayons X**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

La microstructure de la zone strictionnée a été observée à deux endroits : en son centre (à mi-hauteur) et au niveau de l'épaulement où se forme la striction (cf. Figure IV-13).

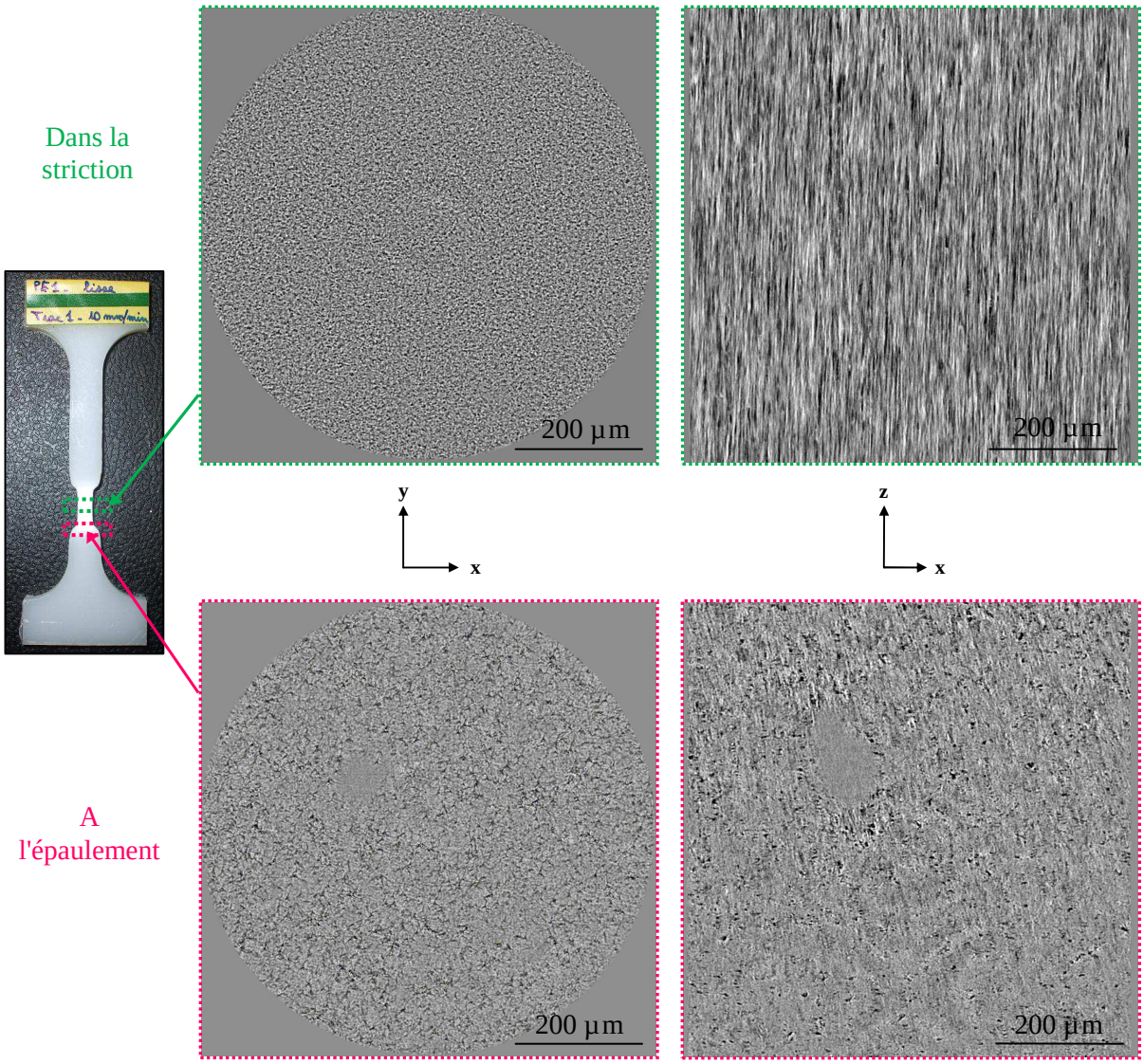



**Figure IV-13 : Coupes transversale (à gauche) et longitudinale (à droite) d'une éprouvette de PE "vieilli" sollicitée en traction monotone : observations dans la striction et à l'épaulement**

Plusieurs points peuvent être soulevés à partir de ces observations.

D'une part, on remarque que dans la striction, l'endommagement est semblable à celui observé dans le cas du fluage. Notons toutefois que le niveau d'endommagement est plus important en traction monotone : les cavités sont plus proches les unes des autres. Une estimation du taux de vide par traitement d'image nous aurait permis de confirmer cette observation. La similitude entre l'endommagement issu d'un chargement en fluage et en traction monotone nous a donc conduit à réaliser, par la suite, des essais interrompus en traction monotone, dans l'unique but de limiter la durée de la campagne d'essais. Il faudra donc garder à l'esprit que le niveau d'endommagement est plus élevé en traction monotone qu'en fluage pour une extension de striction identique.

D'autre part, dans l'épaulement de la striction, on constate que les cavités sont beaucoup moins allongées que dans la striction. Leur forme est due à l'état de contrainte triaxiale dans



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

cette partie de l'éprouvette, qui fait croître les cavités de façon sphérique [BOI09], contrairement à l'état de contrainte uniaxial dans la striction qui tend à les ovaliser. Ces deux observations confirment bien la séquence d'endommagement telle qu'elle a été précédemment expliquée : une croissance sphérique des cavités au moment de la striction (forme qu'on voit à l'épaulement), puis une ovalisation des cavités au moment de l'extension de la striction, lorsque l'éprouvette perd l'effet d'entaille due à la striction.

Pour finir, les coupes issues de l'analyse au niveau de l'épaule de la striction mettent en évidence une zone de matière où le niveau de gris est uniforme sur un diamètre de 100 µm environ et une hauteur de 150 µm. Cela correspond à une zone de matière dense, dans laquelle aucune cavité ne se forme. Aucune explication précise et fondée ne peut être donnée à ce jour. Une analyse de cette zone par microsonde de Castaing pourrait nous renseigner si des éléments chimiques inattendus sont présents à ces endroits.

### III.2.2. Cas du PE neuf

Il convient maintenant de s'intéresser aux mécanismes d'endommagement dans la nuance de PE neuf, en s'inspirant de ceux observés précédemment dans le PE "vieilli". De même, nous voulions regarder dans un premier temps l'état du matériau au niveau de la striction. En choisissant une éprouvette lisse sur ce matériau très ductile, la course maximale limitée de la machine d'essai ne nous aurait pas permis d'obtenir une striction. Nous nous tournons donc vers une éprouvette entaillée avec un rayon en fond d'entaille de 1 mm. L'intérêt de l'utilisation de ce type d'éprouvette pour analyser les mécanismes d'endommagement est multiple :

- La localisation de la déformation au niveau de la section minimale, où un ré-entaillage peut apparaître.
- La connaissance des champs de contrainte et de déformations dans la région de l'entaille, où l'état de contrainte multiaxial est modélisé par des formules analytiques établies par Bridgman [BRI52], Kachanov [KAC74], étendues par Beremin [BER80] et revues par Boisot [BOI11].
- L'accélération du phénomène d'endommagement, qui conduit à un accroissement du taux de porosité dû à une triaxialité des contraintes plus élevée.

Nous allons donc observer en tomographie la striction obtenue cette fois-ci en traction monotone à 10 mm/min (cf. Figure IV-14).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

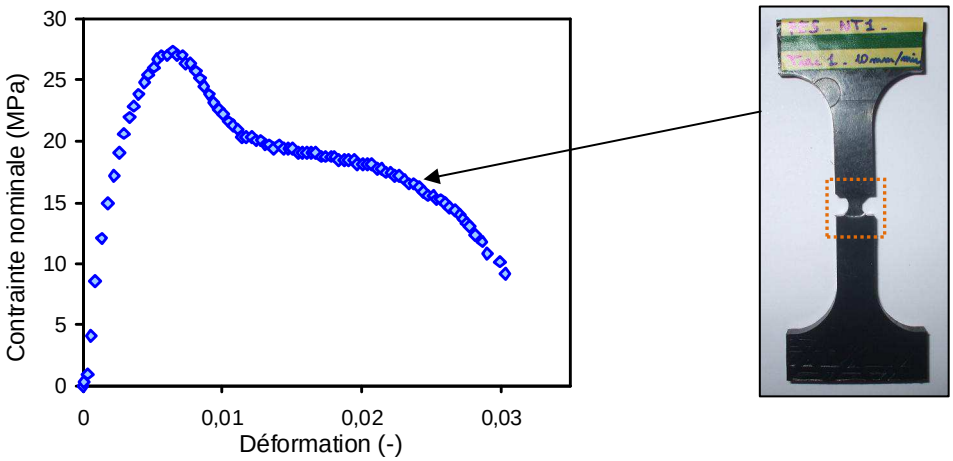



**Figure IV-14 : Striction d'une éprouvette entaillée NT1 de PE neuf sollicitée en traction monotone à 10 mm/min, observée en tomographie à rayons X**

Plusieurs analyses tomographiques ont été réalisées et ont permis de reconstituer une coupe longitudinale sur plusieurs millimètres de haut (cf. Figure IV-15). Les observations ont été conduites à mi-épaisseur de l'éprouvette, sur un bord de la striction.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

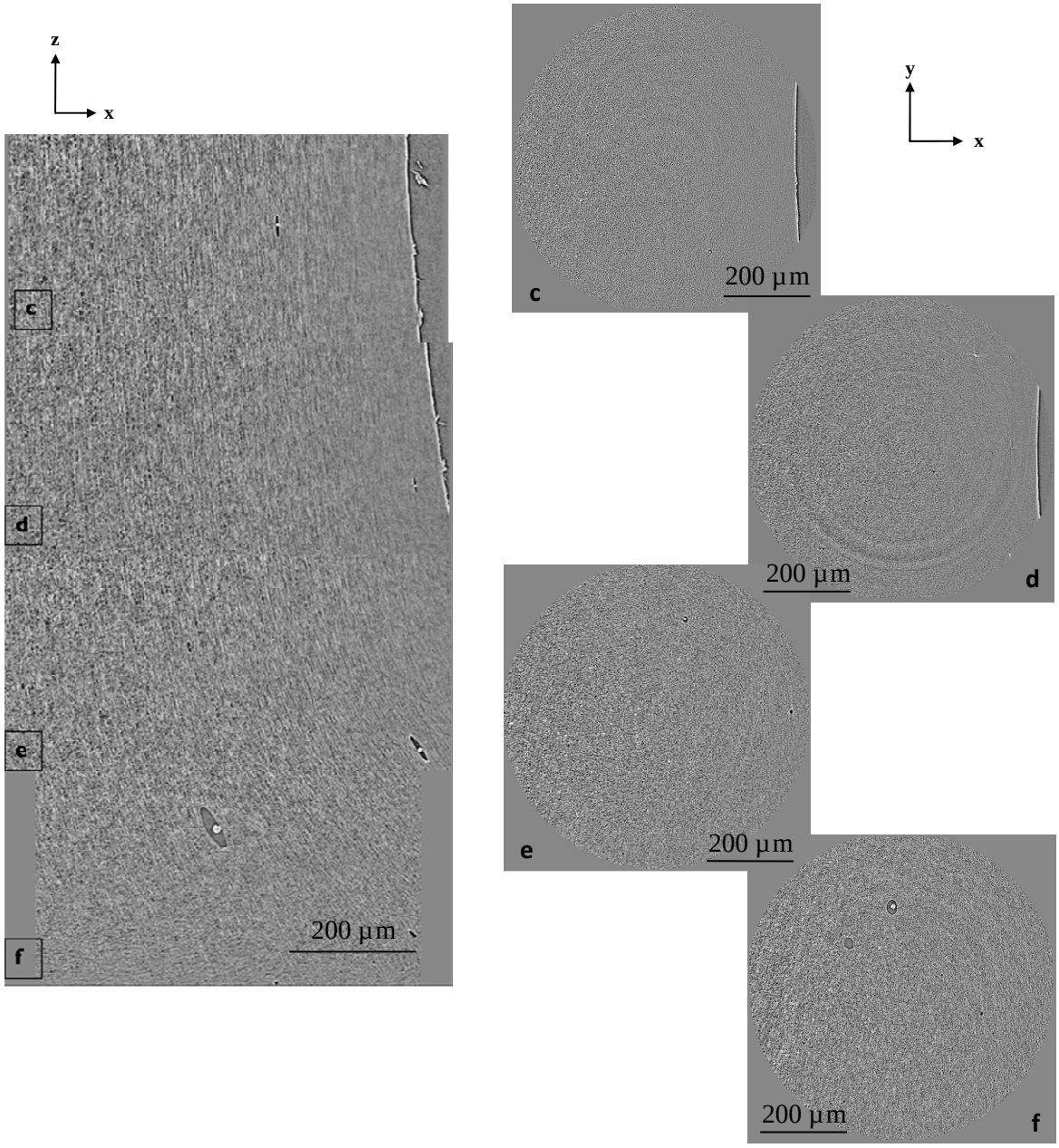



**Figure IV-15 : Coupes longitudinales et transversales de la striction obtenue en traction monotone sur une éprouvette NT1 de PE neuf**

Contrairement au PE "vieilli", on distingue ici deux populations de cavités :

- Une population de petites cavités, très nombreuses, de l'ordre de quelques microns de diamètre moyen,
- Une population de plus grosses cavités de l'ordre d'une dizaine de microns de diamètre et de quelques dizaines de microns de long selon la localisation.

L'origine des petites cavités n'est pas clairement établie. Elles pourraient provenir soit de la croissance de cavités initialement présentes dans le matériau mais inaccessibles à la présente résolution de la tomographie (0,7 µm), soit d'un phénomène de germination à partir de petites inclusions. En revanche, des inclusions de quelques microns de diamètre sont bien visibles au centre des grosses cavités. Elles sont donc clairement issues de la décohésion de la matière à l'interface avec ces inclusions. Leur nature n'a pas été identifiée, mais étant donnée leur taille,



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

on peut penser qu'elles correspondent à des charges ou des agglomérats de noir de carbone mal dispersés dans la matière.

De plus, on constate, d'après la Figure IV-15, que les cavités sont allongées et séparées par des parois ressemblant à ce que Pawlak et Galeski [PAW08] ont appelé des "polar fans", comme dans la nuance de PE "vieilli".
Pour confirmer cela, nous avons réalisés des observations tomographiques à haute résolution au niveau du sous-volume d) de la Figure IV-15. Dans ce cas, la résolution passe de 0,7 µm à 0,35 µm. La coupe transversale (resp. longitudinale) est présentée à la Figure IV-16 (resp. Figure IV-17). En agrandissant l'image, il est possible de distinguer les "parois" séparant les cavités.

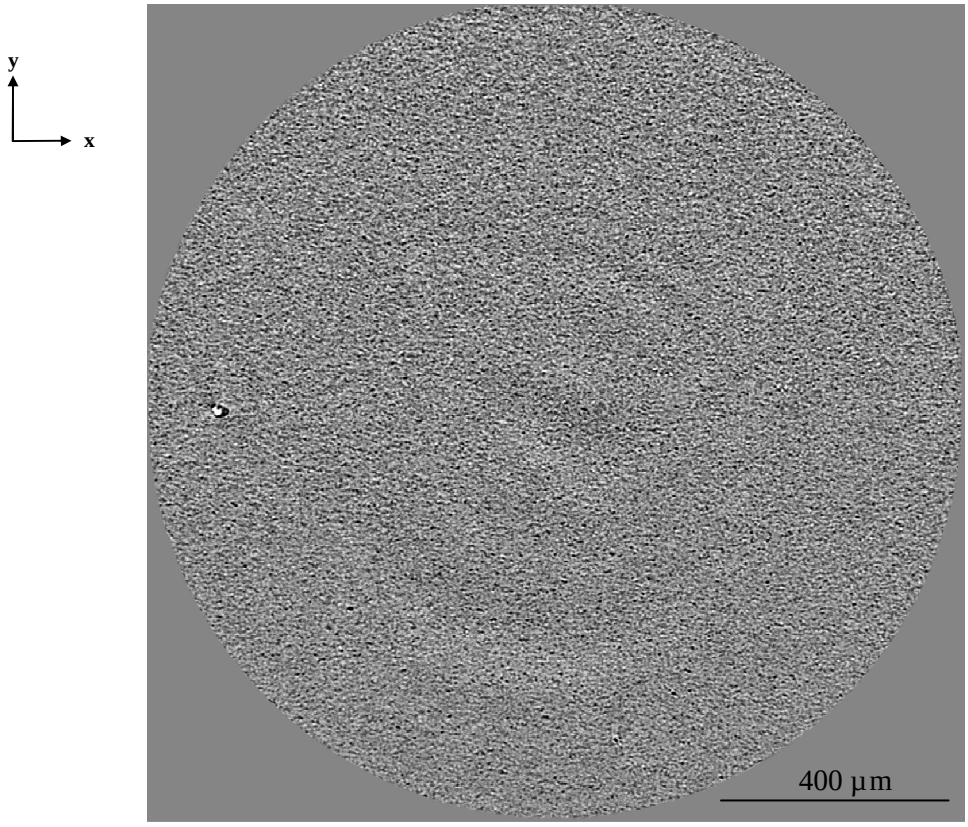



**Figure IV-16 : Tomographie haute résolution : coupe transversale de la striction obtenue en traction monotone sur une éprouvette NT1 de PE neuf (zone d de la Figure IV-15)**

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

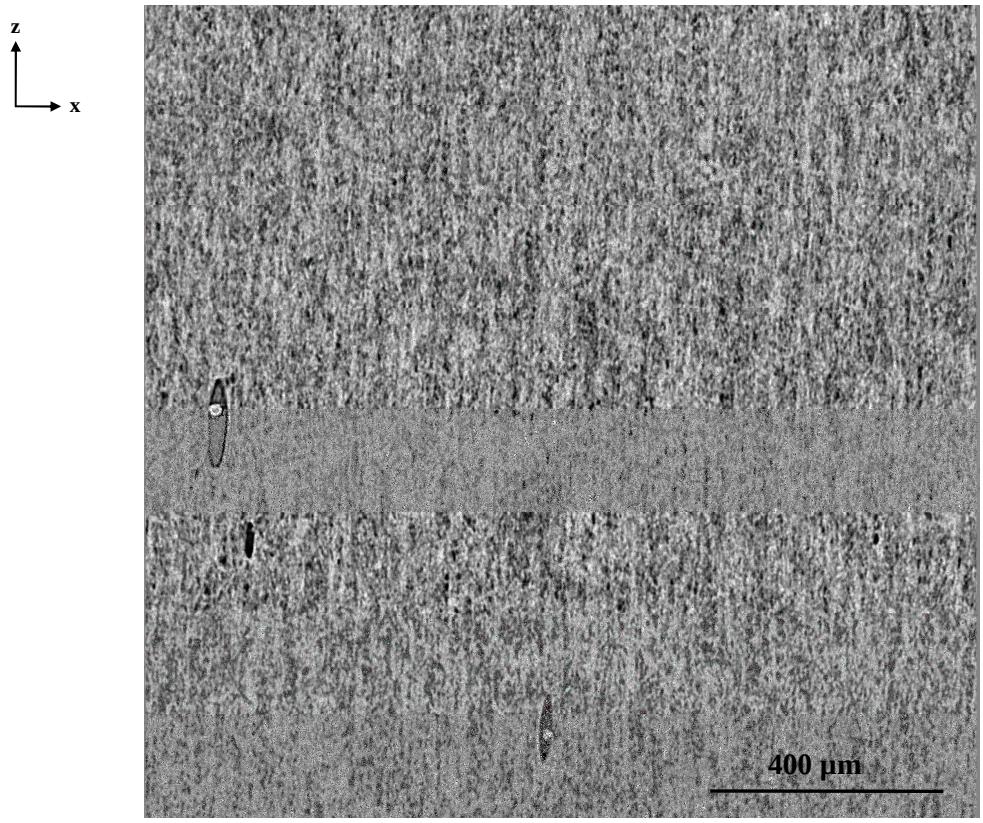



**Figure IV-17 : Tomographie haute résolution : coupe longitudinale de la striction obtenue en traction monotone sur une éprouvette NT1 de PE neuf (zone d de la Figure IV-15)**

D'autres caractéristiques, liées à la répartition spatiale et l'orientation des cavités, peuvent être mentionnées au vu de la Figure IV-15 :

- Le taux de porosité semble plus élevé au centre de l'éprouvette et au niveau de la section minimale (x = y = z = 0). Les dimensions des cavités sont en effet plus importantes (diamètre et hauteur). Ensuite, ce taux de porosité semble décroître lorsqu'on se rapproche du bord de l'éprouvette, mais aussi lorsqu'on s'éloigne de la section minimale (x et z augmentent). C'est donc au centre que l'apparition de la coalescence des cavités, et donc l'amorçage éventuel d'une fissure, est le plus probable.
- Les cavités s'alignent dans la direction de la sollicitation au centre de l'éprouvette autour de l'axe z. Dès lors qu'on s'éloigne de la section minimale ($z \neq 0$), elles s'orientent parallèlement à l'axe de chargement au centre de l'éprouvette (x = 0), et s'incurvent progressivement lorsqu'on se rapproche du fond de l'entaille. Cette incurvation suit le rayon de courbure local en surface.

Ces caractéristiques observées sur le PE neuf, avaient déjà été reportées par Laiarinandrasana *et al.* [LAI11b], à partir d'observations tomographiques sur des éprouvettes axisymétriques entaillées de PA6, de PVDF et de PA11, avec un rayon de fond d'entaille de 4 mm.
L'auteur constate que les dimensions des cavités dans ces polymères sont également maximales au centre de l'éprouvette dans la section minimale (r = 0 et z = 0) et qu'elles décroissent quand r et z augmentent. Cette distribution du taux de porosité est cohérente avec le taux de triaxialité des contraintes. Les résultats ont permis de conclure à une distribution



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

spatiale de la fraction volumique de vide en accord avec le champ de contrainte [BOI11]. Par ailleurs, l'auteur fait remarquer que l'orientation particulière des cavités en dehors de la section minimale, coïncide avec les trajectoires des contraintes principales évoquées par Bridgman [BRI52].

Il est probable que ce phénomène d'orientation soit également présent dans le PE vieilli mais faute de temps nous n'avons pas mené les observations détaillées correspondantes. Cependant, on a pu observer un amorçage de fissure en surface sur ce matériau. Cela laisse penser que le changement de localisation de l'endommagement maximal, du bord de l'éprouvette vers la surface (lorsque le rayon de fond d'entaille diminue), est plus que probable [LAI11b].

*Conclusion partielle :*

Dans cette partie, nous avons cherché à qualifier l'endommagement dans une zone strictionnée, pour les deux nuances de PE. L'endommagement considéré ici repose sur un taux de vide correspondant à la présence de cavités dans une zone endommagée. C'est ce qu'ont confirmé les observations tomographiques.

La seule différence entre les deux nuances de PE réside dans la présence d'une seconde population de cavités observées dans la nuance de PE neuf. Ces cavités sont beaucoup plus grosses, et semblent être issues de la décohésion de la matière avec des particules. L'origine de ces particules n'est toutefois pas identifiée.
Hormis cette différence, il existe beaucoup de similitudes entre ces deux nuances. On peut notamment citer la morphologie des cavités, qui consiste en des cavités allongées séparées par des parois. Ce motif est également appelé polar fans dans la littérature. De plus, le taux de porosités est le plus élevé au centre de l'éprouvette, et il décroît lorsqu'on s'éloigne de l'axe central et de la section minimale. Cela est conforme au champ de contrainte prédit par Bridgman et Beremin, c'est-à-dire maximal au centre. Nous avons également constaté que, en dehors de la section minimale, les cavités s'orientent selon de rayon de courbure de la striction. Cette orientation coïncide avec les trajectoires des contraintes principales. Enfin, les cavités apparaissent sous une forme sphérique dans l'épaulement de la striction, c'est-à-dire à l'endroit où la striction se forme, alors qu'elles sont très allongées dans la striction. Cela s'explique par un taux de triaxialité élevé dans l'épaulement, ce qui engendre une croissance sphérique des cavités, alors que ce taux de triaxialité est plus faible dans la striction. On tend alors vers un état de contrainte uniaxial, qui conduit à une ovalisation des cavités, et donc une extension dans la direction de sollicitation. Il est bon de préciser que toutes ces caractéristiques ont également été observées sur d'autres polymères semi-cristallins, tels que le PVDF, le PA11, le PP et le PA6.
Pour finir, on peut mentionner que la localisation de l'endommagement maximal (taux de porosité maximal) devrait coïncider avec l'endroit où la fissure s'amorce. Cette localisation dépend du taux de triaxialité comme établi au paragraphe II.2, c'est-à-dire au centre pour les faibles taux de triaxialité, et dans les fonds d'entaille pour les taux de triaxialité plus élevés.

Les mécanismes de croissance de cavités ont été détaillés et analysés à partir des rayons de fond d'entaille qui laissent apparaître une striction. Nous proposons maintenant de nous focaliser sur l'étape suivante qui est la coalescence des cavités. C'est cette coalescence qui conduit à la rupture de l'éprouvette. Pour cela, on cible les géométries susceptibles de faire



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

apparaître ce mécanisme : il s'agit d'éprouvettes fissurées dont le rayon en fond d'entaille est très faible.

## III.3. Mécanismes de rupture ductile / fragile

Maintenant que l'endommagement est bien défini dans la zone strictionnée pour les deux nuances de PE, nous allons chercher à comprendre ce qui se passe en pointe de fissure, où les phénomènes de craquelage (crazing) et de coalescence de cavités sont susceptibles de se produire. Après une revue de la littérature sur l'origine des craquelures (crazes) observées dans les polymères (amorphes et semi-cristallins), nous verrons comment cela se traduit dans le cas du PE neuf et du PE vieilli. Puis, un parallèle sera établi entre les observations tomographiques à l'échelle microscopique et le comportement macroscopique pour chaque nuance.

### III.3.1. Le phénomène de "crazing" dans les polymères

La rupture des polymères est gouvernée par deux mécanismes : le cisaillement (ou "shearing") et les craquelures (ou "crazing"). Lorsque la rupture d'un polymère n'engendre pas de variation de volume, on parle de cisaillement. En revanche, si la déformation est accompagnée d'un changement de volume, on parle alors de crazing [KAU87].

- Le cisaillement est un mécanisme de déformation plastique sous forme de bandes, directement lié à l'adoucissement du matériau. Une fois la déformation localisée, le matériau peut subir un rhéo-durcissement lié à une orientation des molécules de polymères. Cela conduit à davantage de bandes de cisaillement.
- Le "crazing", quant à lui, est lié à la formation de porosités en pointe de fissure dues à une forte contrainte hydrostatique.

Le "crazing" a tout d'abord été observé dans les polymères amorphes vitreux, et décrit par Kambour *et al.* en 1973 [KAM73]. Ce n'est que bien plus tard qu'il sera observé dans le cas des polymères semi-cristallins [PLU94, PLU01, THO07, DET08].

Une craquelure consiste en un volume de quelques microns constituée de vacuoles (dizaines de nanomètres) et de fibrilles qui se dressent parallèlement à la direction de la contrainte principale (perpendiculairement à la direction d'avancée de fissure) pour relier les deux surfaces libres créées (cf. Figure IV-18 a). Le rôle des fibrilles est de transmettre la charge. Lorsque l'écartement des lèvres de la craquelure augmente, la longueur des fibrilles augmente également, non pas par fluage, mais par extraction des chaînes des lamelles cristallines. Les fibrilles s'étirent alors jusqu'à une élongation maximale ou jusqu'à atteindre une contrainte dite "seuil" qui entraîne la rupture de la fibrille. Les microcavités coalescent, et c'est une véritable fissure qui se crée (cf. Figure IV-18 b). La structure même d'une craquelure fait que la densité est localement plus faible. Il y aura donc forcément une variation de volume à prendre en compte.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

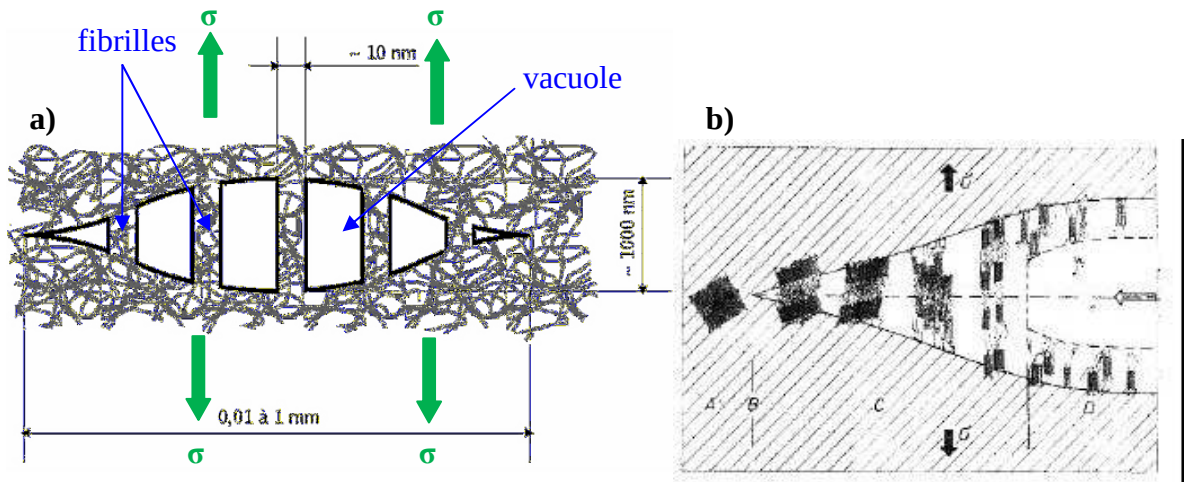



**Figure IV-18 : Représentation schématique d'une craquelure : a) sans fissure [HAU95], b) avec fissure : [KAU76].**

Dans le cas des polymères semi-cristallins, il a été souvent observé que les craquelures sont de plus grande dimension que dans les polymères amorphes (de l'ordre de 200 nm, contre 20 nm pour les polymères amorphes).

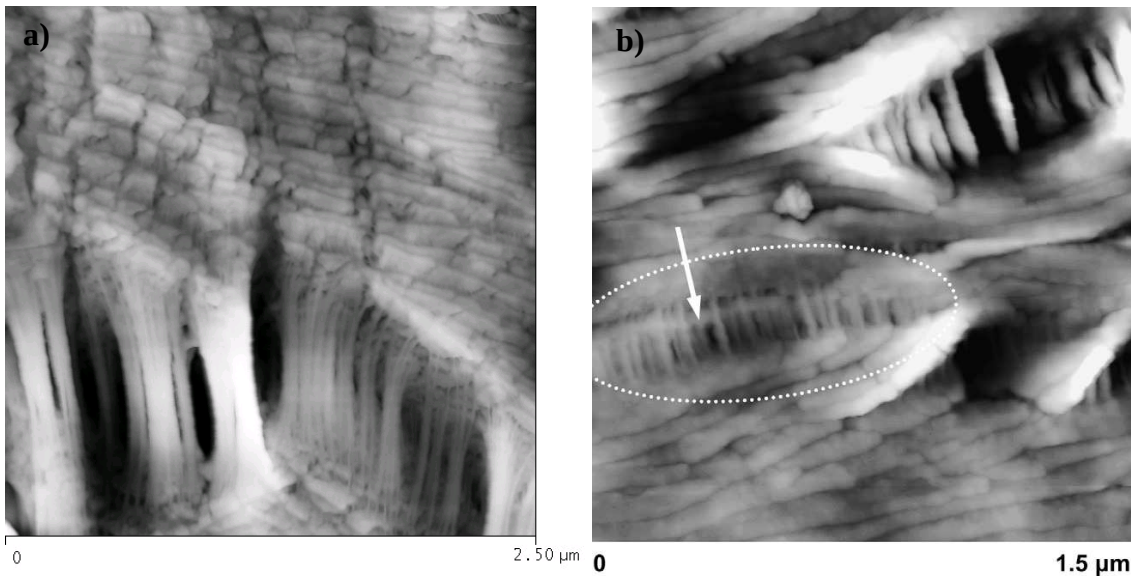



**Figure IV-19 : Images AFM d'une craquelure dans le polybutène PB : a) [DET08], b) [THO07]**

Les craquelures apparaissent de façon aléatoire et hétérogène. Il semblerait que les craquelures se forment à partir de défauts tels que des impuretés, des porosités initiales ou des défauts en surface. Les travaux de Argon *et al.* en 1977 [ARG77] montrent que la rugosité surfacique du polymère affecte fortement la cinétique de nucléation des crazes. Il existe plusieurs théories décrivant l'amorçage des craquelures [KAM64, DON82, KRA83, KRA84, KRA90, ARG90], mais aucune ne fait l'unanimité à cause des difficultés à observer les premières étapes du craquelage. Remarquons que l'ensemble des auteurs cités ici s'accordent sur le fait qu'une triaxialité des contraintes doit obligatoirement être présente pour faire apparaître le craquelage.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

En revanche, la transformation de la craquelure en fissure n'est pas évidente à observer. Nous proposerons le scénario suivant.
Dans un premier temps, les cavités croissent de façon sphérique sous l'influence de la triaxialité initiale des contraintes, due à la présence d'une entaille ou d'une striction localisée. Cette croissance sphérique n'a lieu que dans le cas d'une équitriaxialité parfaite des contraintes. Si cette condition n'est pas satisfaite (cas de quasi triaxialité), alors les cavités croissent de manière cylindrique. Le sens de la sollicitation coïncide alors avec celui de la plus grande contrainte principale. Mais dans tous les cas, on constate une croissance radiale des cavités dans la section minimale de l'éprouvette. Cette extension radiale dépend directement de la valeur du taux de triaxialité : plus celui-ci sera élevé, plus l'extension radiale sera importante. Dans le cas extrême, si l'extension radiale atteint le diamètre total de la section minimale, alors la rupture est instantanée. Si l'on raisonne maintenant avec des crazes éparses dans la section minimale, on peut légitimement penser qu'il existe une extension radiale critique :

- Au-dessus de laquelle, on aura une coalescence radiale immédiate des cavités, et donc une rupture rapide de l'éprouvette,
- En-dessous de laquelle, les cavités ne coalescent pas, ce qui pourra mener ensuite à une élongation axiale des cavités, dans la direction de la sollicitation, induisant ainsi une anisotropie axiale. Dans ce cas, les craquelures qui se trouvent dans un plan axial proche, peuvent former des "polar fans". Si l'on continue à appliquer une force dans cette direction, l'extension radiale est stoppée. On pourra observer de temps en temps une coalescence en colonne à la suite de la rupture des parois transversales.

Les paragraphes suivants vont permettre d'apporter des éléments en faveur de ce scénario. En effet, nous allons chercher à caractériser ce que l'on a appelé craquelage diffus et craquelage localisé. Le premier est associé à une extension radiale des cavités plutôt faible, alors que le deuxième conduit à une extension radiale importante, et donc une extension de striction limitée.

### III.3.2. Multicraquelage diffus : cas du PE neuf

Etant donné que le phénomène de crazing est favorisé par les fortes contraintes hydrostatiques, et que le taux de triaxialité est directement relié au rayon de fond d'entaille, nous avons choisi de réaliser des essais interrompus sur une éprouvette SENT (Single Edge Notched Tensile) comportant une fissure sur un côté de la longueur utile. Le rapport a/W de cette fissure est de l'ordre de 0,4. L'éprouvette a été sollicitée en traction monotone à 5 mm/min, et l'essai a été interrompu juste après le pic de contrainte (cf. Figure IV-20). Etant donné que nous ne connaissons pas précisément la profondeur de la fissure, nous raisonnerons en terme de contrainte nominale, qui se réfère à la section initiale de l'éprouvette ($\sigma_{nom} = F / S_0$). De même, la déformation indiquée sur la Figure IV-20, représente une déformation nominale qui ne tient pas compte de la présence de la fissure. Elle est issue de l'extension globale de l'éprouvette entre les mors. Cette éprouvette a ensuite été observée en tomographie à l'ESRF.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

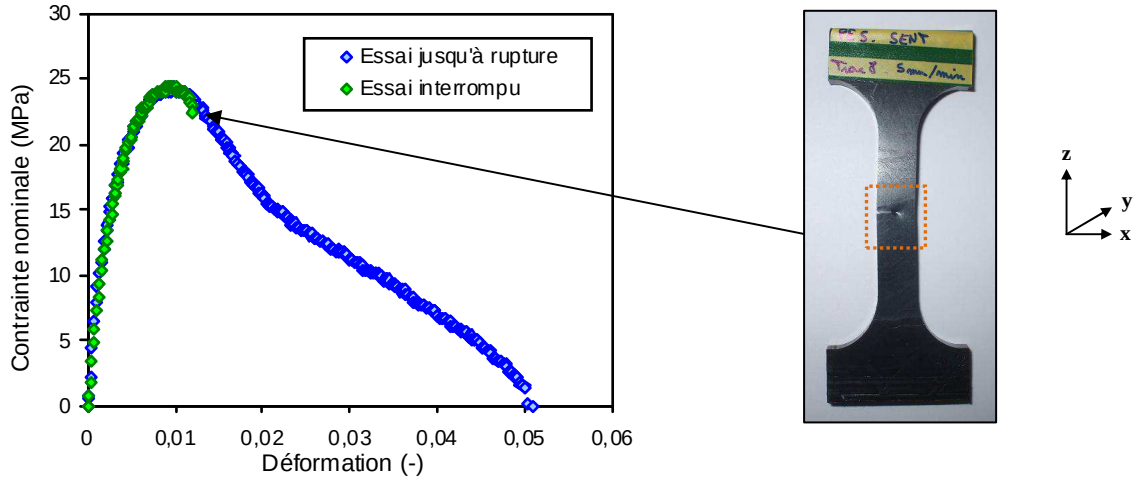



**Figure IV-20 : Essai de traction monotone interrompu sur une éprouvette SENT de PE neuf**

Les observations ont été menées en amont de la fissure (cf. Figure IV-21) et en pointe de fissure (cf. Figure IV-22).

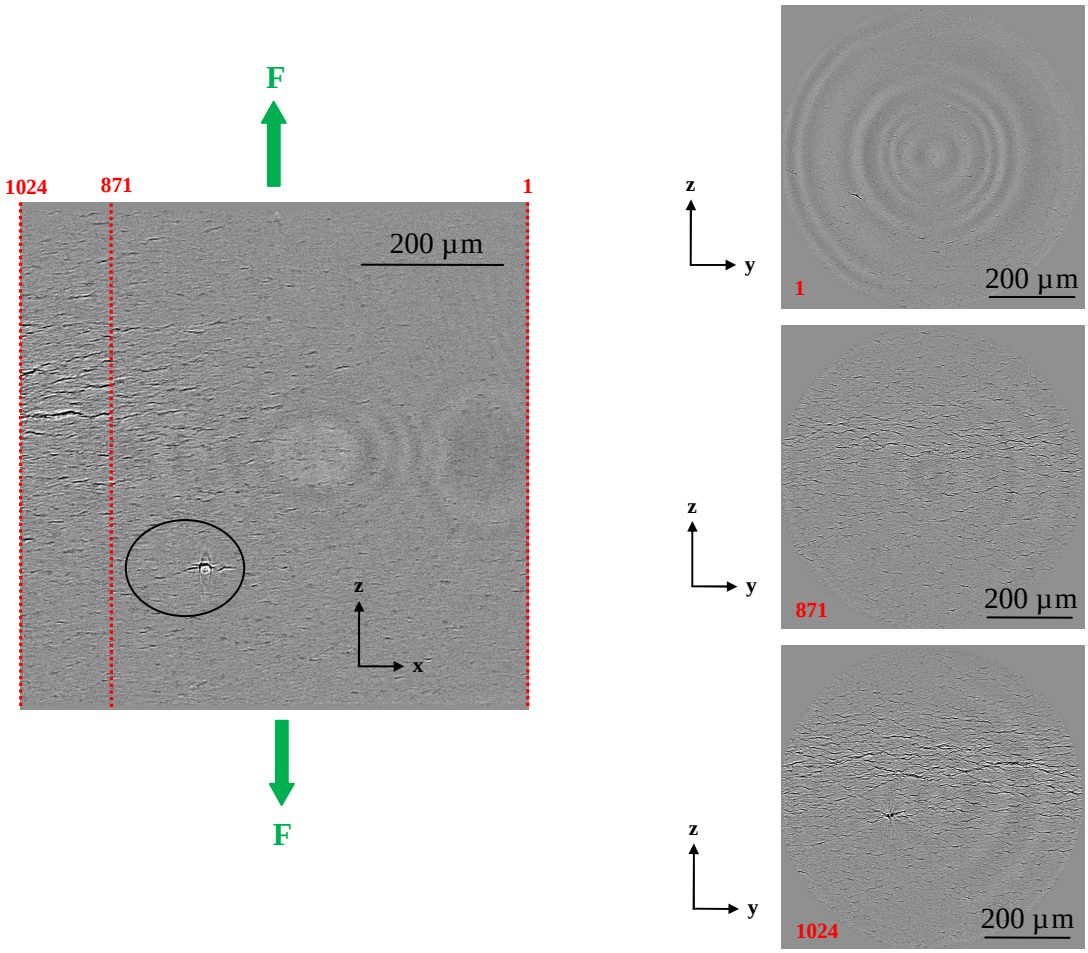



**Figure IV-21 : Observations tomographiques en amont de la fissure**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

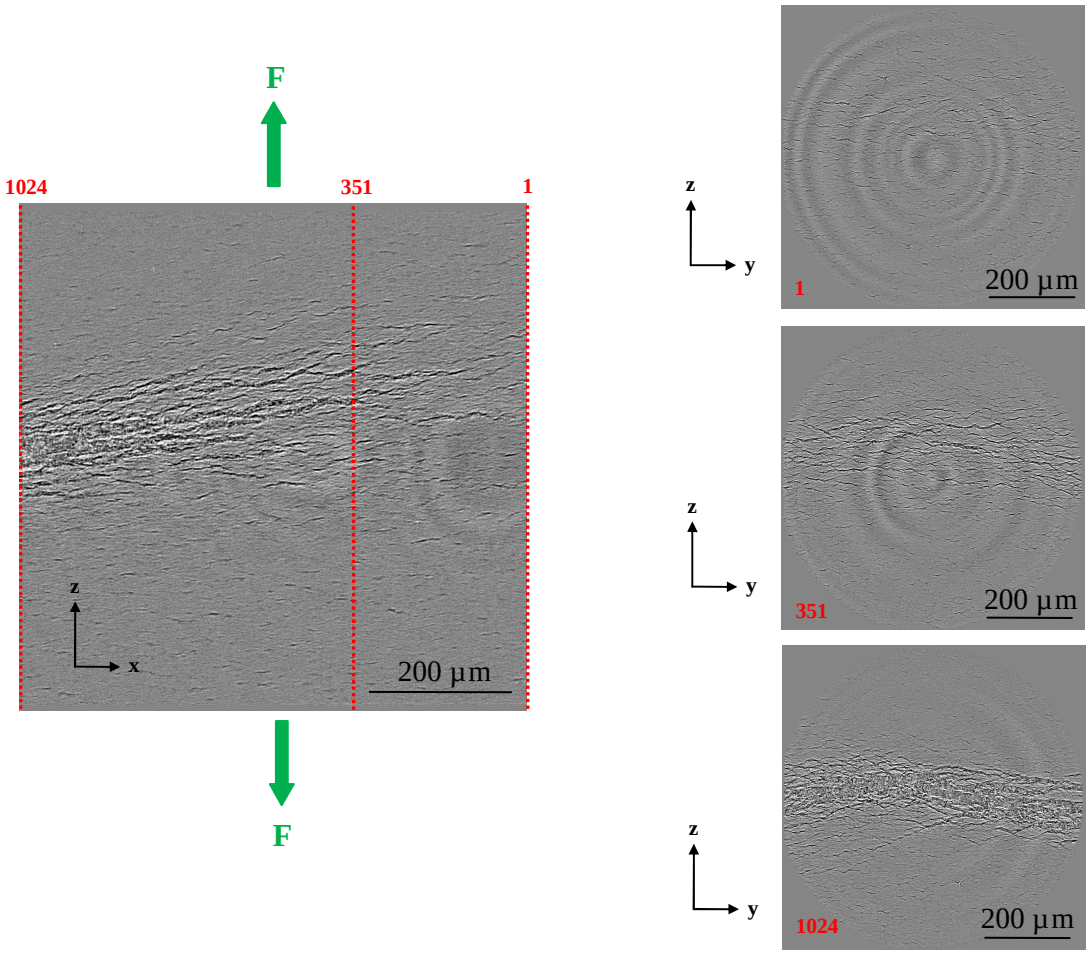



**Figure IV-22 : Observations tomographiques en pointe de fissure**

Les stries observées sur les Figure IV-21 et Figure IV-22 sont en réalité des craquelures (crazes), dont l'origine a été rappelée au paragraphe III.3.1. Cependant, étant donné qu'aucun chargement n'est appliqué sur l'échantillon au moment de la réalisation des scans tomographiques, les crazes se sont "refermés". Il est par conséquent difficile de distinguer les fibrilles et les petites cavités constituant les craquelures. On soupçonne fortement que si l'échantillon était étiré au moment de l'observation, on verrait des motifs similaires à ceux observés par Detrez et Thomas en AFM (cf. Figure IV-19), mais en 3D grâce à la technique de tomographie.

En amont de la fissure, on constate un amas de crazes sur quelques centaines de microns (cf. Figure IV-22, coupe n°351). On parle alors de "multicrazing diffus". La matière est encore relativement importante pour supporter la charge. Les fibrilles ne se cassent pas, laissant ainsi la capacité au matériau de subir de larges déformations. Le multicrazing diffus pourra donc mener à une extension supplémentaire de la déformation (striction), laissant des fibrilles plus allongées sur le faciès de rupture.

Sur la Figure IV-21, on remarque qu'un craze s'amorce à partir d'une particule présente dans le PE neuf (craze entouré d'un cercle noir sur la Figure IV-21). Ces particules, présentes uniquement dans la nuance de PE neuf, constituent donc une source supplémentaire d'endommagement.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### III.3.3. Craquelage localisé : cas du PE "vieilli"

Nous avons ensuite cherché à identifier quelles différences pouvaient exister entre le PE neuf et le PE "vieilli" en matière de phénomène de craquelage. Pour cela, deux éprouvettes SENT de PE "vieilli" ont été sollicitées en traction monotone à 1 mm/min et observées en tomographie à l'ESRF. Les courbes contrainte – déformation sont présentées à la Figure IV-23. De même que pour le PE neuf, nous parlerons ici de contrainte nominale et de déformation nominale. La première (éprouvette A) correspond à un essai interrompu bien après le pic de contrainte (cf. Figure IV-23) dès qu'une zone blanchie est apparue. La deuxième quant à elle (éprouvette B) a été obtenue en interrompant l'essai juste après le pic de contrainte. Une légère zone blanchie était présente en pointe de fissure, sur une partie du ligament restant seulement (cf. Figure IV-23).

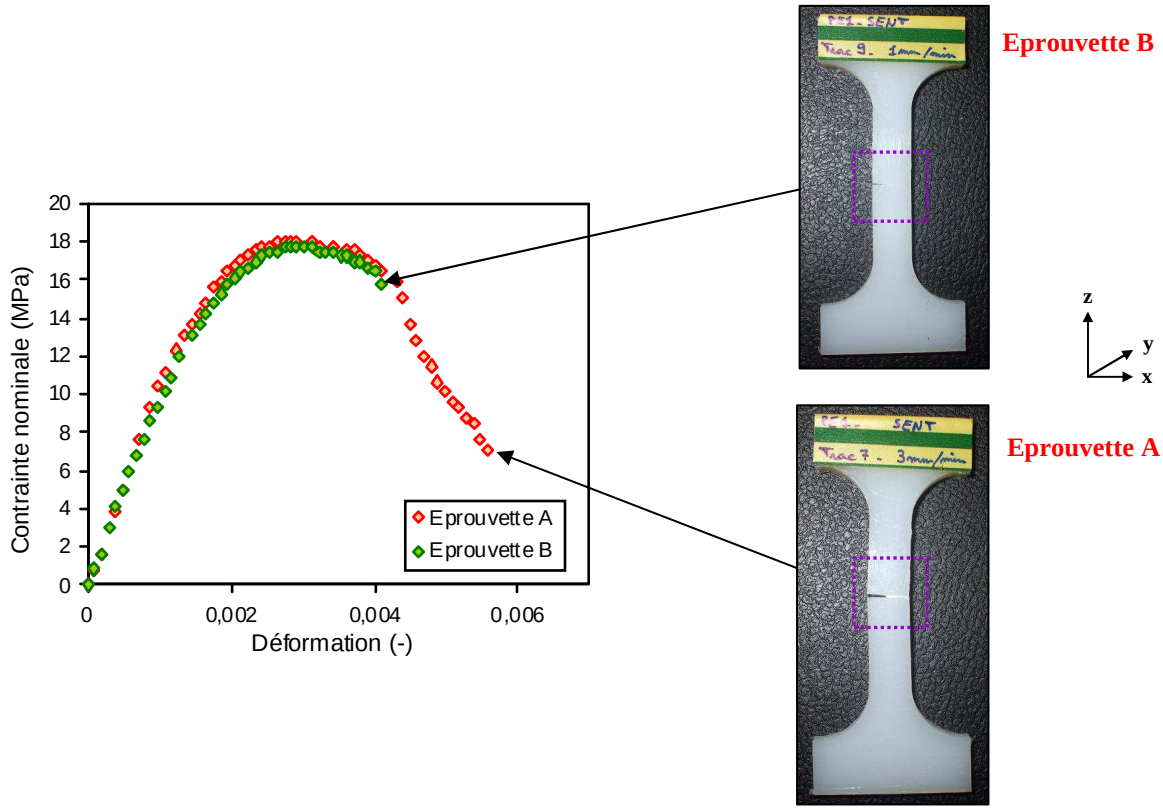



**Figure IV-23 : Essai de traction monotone interrompu sur deux éprouvettes SENT de PE "vieilli"**

Les observations ont été menées dans un premier temps sur l'éprouvette A où une zone blanchie était présente sur tout le ligament. Les résultats montrent que ce blanchiment correspond en réalité à une zone déjà fissurée de l'éprouvette (cf. Figure IV-24).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

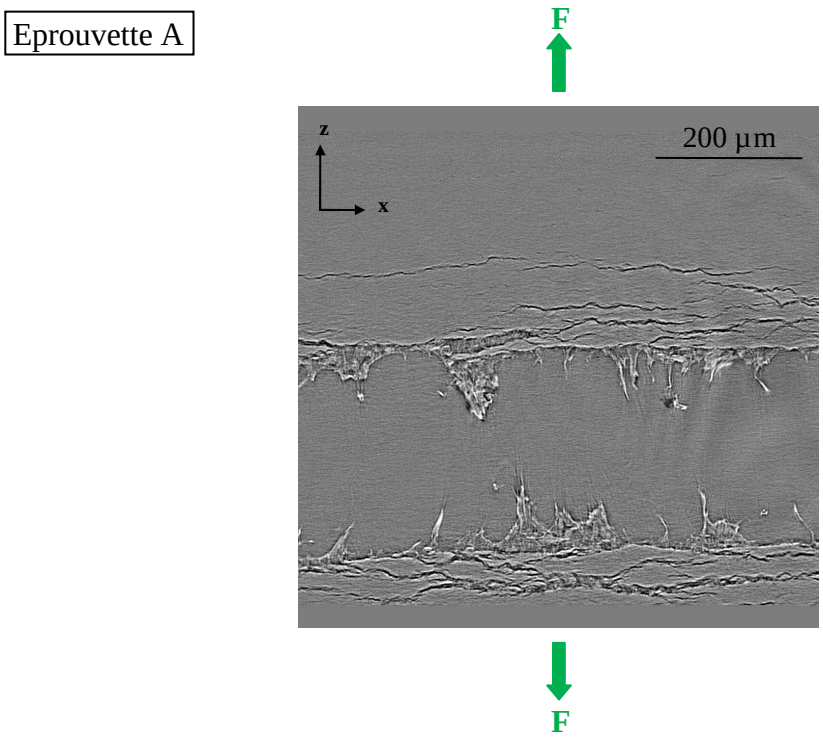



**Figure IV-24 : Observation tomographique de la zone blanchie d'une éprouvette SENT de PE "vieilli", essai interrompu bien après le pic de contrainte**

L'effet de contrainte plane / déformation plane est un phénomène clairement visible ici à l'œil nu. La fissure s'amorce à partir du fond de l'entaille, mais à mi-épaisseur de l'éprouvette dans un premier temps, zone où les conditions correspondent à un état de déformation plane (triaxialité des contraintes plus élevée). En surface en revanche, où l'hypothèse de contrainte plane est valable, un ligament de fibrilles est toujours présent. Ceci a également été observé sur une éprouvette entaillée NT05, sollicitée en traction monotone (cf. Figure IV-25). Nous nous somme basés sur le blanchiment de l'éprouvette pour interrompre l'essai, pensant que cette zone blanchie correspondait à une zone très endommagée. En réalité, et les observations le confirment, cette zone blanchie indique que la fissure s'est déjà propagée (cf. Figure IV-25).

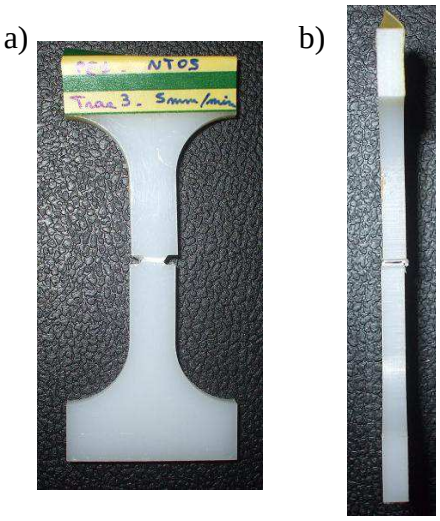



**Figure IV-25 : a) Vue de face et b) vue de côté d'une éprouvette NT05 sollicitée en traction monotone jusqu'à l'apparition d'une zone blanchie**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

La rupture de l'éprouvette semble avoir eu lieu par rupture d'un craze de taille supérieure aux autres, appelé par la suite super craze. En effet, de grosses fibrilles coupées sont présentes sur les deux bords de ce craze.
On constate également que quelques crazes de petites tailles sont présents de part et d'autre du super craze qui a conduit à la rupture. Ces quelques crazes de petites tailles sont localisés dans une région de 50 à 100 µm aux alentours du super craze. On conclut donc, pour cette nuance de PE, à une forte localisation du phénomène de crazing dans le ligament restant de l'éprouvette. On parle alors de "crazing localisé".

Pour confirmer ceci, la Figure IV-26 correspond à l'observation de la pointe au niveau de la zone blanchie présente partiellement sur l'éprouvette B. La coupe longitudinale n°1024 confirme que le blanchiment correspond à une zone rompue de l'éprouvette. Les coupes transversales 569 et 639 laissent entrevoir l'amorçage de la fissure. Les crazes se concentrent sur quelques dizaines de microns uniquement. Ils sont moins nombreux, mais très localisés et leur taille moyenne (longueur, largeur) est manifestement plus grande que dans le PE neuf. La fissure est très aigüe et laisse supposer une concentration de contrainte très élevée à sa pointe. Dès que le nombre de crazes devient trop important, les quelques fibrilles restantes ne peuvent plus supporter la charge, elles se rompent, entraînant ainsi une propagation rapide de la fissure.

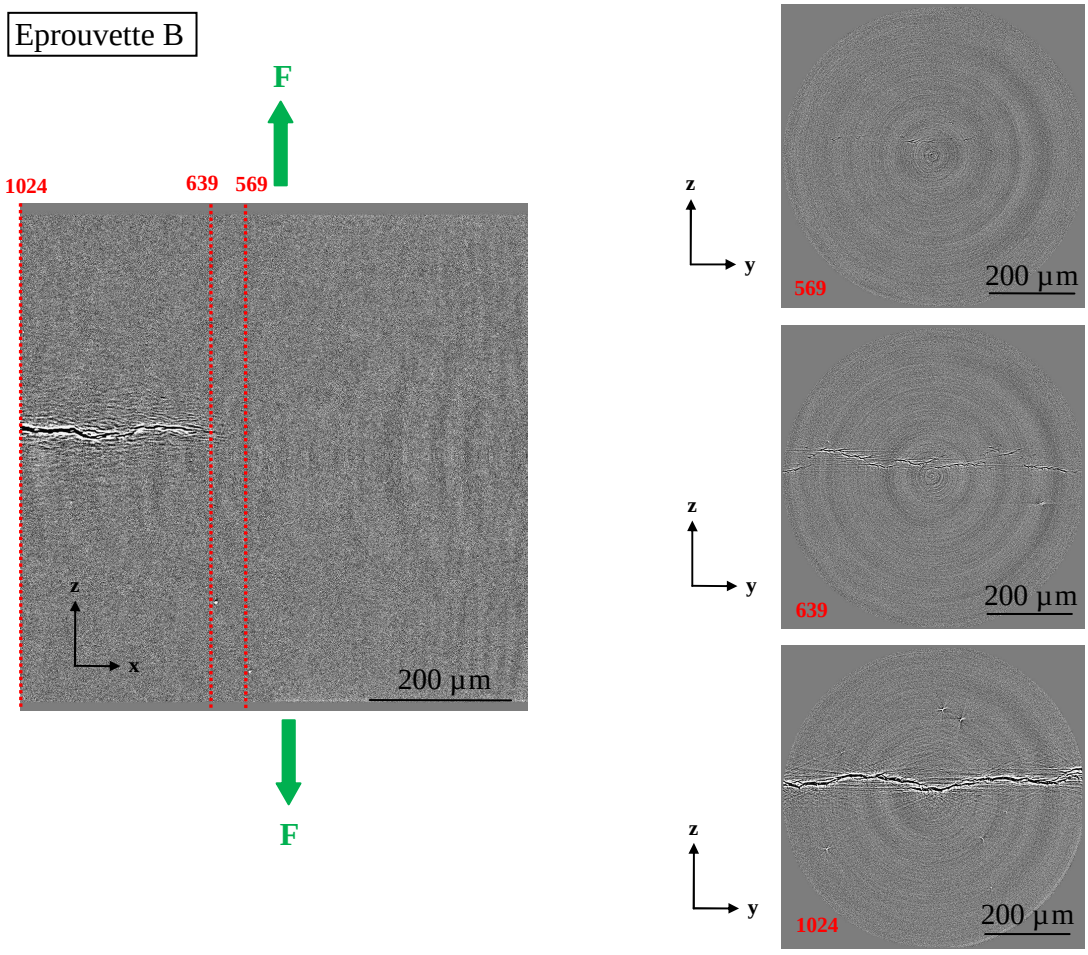



**Figure IV-26 : Observation tomographique en pointe de fissure d'une éprouvette SENT de PE "vieilli", essai interrompu juste après le pic de contrainte**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

La Figure IV-27 est un aperçu en 3D de la pointe de fissure observée précédemment sur l'éprouvette B. Le volume a été traité avec le logiciel de traitement d'image Avizo® pour obtenir une représentation volumique du taux de vide présent dans l'éprouvette. Ce vide a été sélectionné à partir d'un certain niveau de gris. La forme de couleur jaunâtre représente donc l'avancée de la fissure. Les parties noires éparpillées représentent des fibrilles, ce qui démontrent la structure plutôt de craquelure en avant de la "fissure". Toutes ces observations confirment la séquence évoquée en fin du paragraphe III.3.1.

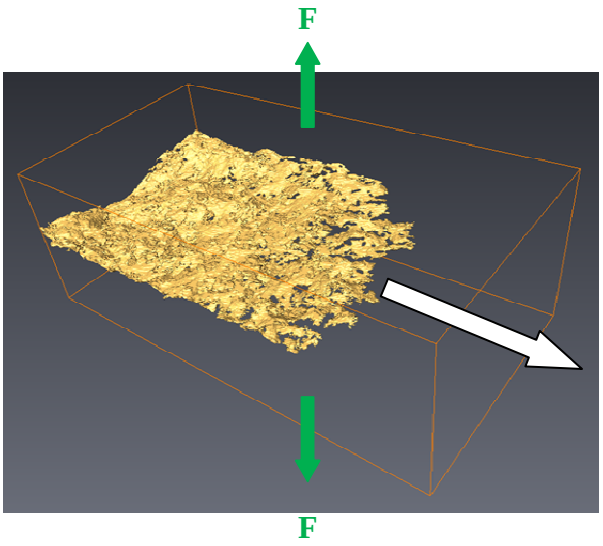



**Figure IV-27 : Visualisation en 3D du taux de vide présent dans une éprouvette SENT de PE "vieilli"**

### III.3.4. Relation ductile / fragile à l'échelle macro et microscopique

Pour les deux nuances de PE, nous avons vu la présence de crazes en pointe de fissure. Pour le PE "neuf", ces crazes sont nombreux et plutôt diffus sur quelques centaines de microns, on parle alors de "multicrazing diffus". En revanche, pour le PE "vieilli", ces crazes sont moins nombreux et très localisés sur quelques dizaines de microns. On parle alors de crazing localisé.

Dans la zone où l'endommagement est maximal, la présence de crazes localisés conduira à une coalescence radiale des cavités, qui amorcera une fissure dont le faciès sera forcément de type ductile. C'est cet amorçage de fissure macroscopique qui engendre une courbe de fluage de type fragile à l'échelle globale (cas d'une simple inflexion), quelle que soit sa localisation (à cœur ou en surface). Ainsi dans le cas du PE "vieilli", l'observation des mécanismes d'endommagement à l'échelle locale permet de distinguer la localisation de l'amorçage de fissure selon le taux de triaxialité initial, alors qu'à l'échelle globale, aucune différence n'est décelable. Quant à la propagation de la fissure amorcée, dans les géométries testées ici, elle continue à être ductile car le ligament restant peut encore s'étendre. Au final, la surface de rupture présente des fibrilles plus allongées en stade final que sur le faciès d'amorçage. La rupture fragile à l'échelle macroscopique sur le PE "vieilli", donne donc des faciès de rupture ductile avec des fibrilles courtes à la phase d'amorçage et plus allongées au stade ultime.

Nous nous intéressons maintenant à la rupture qualifiée de ductile à l'échelle macroscopique décrite au Chapitre III et due à l'apparition puis à l'extension d'une striction dans la section



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

minimale. Rappelons que ce comportement n'a été observé que sur le PE neuf, pour des rayons de fond d'entaille supérieurs à 2 mm. La microstructure du PE neuf dans la striction a été observée et détaillée au paragraphe III.2.2. De nombreuses cavités sont présentes. Ces cavités sont allongées dans la direction de sollicitation, et s'orientent parallèlement au rayon de courbure au niveau de l'épaulement de la striction. Leur structure est particulière puisqu'il semblerait que ces grandes cavités ovalisées soient en réalité constituées de petites cavités plutôt cylindriques, séparées par des parois dans le plan transversal.

Seul le multicrazing diffus est susceptible de conduire à la rupture ductile à double inflexion décrite au Chapitre III, à l'échelle macroscopique. En effet, les fibrilles sont encore suffisamment nombreuses pour supporter la charge. Autrement dit, localement, l'extension radiale des porosités, atteinte à ce stade, n'est pas encore "critique" pour conduire à une coalescence radiale, rompant les fibrilles, et donc par effet d'avalanche, à la rupture finale de l'éprouvette. Dans ce cas, le matériau continue à supporter la charge et à se déformer. Les cavités s'alignent alors dans la direction axiale (direction de la sollicitation), conduisant ainsi à la structure particulière des cavités sous forme de "colonne", séparée par des parois transversales. Dans la striction, on se trouve donc localement dans le cas d'une éprouvette lisse, où la sollicitation n'est plus multiaxiale mais uniaxiale. Il y a une perte de triaxialité pour des grandes déformations. Un défaut devenu nocif, comme par exemple les grosses cavités initiées sur des inclusions, dans la zone strictionnée peut donc être à l'origine de la rupture finale. Le faciès de rupture se réduit ainsi à une pointe que les fibrilles allongées cachent.

Ces observations (cavités allongées, faciès de rupture « illisible ») ont été également faites à l'échelle locale sur les éprouvettes de rayon en fond d'entaille supérieur à 2 mm pour le PE "vieilli", même si à l'échelle globale, les courbes sont de type fragile, à une seule inflexion. Ce cas intermédiaire s'explique par le fait que le multicrazing est moins diffus : la hauteur est plus faible que dans le cas des forts rayons de fond d'entaille, de telle manière que l'extension de la striction est plus faible et non détectée à l'échelle macroscopique par une deuxième inflexion de la courbe de fluage.

En revanche, le crazing localisé, de par sa forte localisation, ne peut que produire une rupture qualifiée de fragile à l'échelle macroscopique (cf. Chapitre III). Ce type de rupture ne présente pas de double inflexion sur la courbe de fluage (pas de plateau de contrainte en traction monotone). Dans ce cas, il y a formation d'une fissure "prématurée" par coalescence radiale des cavités à l'endroit où l'endommagement est maximal. La forte localisation des crazes conduit à un taux de porosité très élevé localement, qui fait que les fibrilles restantes ne peuvent plus supporter la charge à elles seules. La section "portante" étant plus faible, la fissure amorcée ne peut que se propager, pour finir par couper l'éprouvette en deux. On a alors une propagation rapide de la fissure dans la section minimale de l'entaille. Il y a peu de formation de striction, ou plutôt, la rupture survient pratiquement au moment où la striction commence à se former. Cela explique pourquoi le faciès de rupture présente également des fibrilles, moins allongées certes, alors que la rupture aura été qualifiée de fragile macroscopiquement.

Précisons pour finir, que l'approche globale peut être trompeuse pour l'expérimentateur. En effet, le critère utilisé à l'échelle macroscopique indique un comportement qui ne coïncide pas toujours avec celui défini à l'échelle locale, ou alors qui ne donne pas le même niveau de précision. Prenons l'exemple du PE neuf. Le critère global, définit au Chapitre III, indique un comportement de type "fragile" pour des rayons de fond d'entaille inférieurs ou égaux à 1



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

mm, et de type "ductile" pour des rayons plus élevés. En revanche, à l'échelle locale, l'analyse des mécanismes d'endommagement et des surfaces de rupture indique clairement que la rupture a lieu de manière ductile quelque soit le rayon de fond d'entaille. Dans le cas du PE "vieilli", le critère global indique un comportement "fragile" du PE quelque soit le rayon, ce qui correspond à l'échelle locale à un craquelage très localisé. Cependant, il ne permet pas de distinguer le lieu d'amorçage de la fissure, à cœur ou au centre selon le taux de triaxialité de l'éprouvette.

## IV. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était d'établir les mécanismes d'endommagement et de rupture des deux nuances de PE. Pour cela, différentes techniques ont été mises en œuvre. La première consiste à observer les surfaces de rupture au Microscope Electronique à Balayage (MEB). La seconde repose sur la réalisation et l'observation au MEB de coupes longitudinales sur des éprouvettes issues d'essais interrompus. Les difficultés expérimentales liées à la mise en œuvre de cette dernière méthode nous ont conduits à nous tourner vers la technique de tomographie à rayons X pour analyser et caractériser l'endommagement dans une zone endommagée. En effet, cette technique ne demande aucune préparation particulière de l'échantillon et renseigne sur l'endommagement en volume dans l'éprouvette.

L'observation des surfaces de rupture est un moyen simple et rapide pour expertiser la façon dont s'est produite la rupture. Dans le cas du PE neuf, on observe une striction plus ou moins étendue selon le rayon de fond d'entaille considérée juste avant la rupture. Celle-ci s'amorce à partir d'un défaut nocif dans la zone strictionnée (défaut de surface, inclusion, etc…), conduisant ainsi à des surfaces de rupture se réduisant à la pointe des fibrilles coupées en dernier. Le faciès est donc masqué par la longueur des fibrilles. Cette surface de rupture en pointe est valable quel que soit le rayon de fond d'entaille considéré, alors que le critère global indique une différence de comportement entre les faibles et forts rayons de fond d'entaille.
Dans le cas du PE "vieilli", la cinétique d'endommagement s'observe bien dans la section minimale de l'éprouvette. Les fibrilles les plus courtes sont cassées en premier par coalescence de cavités. La localisation de cet amorçage de fissure dépend du taux de triaxialité : sur les bords de l'éprouvette quand celui-ci est élevé, et au centre lorsqu'il est faible. La propagation de la fissure amorcée, quant à elle, s'effectue toujours de manière ductile pour étendre et rompre le dernier ligament de fibrilles (au centre ou sur la périphérie).

Les observations d'éprouvettes endommagées par tomographie par rayons X a permis d'obtenir des indications tridimensionnelles sur :

- les mécanismes d'endommagement en observant la zone strictionnée d'une éprouvette,
- et les mécanismes de rupture en analysant le phénomène de crazing en pointe de fissure.

L'endommagement considéré ici repose sur un taux de vide correspondant à la présence de cavités dans une zone endommagée. C'est ce qu'ont confirmé les observations tomographiques.

Les mécanismes de croissance de cavités ont été détaillés et analysés à partir des rayons de fond d'entaille qui laissent apparaître une striction.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

La seule différence entre les deux nuances de PE réside dans la seconde population de cavités observées uniquement dans la nuance de PE neuf. Ces cavités sont beaucoup plus grosses, et semblent être issues de la décohésion de la matière avec des particules dont l'origine n'est toutefois pas identifiée.
Hormis cette différence, il existe beaucoup de similitudes entre ces deux nuances. On peut notamment citer la morphologie des cavités (cavités allongées, séparées par des parois, appelées aussi "polar fans"), l'endommagement maximal au centre de l'éprouvette, et l'orientation de ces cavités selon de rayon de courbure de la striction. Enfin, les cavités apparaissent de forme sphérique dans l'épaulement de la striction, c'est-à-dire à l'endroit où la striction se forme, alors qu'elles sont très allongées dans la striction. Cela s'explique par un taux de triaxialité élevé dans l'épaulement, ce qui engendre une croissance sphérique des cavités, alors que ce taux de triaxialité est plus faible dans la striction. On tend alors vers un état de contrainte uniaxial, qui conduit à une ovalisation des cavités, et donc une extension dans la direction de sollicitation.

La coalescence des cavités est l'étape qui conduit à la rupture de l'éprouvette. Elle a été observée et analysée à partir de géométries susceptibles de faire apparaître ce mécanisme : il s'agit d'éprouvettes fissurées dont le rayon en fond d'entaille très faible. Pour les deux nuances de PE, nous avons vu la présence de crazes en pointe de fissure.
Pour le PE "neuf", ces crazes sont nombreux et plutôt diffus sur quelques centaines de microns, on parle alors de "multicrazing diffus". Dans ce cas, leur extension radiale est limitée, ne permettant pas la coalescence des cavités. Le matériau peut continuer à s'allonger dans la direction de la sollicitation, c'est l'apparition d'une striction.
En revanche, pour le PE "vieilli", ces crazes sont moins nombreux et très localisés sur quelques dizaines de microns. On parle alors de crazing localisé. Dans ce cas, l'extension radiale des cavités est possible et atteint une valeur critique qui mène à la rupture immédiate de l'éprouvette.

Une comparaison entre le critère global et le critère local (phénomène de crazing diffus ou localisé) permet d'expliquer l'allure des deux types de courbe de fluage obtenus :

- Seul le multicrazing diffus est susceptible de conduire à une courbe de fluage à double inflexion, qualifiée de ductile au Chapitre III.
- Et inversement, le phénomène de crazing localisé ne peut que conduire à une courbe de fluage à simple inflexion, qualifiée de fragile au Chapitre III.

Globalement, à travers les chapitres III et IV, nous avons montré que la nuance de PE "vieilli" présente un comportement beaucoup plus fragile que la nuance de PE neuf. Rappelons que le PE "vieilli" a été utilisé pour modéliser la couche oxydée d'un branchement en PEHD, au contact de désinfectants présents en eau potable (chlore et dioxyde de chlore). La différence de comportement entre ces deux couches, et les variations de volume induites par l'oxydation, sont donc susceptibles de faire apparaître une multifissuration du branchement au niveau de la surface interne en contact avec les désinfectants.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# Chapitre V - Modélisation de la rupture

*Ce dernier chapitre fait le lien entre les précédents. Nous proposons ici un scénario traduisant les différentes étapes qui conduisent à la rupture d'un branchement en polyéthylène soumis à une pression interne et en contact avec des agents désinfectant. Le modèle cinétique d'oxydation, établi au Chapitre II à partir d'échantillons représentatifs, est mis en œuvre ici pour prédire le temps nécessaire à l'oxydation d'une couche de PE suffisamment épaisse pour amorcer des fissures nocives au branchement. Ces fissures vont ensuite se propager jusqu'à traverser toute l'épaisseur du branchement. C'est cette étape de propagation que nous allons modéliser dans ce chapitre, dans le but de prédire la durée de vie résiduelle d'un branchement initialement fissuré. Les modèles analytique et numérique proposés sont judicieusement choisis, en accord avec les critères global et local définis aux Chapitres III et IV.*

Sommaire :

**I. INTRODUCTION : SCENARIO DE LA RUPTURE ..... 209**

**II. ETAPE D'AMORÇAGE ..... 213**

II.1. Démarche ..... 213

II.2. Notions sur la nocivité des fissures ..... 213

II.3. Application ..... 215

**III. ETAPE DE PROPAGATION ..... 216**

III.1. Approche globale ..... 216

*III.1.1. Les différents paramètres de chargement de la mécanique de la rupture ..... 217*

*III.1.2. Etablissement de la courbe maîtresse : calcul de $C^*_{expérimental}$ ..... 220*

*III.1.3. Application de la courbe maîtresse à la prédiction d'un tube sous pression : calcul de $C^*_{simplifié}$ ..... 223*

*III.1.4. Discussions ..... 232*

III.2. Approche locale ..... 233

*III.2.1. Modélisation numérique de la loi de comportement ..... 234*

*III.2.2. Localisation de l'endommagement ..... 241*

III.3. Détermination de $C^*$ par éléments finis ..... 243



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

**IV. CONCLUSION..... 246**

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# I. INTRODUCTION : SCENARIO DE LA RUPTURE

Ce chapitre s'efforce de faire le lien entre les précédents, pour aboutir à la prédiction de la durée de vie d'un branchement en polyéthylène en contact avec des désinfectants et soumis à une pression interne.

Le chapitre II était consacré à la compréhension du phénomène d'oxydation du polyéthylène lorsqu'il est au contact de chlore et de dioxyde de chlore. L'analyse, selon différentes techniques, d'échantillons représentatifs d'un branchement en PEHD et vieillis de façon accélérée, ont permis de conclure à une oxydation par coupures de chaînes. Une des conséquences est la chute de la masse molaire du PE. Le mécanisme de thermooxydation issu de la littérature a été complété afin de prendre en compte la présence d'antioxydants et les réactions d'amorçage liées à la présence de désinfectants. Ce mécanisme a été modélisé sous Matlab®. Les constantes de vitesse associées aux réactions nouvellement introduites ont pu être déterminées, et optimisées par méthode inverse, en utilisant les résultats des analyses physico-chimiques des échantillons vieillis.

Les chapitres III et IV étaient, quant à eux, consacrés à la détermination des mécanismes de déformation, d'endommagement et de rupture de deux nuances de PE de différentes masses molaires, représentatives d'un état de référence neuf, et d'un état oxydé. Ils ont permis d'établir des critères aux échelles macroscopique et microscopique traduisant le caractère ductile ou fragile du PE. Il en ressort que le PE dit "vieilli" utilisé pour modéliser la couche oxydée d'un branchement, au contact d'agents désinfectant, se comporte de façon plus fragile, que le PE de référence neuf. La différence de comportement entre ces deux couches, et les variations de volume induites par l'oxydation, sont donc susceptibles de faire apparaître une multifissuration du branchement au niveau de la surface interne en contact avec les désinfectants.

La dernière étape consiste donc à modéliser, de différentes manières, la propagation d'une fissure induite par l'oxydation. Pour cela, nous proposons le scénario de rupture suivant :

- Dans un premier temps, le branchement s'oxyde de manière uniforme sur l'ensemble de la surface interne, selon la cinétique établie au Chapitre II. Les profils d'oxydation obtenus par analyse infrarouge ont montré un fort gradient d'oxydation au niveau de la transition PE oxydé / PE neuf. Cependant, par souci de simplification, nous ne considérerons ici que deux états du PE : sain ou oxydé, donc un profil d'oxydation en créneau.
- Le chargement mécanique (pression interne) impose une déformation circonférentielle importante au matériau ductile qu'est le PE neuf. La couche oxydée étant plus fragile, cette déformation est bien au-delà de sa déformation à rupture. Cet état génère l'amorçage de fissures aigües dans tout le volume de la couche oxydée. Comme il n'y a pas d'orientation privilégiée de ce phénomène, une multifissuration apparaît laissant un véritable réseau de fissures sur cette couche interne oxydée. Celui-ci a été clairement observé sur des échantillons issus de branchements vieillis en service (cf. Chapitre I). Or, le Chapitre IV a montré que, dans la nuance de PE "vieilli", la coalescence de crazes en pointe de fissure conduit à une rupture immédiate et localisée dans la section minimale. On aura donc une propagation rapide des fissures dans toute l'épaisseur de la couche oxydée, jusqu'à atteindre la couche de PE sain, non oxydée avec une certaine



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

célérité. Le Chapitre IV a montré que, pour cette nuance, la coalescence des cavités en pointe de fissure n'est pas suffisante pour faire propager la fissure. Les fissures amorcées par l'oxydation, qui arriveront dans cette partie du branchement, seront donc stoppées net.

- Enfin, les fissures les plus critiques se propageront progressivement dans le reste du branchement selon un scénario de succession de coalescence et d'arrêt jusqu'à ce que l'épaisseur totale soit traversée par la fissure principale. Un tel scénario est lisible sur les faciès de rupture présentés au chapitre I. C'est cette dernière étape que nous tenterons de modéliser dans ce chapitre (cf. paragraphe III).

Ces différentes étapes sont schématisées à la Figure V-1.

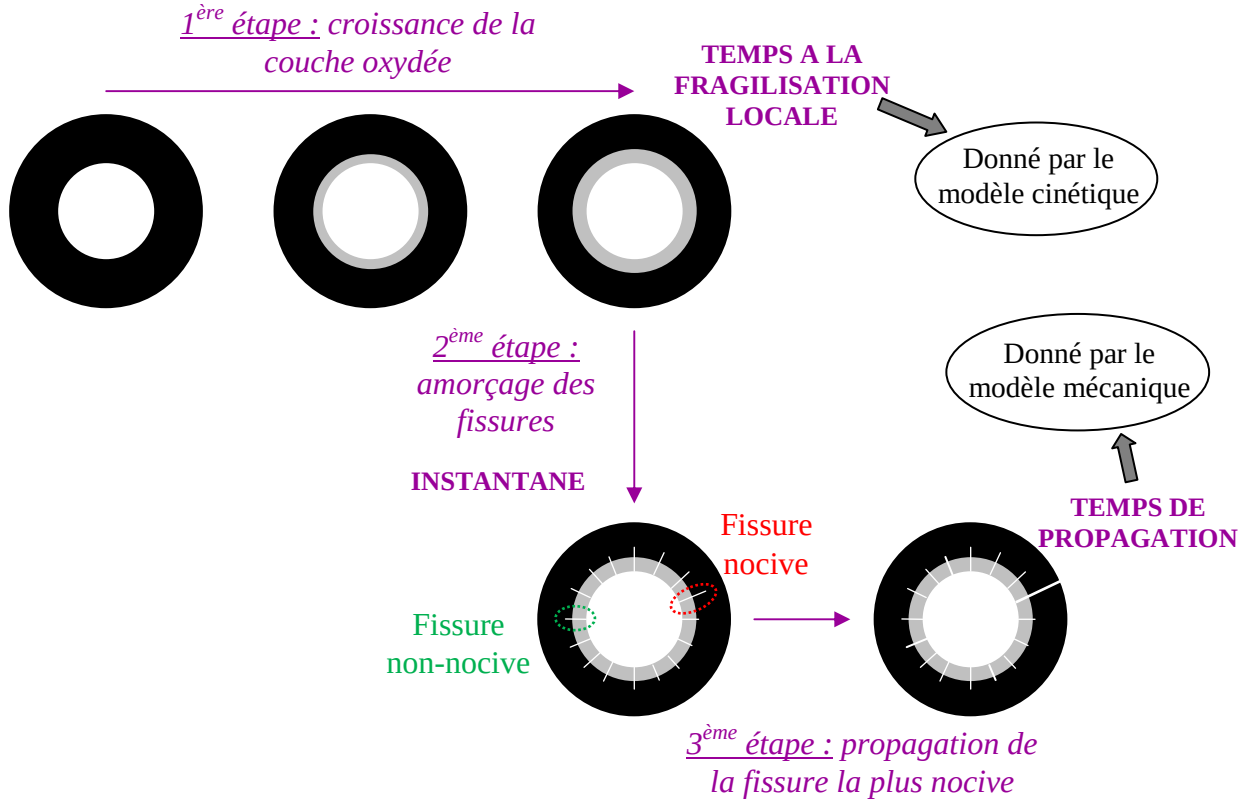



**Figure V-1 : Schéma la rupture d'un tube : étapes d'amorçage et de propagation de fissures**

Ce scénario de rupture proposé (cf. Figure V-1) a le mérite d'être simple. Il découple les étapes d'amorçage et de propagation de fissures, alors qu'en réalité, ces deux phases sont probablement liées. Dans la littérature, d'autres scénarios sont proposés. Yu *et al*. [YU2011] ont postulé pour une propagation de fissure assistée par la dégradation. Cela suppose que la fissure se propage de manière instantanée dans la zone fortement oxydée, puis s'arrête quand elle rencontre la couche de PE sain. Les espèces agressives responsables de l'oxydation, peuvent alors pénétrer dans la fissure et attaquer le PE sain en pointe de fissure pour créer une zone confinée de PE très oxydé, aidant ainsi à la propagation de la fissure, et ainsi de suite (cf. Figure V-2). Bien que l'ensemble des auteurs s'accordent sur une dégradation du PE strictement confinée à la surface interne, ce scénario propose une propagation des composés chlorés responsables de l'oxydation, liée à l'avancement de la fissure. Selon nos caractérisations d'échantillons provenant du terrain, il apparaît que l'oxydation reste confinée en surface interne, les fissures se propageant dans le matériau sain.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

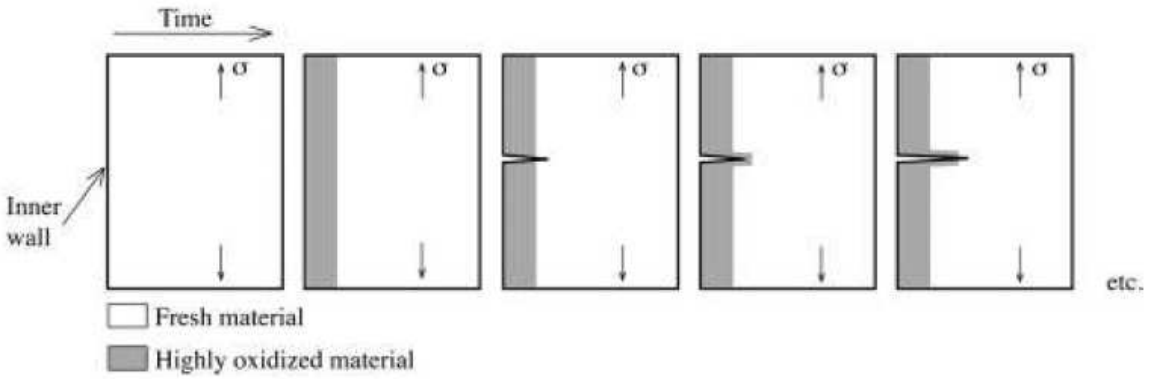



**Figure V-2 : Représentation schématique de la propagation de fissure assistée par la dégradation du PE [YU11]**

Ce scénario suggère donc un couplage entre l'oxydation et la propagation de fissure. Une analogie directe peut être faite ici avec la fissuration par corrosion sous contrainte dans le cas des métaux (Stress Corrosion Cracking, SCC). Cependant, le modèle associé à ce scénario repose uniquement sur une cinétique empirique d'oxydation du polyéthylène, et ne fait en aucun cas référence au chargement mécanique qu'il subit.

Cette propagation discontinue de fissure est aussi connue sous le nom de Slow Crack Growth (SCG) dans la littérature. Elle a été observée sur le polyéthylène moyenne densité PEMD à 80°C dans la thèse de H. Ben Hadj Hamouda [BEN00]. Une approche semi-locale a été proposée pour modéliser ce phénomène [BEN09].

La notion de SCC est directement reprise par Choï *et al*. [CHO05, CHO07, CHO09] dans leur travaux sur l'amorçage de fissures associée à la dégradation chimique des tubes en polyéthylène. Ils définissent un paramètre de dégradation simple et facilement mesurable, **ω**, à partir des masses molaires en nombre initiale $M_{n0}$ et à l'instant t $M_n(t)$ :

$$\omega(t) = 1 - \frac{M_n(t)}{M_{n0}} \qquad \textbf{(V-1)}$$

Ce paramètre ressemble fortement au degré de vieillissement introduit au Chapitre III pour quantifier l'état de dégradation du PE "vieilli" par rapport au PE neuf, bien qu'il utilise les masses molaires en nombre.

$$\text{"Degré de vieillissement"} = \frac{M_{w0}}{M_w} - 1 \qquad \textbf{(V-2)}$$

Nous avons montré au Chapitre III que, d'après les relations de Saïto, le degré de vieillissement est directement lié au nombre de coupures de chaînes **s** induites par l'oxydation. Le paramètre **ω** introduit par Choï est, quant à lui, dépendant à la fois du nombre de coupures de chaînes **s**, mais aussi de la masse molaire en nombre à l'instant t :

$$s = \frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_{n0}} \Leftrightarrow s*M_n(t) = 1 - \frac{M_n(t)}{M_{n0}}$$

Cependant, aucun modèle d'évolution de **ω** n'est proposé par Choï. Ils montrent par ailleurs, que l'évolution de la ténacité (énergie de rupture spécifique) dans le temps (normalisé par le temps d'induction à l'oxydation TIO, ou OIT en anglais), pour un tube soumis au phénomène de SCC, résulte de la superposition des courbes liées au vieillissement mécanique pur



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

(sollicitation en fluage), et à l'effet de la dégradation chimique pure, qui n'intervient qu'après un temps d'induction (OIT). Autrement dit, le vieillissement par fluage prédomine le processus pour un temps inférieur au TIO, alors que pour un temps supérieur, la chute de la ténacité résulte de la superposition des dégradations mécanique et chimique. Ce principe est illustré par la Figure V-3.

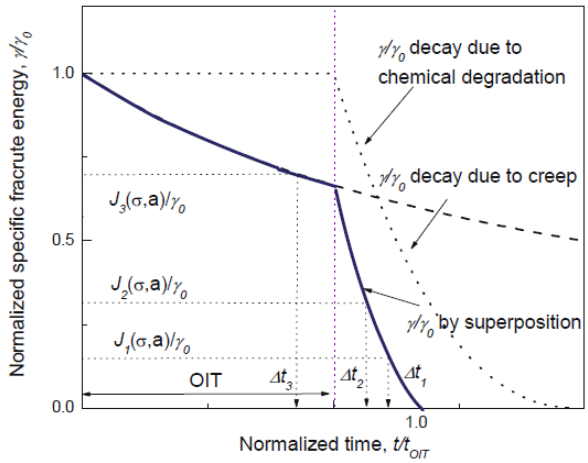



**Figure V-3 : Evolution de la ténacité en fonction du temps : superposition des effets mécanique et chimique**

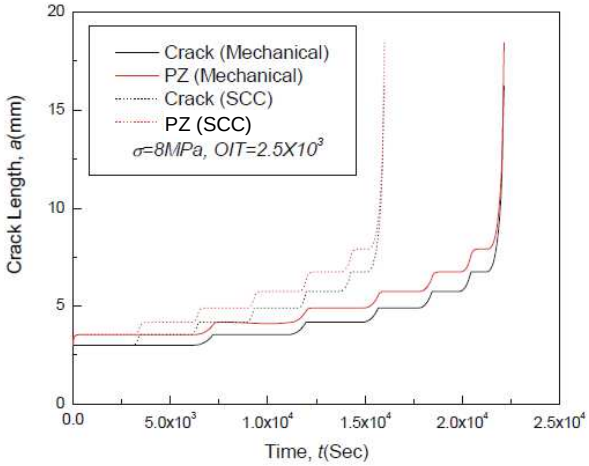



**Figure V-4 : Evolution de la longueur de la process zone (PZ) et de la fissure en fonction d'un chargement mécanique pur, et couplé à l'oxydation (SCC)**

Le modèle proposé par ces auteurs permet de simuler l'évolution de la longueur de la process zone (PZ) et de la fissure en fonction du temps d'exposition (cf. Figure V-4) pour un chargement en fluage uniquement (traits pleins) et pour un couplage fluage / dégradation chimique (traits en pointillés). Le cas présenté ici, correspond à un PE dont le temps d'induction à l'oxydation est de 2500 s, soumis à une contrainte en fluage de 8 MPa. Plusieurs points sont à noter :

- Le modèle est capable de simuler une propagation discontinue de fissure, comme ce qui a été observé dans la thèse de H. Ben Hadj Hamouda [BEN01]. Cela se traduit sur la Figure V-4 par ces "marches" observées sur la courbe de fluage, qui correspondent à une propagation de la fissure sur quelques microns, voire quelques centaines de microns, puis une stagnation de la fissure pendant un temps plus ou moins long,
- La 1ère marche apparaît plus tôt dans le cas de SCC, peu de temps après le temps d'induction à l'oxydation. De plus, la longueur de chacune des marches semble plus courte dans le cas de SCC, que dans le cas d'un chargement purement mécanique. Cela conduit à une propagation de fissure plus rapide pour un tube soumis à une sollicitation mécanique couplée à un vieillissement chimique. L'effet du vieillissement chimique sur la propagation de fissure est clairement mis en évidence ici par la simulation numérique.

La suite du chapitre s'organise de la manière suivante. Nous reviendrons tout d'abord sur l'étape d'amorçage des fissures induite par l'oxydation du polyéthylène. Le modèle cinétique d'oxydation développé au Chapitre II, permettra d'estimer le temps nécessaire pour atteindre la longueur critique des fissures susceptibles de nuire au branchement. Puis nous tenterons de modéliser l'étape de propagation selon deux approches : l'approche globale et l'approche locale de la mécanique de la rupture. Par manque de temps, seule l'approche globale a pu être



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

appliquée au cas d'un tube fissuré sous pression. L'approche locale quant à elle n'a pas été menée à terme pour prédire la durée de vie d'un branchement fissuré, mais le choix du modèle numérique, et les résultats prometteurs des premières simulations seront présentés ici.

# II. ETAPE D'AMORÇAGE

## II.1. Démarche

La description du scénario de la rupture au paragraphe précédent suggère que des fissures s'amorcent et se propagent de manière instantanée dans la couche oxydée fragile, jusqu'à atteindre la couche de PE sain, au comportement très ductile. Autrement dit, la propagation des fissures est stoppée progressivement par la nature ductile du PE. L'énergie de propagation de la fissure lui permettra de continuer sa course sur une faible longueur, jusqu'à ce que son énergie ne soit plus suffisante pour continuer à se propager. La longueur des fissures est donc toujours légèrement supérieure à l'épaisseur de la couche oxydée fragile. Cette longueur supplémentaire de la fissure dans la couche de PE sain, est très difficile à estimer, aussi bien expérimentalement que numériquement. Nous aurons donc constamment une incertitude sur la longueur exacte de la fissure amorcée.

L'épaisseur de la couche oxydée, quant à elle, peut être facilement estimée à partir du modèle numérique présenté au Chapitre II, et basé sur les mécanismes d'oxydation du PE au contact de chlore ou de dioxyde de chlore. Précisons toutefois que ce modèle est valide sur la gamme de concentration correspondant aux vieillissements accélérés, c'est-à-dire de 70 à 4000 ppm. Or, seulement quelques ppm de désinfectant sont introduits dans les réseaux d'eau potable. Le modèle sera donc utilisé par extrapolation aux basses concentrations (quelques ppm).

Les fissures sont plus ou moins nocives pour la structure selon leur profondeur. En effet, une fissure courte sera presque transparente pour le tube, alors qu'une fissure longue peut considérablement dégrader ses caractéristiques mécaniques. Il existe donc une longueur critique de fissure à partir de laquelle elle devient nocive et est susceptible de se propager à travers l'épaisseur du tube.

## II.2. Notions sur la nocivité des fissures

Une étude sur l'influence de la profondeur des fissures sur les caractéristiques mécaniques des tubes a été menée en parallèle à cette thèse. Pour cela, des essais dits "Nol Ring" [LAI11c, ARS96, ARS98] ont été réalisés en traction monotone et en fluage. Cet essai consiste à solliciter un anneau issu d'un tube de PE non vieilli. Deux demi-cylindres métalliques sont introduits au centre de l'anneau, dans le but de lui transmettre la charge (cf. Figure V-5). Ce dispositif produit une contrainte de traction sur la paroi interne du tube en contact avec les demi-cylindres. L'objectif étant de simuler les effets d'une montée en pression dans les canalisations.
Pour voir l'impact des fissures sur le comportement mécanique global de l'anneau, on introduit des fissures longitudinales sur la surface interne, soit à un seul endroit (anneau avec une seule fissure), soit diamétralement opposées l'une de l'autre (anneau doublement fissuré). Ces fissures sont placées entre les congés, au centre des parties calibrées. On mesure alors le déplacement des mors de la machine de traction, et la charge appliquée.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

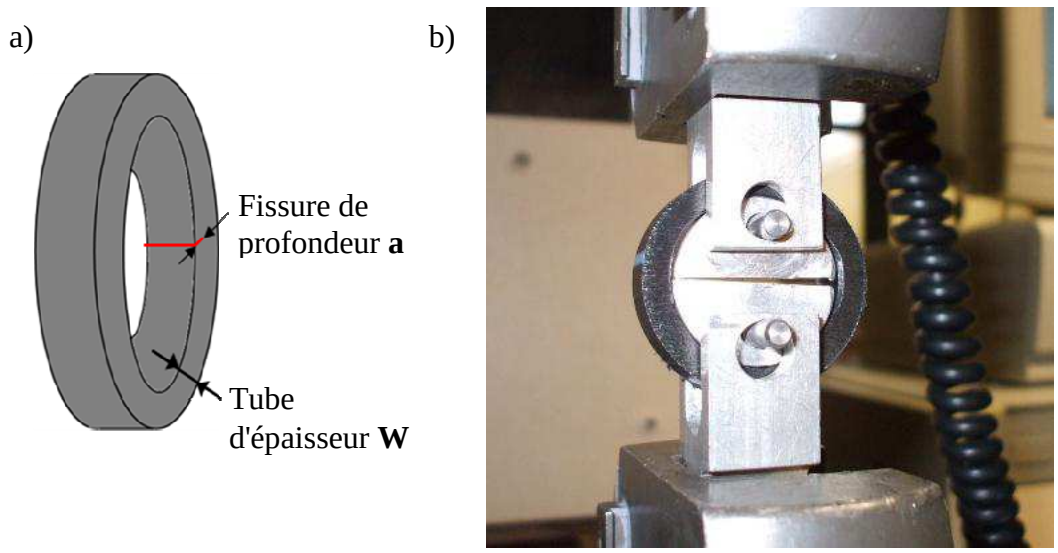



**Figure V-5 : a) Schéma d'un anneau simplement fissuré, b) photo du dispositif monté sur une machine d'essai**

Ces essais Nol Ring ont été réalisés dans trois laboratoires différents (Centre des Matériaux, PIMM et Veolia). Tous les essais ont été centralisés et dépouillés de la même manière. Plusieurs paramètres issus des courbes de traction (contrainte nette maximale, rigidité, déformation à la contrainte maximale, déformation à rupture, etc…) et de fluage (temps à l'inflexion, allongement à l'inflexion, vitesse de l'allongement à l'inflexion, etc…) ont été tracés en fonction de la profondeur relative de la fissure (rapport a/W). Tous les résultats ne sont pas présentés ici, mais apparaissent de façon détaillée dans le rapport de stage de T. Jondeau [JON11]. Seule l'évolution de la contrainte nette maximale atteinte en traction monotone est tracée ici en fonction du rapport a/W (cf. Figure V-6).

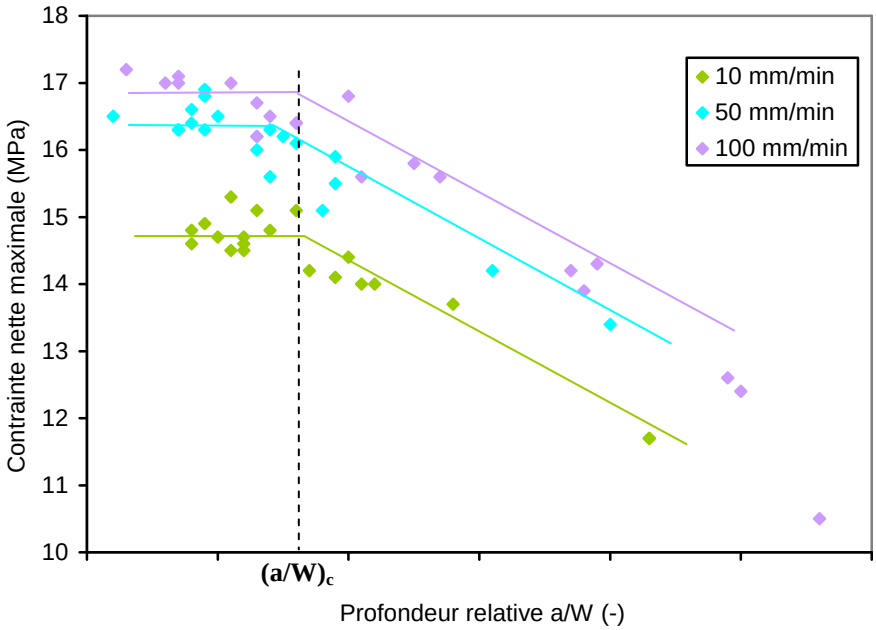



**Figure V-6 : Evolution de la contrainte nette maximale en fonction de la profondeur relative de la fissure pour différentes vitesses de sollicitation**

On constate d'après la Figure V-6, que la présence de fissure en dessous d'un certain seuil n'a aucune influence sur la valeur de la contrainte maximale, quelle que soit la vitesse de



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

sollicitation. En revanche, on constate qu'elle décroît quand la profondeur de la fissure augmente. Ce seuil de criticité sera noté par la suite $(a/W)_c$.
La moyenne des seuils de criticité issus de chaque paramètre, pour les deux modes de sollicitation (traction et fluage), se situe aux alentours de cette valeur critique. Autrement dit, lorsque la fissure atteint une certaine profondeur, celle-ci devient nocive et est susceptible de se propager dans la partie non oxydée du branchement. En deçà de cette valeur, la fissure sera considérée comme non nocive.

## II.3. Application

Par retour d'expérience, nous avons constaté que l'épaisseur de la couche oxydée est toujours inférieure à 200 µm. Nous proposons donc d'estimer le temps nécessaire pour atteindre cette épaisseur, en gardant à l'esprit que c'est une estimation "haute" de la durée de la phase d'oxydation.

Pour cette application, considérons le cas d'un branchement d'épaisseur 4,1 mm, utilisé sur un site exploité au dioxyde de chlore à 3 ppm, à la température ambiante (20°C). La masse molaire initiale du PE a été déterminée par chromatographie à exclusion stérique et vaut 206,5 kg/mol (cf. Chapitre III).

Une des limites du modèle vient du fait que, même pour un temps de simulation très long, il est très difficile d'atteindre une couche oxydée de 200 µm. Cela vient du fait que le PE s'oxyde de façon infinie en surface, limitant ainsi la propagation du front d'oxydation. Or l'oxydation en surface est associée à une forte augmentation du nombre de coupures de chaînes. Le phénomène de chimi-cristallisation (augmentation du taux de cristallinité) entre en jeu : le nombre de monomères dans la phase amorphe diminue fortement, ce qui stoppe l'oxydation en surface, entraînant ainsi une propagation de l'oxydation dans l'épaisseur. Une première intégration du phénomène de chimi-cristallisation dans un modèle cinétique d'oxydation a été proposée très récemment dans la thèse de G. Gutierrez [GUT10]. Cependant, par manque de temps, ce phénomène n'a pas pu être pris en compte dans notre modèle.

Pour remédier à cela, nous proposons de supposer qu'en-dessous d'une masse molaire de 10 kg/mol, le PE ne peut plus s'oxyder. Il convient donc d'estimer le temps nécessaire pour atteindre une masse molaire de 10 kg/mol en surface ($t_{10kg/mol,\ x=0}$), et de déterminer la couche oxydée correspondante. L'estimation du temps pour atteindre 200 µm, se fait alors par un simple produit en croix :

$$t_{200\mu m} = t_{10kg/mol,x=0} \times \frac{200\ \mu m}{\text{ép. couche oxydée}_{10kg/mol,x=0}}$$

Selon cette méthodologie, le temps nécessaire pour atteindre 200 µm est estimé entre 15 et 20 ans.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*Conclusion partielle :*

Plusieurs approximations sont faites au niveau de l'étape d'amorçage des fissures :

- Une phase d'oxydation totalement découplée de la phase d'amorçage,
- Une propagation instantanée de la fissure, dans la couche de PE oxydé fragile, avant que celle-ci ne s'arrête dans la couche de PE "sain" ductile.

La longueur exacte de la fissure juste après son amorçage est très difficile à estimer. C'est pourquoi nous avons choisi d'assimiler la longueur de la fissure générée à l'épaisseur de la couche oxydée. Le retour d'expérience a montré que cette épaisseur n'est jamais supérieure à 200 µm.

Le modèle cinétique établi au Chapitre II, est utilisé ici pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre cette épaisseur. Son application à un tube a montré la nécessité de prendre en compte le phénomène de chimi-cristallisation pour les forts taux de conversion dans le but de "saturer" l'oxydation en surface, et ainsi faire propager le front d'oxydation dans l'épaisseur du tube. Une solution a été proposée pour remédier temporairement à cette limite. Une fois que l'oxydation a atteint une épaisseur de 200 µm, des fissures s'amorcent sur l'ensemble de la surface interne oxydée : c'est l'apparition d'un réseau de fissures (faïençage).
Enfin, en fonction de leur profondeur, les fissures amorcées sont plus ou moins nocives à la structure. Une étude complémentaire a permis de mettre en évidence une perte des propriétés mécaniques des tubes pour des fissures dont la profondeur relative, par rapport à l'épaisseur totale du tube, est supérieure à une certaine valeur critique. C'est ce critère que nous retiendrons pour considérer une fissure comme nocive, et donc envisager sa propagation jusqu'à la rupture complète du tube. La mécanique de la rupture propose une méthodologie pour estimer le temps de propagation et donc une durée de vie résiduelle du tube.

## III. ETAPE DE PROPAGATION

Dans cette partie, seule la nuance de PE neuf sera considérée. En effet, nous avons vu que la propagation de fissure est instantanée dans la couche oxydée du branchement, alors qu'elle a lieu plus progressivement dans la zone non oxydée. La modélisation de cette étape n'a donc de sens que pour la nuance de PE neuf.
Nous utiliserons la base de données expérimentale, relative à la rupture, issue des essais de fluage sur éprouvettes fissurées. Deux approches sont proposées pour modéliser la rupture. Elles seront présentées et appliquées afin de prédire la durée de vie d'un branchement fissuré soumis à une pression interne.

### III.1. Approche globale

Les modèles pour la prédiction de la rupture de structures ou composants fissurés ont été initialement proposés dans les années 50 en se fondant sur la mécanique linéaire de la rupture développée dès 1920 par Griffith. Cette approche a été étendue aux cas non-linéaires (plasticité et viscoplasticité) dans les années 70 à partir du travail de Rice (intégrale J ou C*). Cette approche (appelée approche globale de la rupture) est largement employée dans l'industrie et est toujours en développement. C'est cette méthode que nous allons détailler et utiliser dans cette partie pour prédire la durée de vie d'un tube fissuré sous pression.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### III.1.1. Les différents paramètres de chargement de la mécanique de la rupture

La prédiction de la durée de vie d'une structure requiert deux notions fondamentales : un paramètre de chargement et un critère de rupture (qui est la valeur critique du paramètre de chargement).

Pour un chargement uniaxial, il est d'usage d'utiliser la contrainte appliquée σ comme paramètre de chargement [LU90, LU91, BRO07]. Le critère associé est la courbe $\sigma = f(t_R)$, où $t_R$ est le temps à rupture. L'allure typique de cette courbe pour un tube sous pression est représentée par la Figure V-7, où σ représente la contrainte circonférentielle (~ PR/e avec P pression interne, R le rayon moyen du tube et e l'épaisseur).

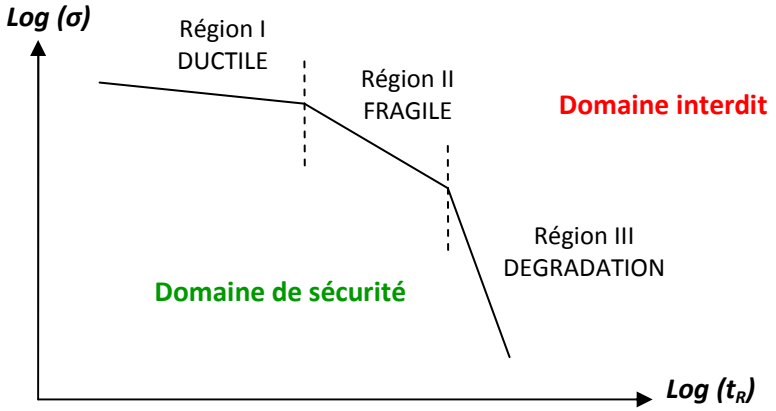



**Figure V-7 : Schéma typique d'un graphe σ vs. $t_R$ pour une canalisation sous pression [LU90, VIE94, PLU05]**

Avec cette représentation, le critère de rupture s'interprète de la façon suivante :

- $\sigma < \sigma_{critique}$ : le tube travaille dans son domaine de sécurité, autrement dit, le temps est inférieur au temps à rupture $t_R$ correspondant à $\sigma_{critique}$,
- $\sigma > \sigma_{critique}$ : le tube se rompt au temps défini par le graphe.

Ce paramètre de chargement n'est valable que pour une sollicitation uniaxiale. Or les observations microscopiques ont montré la présence de fissures sur la surface interne de tubes vieillis au contact de désinfectants (dioxyde de chlore et chlore). Cela induit une triaxialité et une concentration de contraintes. La mécanique de la rupture propose alors d'autres paramètres de chargement, plus pertinents selon la loi de comportement du matériau envisagé. Ces paramètres sont le facteur d'intensité de contrainte K, l'intégrale J et l'intégrale C*. Les critères associés sont des valeurs critiques ou des courbes maîtresses. Leurs conditions d'utilisation sont rappelées dans les paragraphes suivants. La Figure V-8 illustre les domaines de validité de chacun de ces paramètres selon la loi de comportement du matériau étudié.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

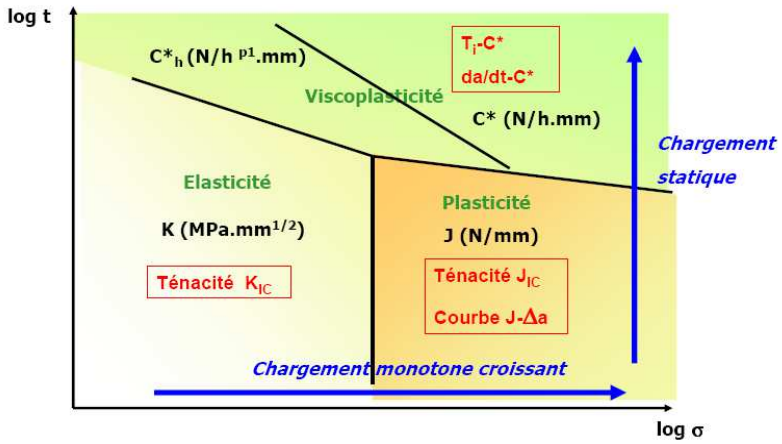



**Figure V-8 : Domaine de validité des paramètres de la mécanique de la rupture**

### *III.1.1.1 Le facteur d'intensité des contraintes*

La mécanique linéaire de la rupture concerne les matériaux dont le comportement est élastique linéaire. Dans ce cas, la grandeur scalaire notée K, est appelée facteur d'intensité de contrainte. Elle est fonction du chargement et des dimensions caractéristiques de la structure (taille du défaut, épaisseur, largeur, etc…). Elle est introduite dans un premier temps afin de caractériser les champs de contraintes et de déformations au voisinage de la fissure. Mais elle sert également à estimer la ténacité du matériau $K_{IC}$. En effet, la ténacité est la valeur critique du facteur d'intensité des contraintes au moment de la rupture brutale.
Cette approche peut être étendue aux matériaux présentant une zone plastique confinée en pointe de fissure (assez petite par rapport aux dimensions de la structure). Ces paramètres fonctionnent généralement bien avec des polymères thermodurcissables.

### *III.1.1.2 L'intégrale J*

La prise en compte de la déformation plastique dans une zone plus large (plasticité étendue) a conduit à proposer d'autres approches. Ainsi, Rice en 1968 a introduit une intégrale de contour, appelée aussi intégrale J, le long d'un chemin qui entoure les lèvres de la fissure. Cette intégrale est basée sur une approche énergétique : elle traduit la quantité d'énergie dissipée lors de la propagation d'une fissure d'une quantité élémentaire da quel que soit l'état du matériau dans la zone considérée (élastique ou plastique). C'est une énergie de surface, elle s'exprime en $J/m^2$. L'intégrale J est définie pour un problème bidimensionnel par l'expression ci-dessous [RIC73] :

$$J = \int_{\Gamma} \left( W dy - \underline{T}(\underline{n}).\frac{\partial \underline{u}}{\partial x} ds \right)$$

avec
- $W$ la densité d'énergie élastique,
- $\underline{T}(\underline{n})$ le vecteur contrainte,
- $\frac{\partial \underline{u}}{\partial x}$ la dérivée du vecteur déplacement,
- $ds$ l'abscisse curviligne sur G



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Il a été démontré que la valeur de cette intégrale est indépendante du contour Γ choisi dès lors qu'il est appuyé sur les lèvres de la fissure [RIC68].

A partir de l'expression de l'intégrale J, Hutchinson, Rice et Rosengreen ont pu calculer les champs de contraintes et de déformations en pointe de fissure (appelés aussi champs HRR). Ces champs ne sont valables que pour des déformations inférieures à 10%. Ils ne tiennent pas compte de l'émoussement de la fissure.

Les critères utilisés sont : la ténacité $J_{IC}$ (valeur de J au moment de l'amorçage de la fissure) et la courbe représentant l'intégrale J en fonction de l'extension de la fissure Δa, pour la propagation de la fissure. Cette approche est adaptée à des matériaux présentant des déformations plastiques plus importantes, mais indépendantes du temps.

### *III.1.1.3 Le paramètre $C^*$*

Dans le cas d'un matériau viscoplastique, les champs de déformations et de contraintes au voisinage de la fissure sont contrôlés par le paramètre de chargement $C^*$. A la différence de K et J valables pour des matériaux dont le comportement ne dépend pas du temps, le paramètre $C^*$ intègre une dépendance temporelle dans sa définition (viscoplasticité).

De la même manière que J, le paramètre énergétique $C^*$ est défini, pour un corps fissuré, pour un problème à deux dimensions, comme étant l'intégrale de la vitesse d'énergie dissipée lors de l'avancée de la fissure d'une quantité élémentaire da. Son expression est la suivante :

$$C^* = \int_{\Gamma} \left( W^* dy - \underline{T}(\underline{n}).\frac{\partial \dot{\underline{u}}}{\partial x} ds \right)$$

avec - $W^*$ la vitesse de la densité d'énergie de déformation,

- $\frac{\partial \dot{\underline{u}}}{\partial x}$ la dérivée du vecteur vitesse de déplacement.

Mathématiquement, le paramètre $C^*$ est obtenu par une simple modification de l'intégrale J en remplaçant, par analogie la déformation $\varepsilon_{ij}$ et le vecteur déplacement $\underline{u}$ par leur dérivée temporelle respective. Ce paramètre est également indépendant du contour choisi. A noter que ce « parallélisme » est valable seulement si la structure est en fluage secondaire stabilisé.

Le critère de rupture associé est :

- Soit la courbe maîtresse $C^* = f(t_R)$, où $t_R$ est la durée de vie résiduelle de la structure,
- Soit la courbe $C^* = f(da/dt)$, où da/dt est la vitesse de propagation de la fissure.

*Conclusion partielle :*
Le polyéthylène haute densité est un matériau au comportement élasto-viscoplastique. En service, il est soumis à un chargement statique de type fluage qui nous incite à choisir le paramètre $C^*$ comme paramètre de chargement. En effet, la mécanique de la rupture en viscoplasticité fait partie des outils modernes de prédiction de la durée de vie d'une structure.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

La partie qui suit présente les différentes méthodes de calcul analytique de ce paramètre. Leur application à un tube fissuré longitudinalement en interne permettra d'analyser les avantages et inconvénients de l'approche globale.

### III.1.2. Etablissement de la courbe maîtresse : calcul de $C^*_{expérimental}$

Pour des éprouvettes de laboratoire que l'on pré-fissure volontairement, il est possible de mesurer l'ouverture de l'entaille, par un suivi laser par exemple, au cours du chargement.

Selon le type d'éprouvette, il existe une formule analytique reliant le chargement à la vitesse minimale d'ouverture d'entaille déterminée expérimentalement.
Dans le cas d'une éprouvette DENT (Double Edge Notched Tensile) schématisée à la Figure V-9, la valeur de $C^*_{exp}$ est donnée par la relation l'équation (V-3) :

$$C^*_{exp} = \frac{1}{2}\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}\frac{P\ \dot{\delta}_{min}}{W\ 2(b - a)} \qquad \textbf{(V-3)}$$

L'établissement de l'équation (V-3) est présenté en Annexe 7. Cette expression peut s'écrire autrement en faisant apparaître la contrainte nette (cf. Equation (V-4)) :

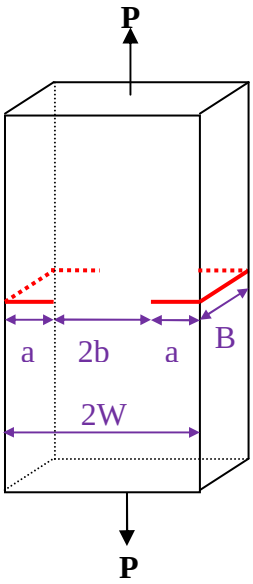
$$C^*_{exp} = \frac{1}{2}\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}\dot{\delta}_{min}\ \sigma_{net} \qquad \textbf{(V-4)}$$

Avec : $\sigma_{net} = \dfrac{P}{2W(b - a)}$

Les notations utilisées sont expliquées à la Figure V-9. Le paramètre $n_2$ a été introduit dans le Chapitre III, il correspond à l'exposant de fluage déterminé en fluage secondaire à partir de la loi de Norton (cf. Annexe 6) applicable aux éprouvettes lisses (sollicitations uniaxiales). On rappelle que deux valeurs différentes ont été trouvées pour le paramètre $n_2$ selon que l'on considère un faible ou fort chargement. Cette rupture de pente a été confirmée en exploitant les résultats issus des essais sur les éprouvettes entaillées NT4 via les notions de contrainte et de longueur de référence. Le choix de la valeur de $n_2$ se fera en fonction de la valeur de la contrainte de référence utilisée dans l'approche globale. Mais très souvent, cette contrainte est faible, ce qui conduit à choisir la valeur de $n_2$ la plus faible.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012




| **Géométrie** |
|---|
| a : profondeur de la fissure<br>W : demi-largeur de l'éprouvette<br>b : demi-ligament restant (b = W - a)<br>B : épaisseur de l'éprouvette |
| Chargement |
| P : effort de traction axial |

**Figure V-9 : Géométrie d'une éprouvette DENT, et notations utilisées**

Connaissant donc les dimensions géométriques de l'éprouvette (a, W et B), le chargement appliqué (P) et la vitesse minimale d'ouverture d'entaille déterminée expérimentalement à partir de la courbe de fluage ($\dot{\delta}_{min}$), on peut alors calculer la valeur de $C^*_{exp}$ (cf. Tableau V-1). Par ailleurs, le temps à rupture $t_R$ de l'éprouvette est mesuré expérimentalement.

| | Ep 1 | Ep 2 | Ep 3 | Ep 4 | Ep 5 | Ep 6 | Ep 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B (en mm) | 3,81 | 3,82 | 3,85 | 3,83 | 3,82 | 3,84 | 3,82 |
| W (en mm) | 3,895 | 3,91 | 3,89 | 3,915 | 3,895 | 3,86 | 3,945 |
| a (en mm) | 0,69 | 1,25 | 2,225 | 2,765 | 0,8975 | 1,585 | 2,525 |
| b (en mm) | 3,205 | 2,66 | 1,665 | 1,15 | 2,9975 | 2,275 | 1,42 |
| P (en N) | 371 | 312 | 210 | 166 | 308 | 254 | 151 |
| $t_R$ (en s) | **11659** | **30809** | **25006** | **2880** | **71519** | **89169** | **912319** |

**Tableau V-1 : Données expérimentales issues des éprouvettes DENT sollicitées en fluage, utilisées pour le calcul de $C^*_{exp}$**

On peut alors tracer la courbe maîtresse reliant le temps à rupture de l'éprouvette au paramètre de chargement $C^*$ (cf. Figure V-10).



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

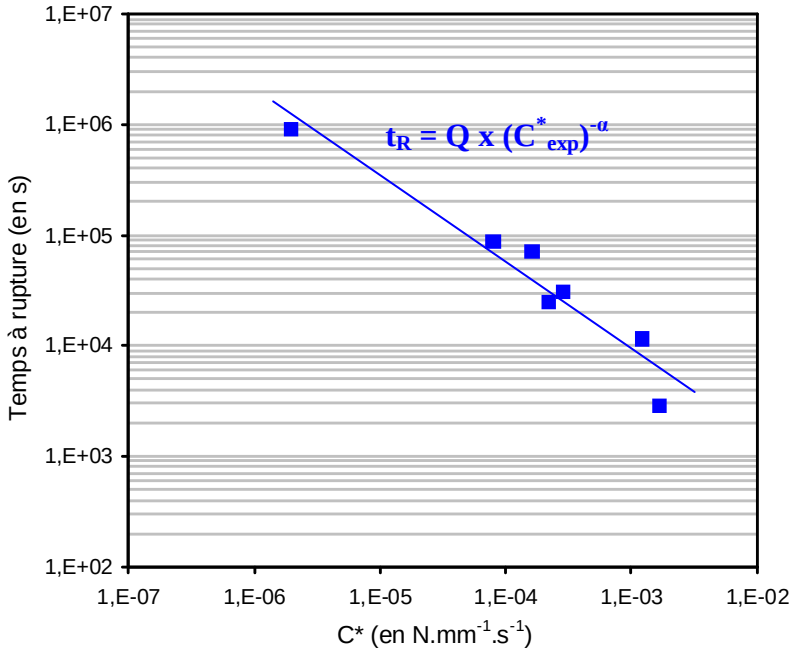



**Figure V-10 : Courbe maîtresse du PE neuf, établie à partir des essais de fluage sur éprouvettes fissurées (DENT)**

La droite de corrélation que l'on peut constater sur la Figure V-10 indique qu'une loi de type puissance relie le temps à rupture $t_R$ au paramètre de chargement $C^*$. Ce même type de courbe avait été obtenu par H. Ben Hadj Hamouda lors de sa thèse sur l'étude l'endommagement et la fissuration en fluage à 80°C de polyéthylènes moyenne densité [BEN00, BEN07], mais aussi par C. Regrain dans le cas du PA6 sec et vieilli à l'eau à température ambiante [REG09]. Cette corrélation peut s'écrire de la manière suivante :

$$t_R \left(C^*_{exp}\right)^{\alpha} = Q \quad \Rightarrow \quad t_R = Q\left(C^*_{exp}\right)^{-\alpha}$$

Les unités de Q et α sont conformes à ce que le temps $t_R$ s'exprime en seconde et $C^*$ en N.mm$^{-1}$.s$^{-1}$.

Une fois la courbe maîtresse établie, et connaissant le paramètre $C^*$ d'une structure fissurée, il est alors possible d'estimer son temps de vie résiduel.

Cependant, dans les structures industrielles réelles telles que les canalisations sous pression, la vitesse minimale d'ouverture du défaut est inaccessible. Or cette dernière est utilisée dans les formules de $C^*$ (Equations (V-3) et (V-4)). Pour pouvoir utiliser la courbe maîtresse à des fins de dimensionnement ou de prédiction de durée de vie, une autre méthodologie est nécessaire pour calculer le paramètre $C^*$. Il faudrait donc dans cette méthodologie estimer la vitesse d'ouverture de l'entaille, via la loi de comportement en fluage du matériau. Pour cela, il existe des formulaires tels que l'annexe A16 du code français RCC-MR en France, reprise et détaillée par Marie *et al.* en 2007 [MAR07a, MAR07b, MAR07c], ou la règle R5 britannique [ASS90]. Ces formulaires sont très utilisés dans l'industrie nucléaire pour déterminer la tenue mécanique résiduelle d'une structure fissurée. Cette méthodologie est dite "simplifiée" bien que son application soit plus complexe que la dénomination ne le sous-entend.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### III.1.3. Application de la courbe maîtresse à la prédiction d'un tube sous pression : calcul de $C^*_{simplifié}$

Dans le cas où la vitesse minimale d'ouverture d'entaille $\dot{\delta}_{min}$ n'est pas connue, ce qui est le cas par exemple d'un tube sous pression présentant une fissure longitudinale interne, nous utiliserons la méthode dite "simplifiée" pour calculer le paramètre de chargement $C^*$. Il sera noté par la suite $C^*_s$.

#### *III.1.3.1 Calcul de C* simplifié*

Au travers de ce paramètre, nous calculons un $C^*$ qui n'utilise pas de manière directe la valeur expérimentale de la vitesse d'ouverture d'entaille, mais une valeur simulée à partir de la loi de fluage secondaire supposé connue. En effet, dans une structure en service, nous n'avons pas accès la vitesse d'ouverture de fissure, et c'est grâce à cette simulation que nous allons pouvoir calculer la valeur de $C^*_s$. Une comparaison des deux paramètres $C^*_s$ et $C^*_{exp}$ sera alors possible.

Cette méthode suggère d'utiliser la loi de fluage secondaire, aussi appelée loi de Norton $\dot{\varepsilon} = B_2\ \sigma^{n_2}$. Les paramètres $B_2$ et $n_2$ sont des coefficients matériaux déterminés à partir d'essais de fluage sur des éprouvettes lisses. Rappelons ici que deux jeux de paramètres ont été identifiés selon le niveau de chargement considéré (cf. Annexe 5). Cependant, la valeur la plus faible de $n_2$ sera utilisée ici pour les calculs de $C^*_s$.

Nous proposons de détailler la méthode proposée par l'annexe A16 du code français RCC-MR présentée par Marie *et al.* [MAR07a].

La formule simplifiée du paramètre $C^*$ s'écrit : $C^*_s = J_{el}\dfrac{E\ \dot{\varepsilon}_{ref}}{\sigma_{ref}}$ où $E$ est le module d'Young, $J_{el}$ est la composante élastique de l'intégrale J et $\dot{\varepsilon}_{ref}$ est la vitesse minimale d'ouverture d'entaille correspondant à une contrainte appliquée dite "de référence". Les notions de longueur et de contrainte de référence sont expliquées dans l'Annexe 5. On a $\dot{\varepsilon}_{ref} = B_2\ \sigma_{ref}^{n_2}$.

On peut donc écrire : $C^*_s = J_{el}\ E\ B_2\ \sigma_{ref}^{n_2-1}$.

L'évaluation "élastique" de J est la suivante : $J_{el} = \dfrac{K_{eq}^2}{E^*}$ avec :

- $E^*$ un module apparent, sa valeur dépend de la façon dont les formulaires sont établis,
- $K_{eq}$ le facteur d'intensité de contrainte équivalent : $K_{eq}^2 = K_I^2 + K_{II}^2 + \dfrac{1}{1-\upsilon}K_{III}^2$, $\upsilon$ représente le coefficient de Poisson du matériau.

A ce stade, on peut donc écrire une formule encore générale de $C^*_{simplifié}$ (cf. équation (V-5))

$$C^*_s = K_{eq}^2\frac{E}{E^*}\ B_2\ \sigma_{ref}^{n_2-1} \qquad \textbf{(V-5)}$$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Les expressions de $K_{eq}$, $E^*$ et $\sigma_{ref}$ dépendent de la géométrie de la structure et du type de défaut considéré.

Nous proposons maintenant d'appliquer cette formule à deux structures différentes :

- une éprouvette fissurée, appelée aussi éprouvette DENT : l'idée est de comparer les valeurs de $C^*$ obtenues par les deux méthodes (expérimentale et simplifiée),
- un tube sous pression présentant une fissure interne longitudinale débouchante : le but ici est de calculer la durée de vie résiduelle d'un tube sous pression.

### *III.1.3.2 Validation sur éprouvettes DENT*

Pour comparer les deux approches (expérimentale et simplifiée), revenons aux éprouvettes DENT, pour lesquelles le calcul de $C^*_{exp}$ est rendu possible grâce à la connaissance de la vitesse minimale d'ouverture d'entaille mesurée expérimentalement. Les notations de la Figure V-9 seront utilisées ici.

Nous allons dans un premier temps chercher à déterminer l'expression de $C^*_s$ pour ce type d'éprouvette. Pour cela, il convient de déterminer les expressions de $K_{eq}$, $E^*$ et $\sigma_{ref}$, et de les remplacer dans l'équation (V-5) [MAR07b].

*Calcul de $K_{eq}$*

L'expression du facteur d'intensité de contrainte équivalent est la suivante : $K_{eq}^2 = K_I^2 + K_{II}^2 + \frac{1}{1-\upsilon} K_{III}^2$. $K_{II}$ et $K_{III}$ sont nuls en traction et on donne $K_I = F_m \sigma_m \sqrt{\pi a}$ avec :

- $\sigma_m = \frac{P}{B\,2W}$ contrainte normale au plan de la fissure, qui n'est rien d'autre que la contrainte nominale,
- $F_m = \frac{1{,}122 - 0{,}561\left(\frac{a}{W}\right) - 0{,}205\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 0{,}471\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 0{,}190\left(\frac{a}{W}\right)^4}{\sqrt{1 - \frac{a}{W}}}$ coefficient d'influence relatif à $\sigma_m$.

*Calcul de $E^*$*

La valeur de $E^*$ pour le calcul de $J_{el}$ dépend de l'hypothèse retenue : $E^* = \frac{E}{1-\upsilon^2}$ en Déformations Planes (DP) et $E^* = E$ en Contraintes Planes (CP). Pour pouvoir comparer par la suite l'expression simplifiée de $C^*$ à la valeur expérimentale. Pour simplifier, nous retiendrons l'hypothèse de Contraintes Planes, c'est-à-dire $E^* = E$.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*Calcul de* $\sigma_{ref}$

Marie *et al.* [MAR07b] donnent dans ce cas : $\sigma_{ref} = \frac{P}{B\,2(W-a)}$. C'est aussi la contrainte nette appliquée à l'éprouvette.

Au final, on peut écrire l'expression de $C^*_s$ de la façon suivante : $C^*_s = K_I^2\, B_2\, \sigma_{ref}^{n_2-1}$ avec $\sigma_{ref} = \frac{P}{B\,2(W-a)}$ et $K_I = F_m \sigma_m \sqrt{\pi a}$. Connaissant les dimensions de l'éprouvette, de la fissure et le chargement, il est alors facile de calculer une valeur de $C^*_s$ (cf. Tableau V-2). Le jeu de paramètre $n_2$ et $B_2$ utilisé pour ce calcul est celui déterminé pour les faibles charges.

| | Ep 1 | Ep 2 | Ep 3 | Ep 4 | Ep 5 | Ep 6 | Ep 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B (en mm) | 3,81 | 3,82 | 3,85 | 3,83 | 3,82 | 3,84 | 3,82 |
| W (en mm) | 3,895 | 3,91 | 3,89 | 3,915 | 3,895 | 3,86 | 3,945 |
| a (en mm) | 0,69 | 1,25 | 2,225 | 2,765 | 0,8975 | 1,585 | 2,525 |
| b (en mm) | 3,205 | 2,66 | 1,665 | 1,15 | 2,9975 | 2,275 | 1,42 |
| P(en N) | 371 | 312 | 210 | 166 | 308 | 254 | 151 |
| $\sigma_{ref}$ (en N) | 15,19 | 15,35 | 16,38 | 18,84 | 13,45 | 14,54 | 13,92 |
| $K_I$ (en MPa.mm$^{1/2}$) | 20,66 | 23,46 | 22,72 | 22,34 | 19,55 | 22,02 | 18,12 |

**Tableau V-2 : Détails du calcul de $C^*_s$ pour les éprouvettes DENT**

Le temps à rupture est déterminé expérimentalement, alors que le paramètre $C^*$ prend deux valeurs différentes selon la méthode utilisée pour le calculer. Il est alors intéressant de comparer ces deux valeurs (cf. Figure V-11).

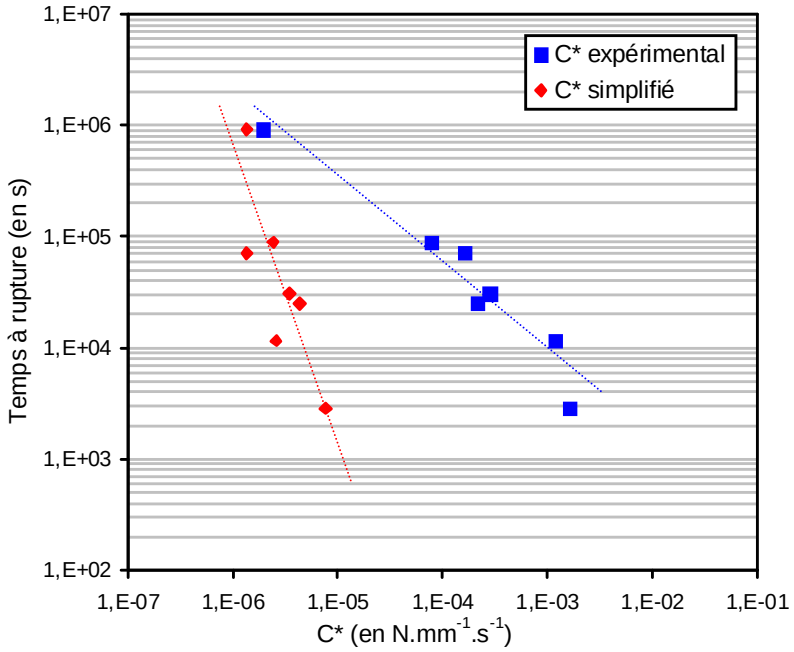



**Figure V-11 : Comparaison des valeurs de $C^*_s$ et $C^*_{exp}$ pour les éprouvettes DENT de PE neuf**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

La Figure V-11 indique un écart important et non constant, entre les valeurs expérimentale et simplifiée du paramètre $C^*$. Cet écart peut s'expliquer en évaluant le rapport entre les deux paramètres :

$$C^*_{exp} = \frac{1}{2}\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}\dot{\delta}_{min}\,\sigma_{net} \qquad \text{et} \qquad C^*_s = J_{el}\frac{E\,\dot{\varepsilon}_{ref}}{\sigma_{ref}}$$

En remplaçant chaque terme par son expression, nous obtenons le rapport R dont l'expression est la suivante :

$$R = \frac{C^*_{exp}}{C^*_s} = \frac{1}{2}\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}\frac{W^2}{(W - a)^2 F_m^2\,\pi\,a}\frac{\dot{\delta}_{min}}{\dot{\varepsilon}_{ref}} \qquad \textbf{(V-6)}$$

L'Equation (V-6) est constituée :

- d'un terme constant : $\alpha = \frac{1}{2\pi}\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}$,
- d'un terme dépendant uniquement des paramètres géométriques a et W : $\beta = \frac{W^2}{(W - a)^2 F_m^2\,a}$, avec $F_m$ une fonction dépendante du rapport a/W,
- et du rapport $\frac{\dot{\delta}_{min}}{\dot{\varepsilon}_{min}}$ qui est, par définition, la longueur de référence $l_{ref}$.

Le rapport R s'écrit alors : $R = \alpha\,\beta\,l_{ref}$, et est facilement calculable à partir des valeurs de $C^*_{exp}$ et $C^*_s$ obtenus. Connaissant ce rapport pour les éprouvettes DENT, il suffit de le diviser par le produit $\alpha\beta$ pour obtenir la valeur de la longueur de référence $l_{ref}$.

Regardons maintenant comment cette longueur de référence évolue en fonction de la profondeur de fissure, à travers le rapport a/W (cf. Figure V-12).

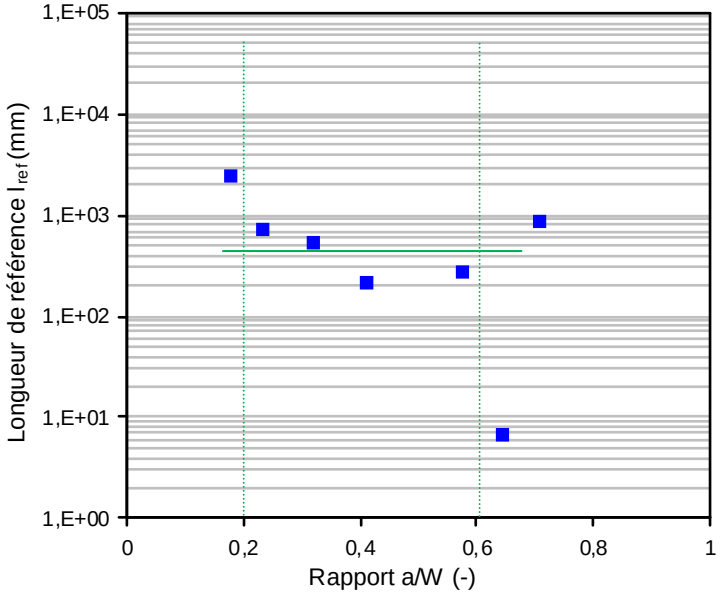



**Figure V-12 : Evolution de $l_{ref}$ avec le rapport a/W**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

D'après la Figure V-12, il semblerait que la longueur de référence soit constante dans l'intervalle [0,2 - 0,6] du rapport a/W. Ce constat est à prendre avec précaution, et devra être confirmé ultérieurement avec des essais complémentaires. Pour des fissures dont le rapport a/W est supérieur à 0,6, la fissure est probablement trop profonde pour ce matériau. L'approche globale avec le paramètre $C^*_s$ ne peut donc s'appliquer que dans cet intervalle.

Pour avoir une idée de l'incertitude induite par cette approche, faisons le raisonnement inverse : connaissant la valeur de $C^*_s$, quelle est la valeur de $C^*_{exp}$ estimée correspondante ? Pour cela, nous utiliserons l'équation (V-7) :

$$C^*_{exp}(\text{estimé}) = \alpha\, \beta\, l_{ref}\, C^*_s \qquad \textbf{(V-7)}$$

L'idée est de comparer le $C^*_{exp}$ réel, calculé à partir de la formule analytique incluant les données expérimentales, avec le $C^*_{exp}$ estimé à partir de la valeur de $C^*_s$ calculée et de la longueur de référence $l_{ref}$. Les trois valeurs de $C^*$ ($C^*_{exp}$, $C^*_s$ et $C^*_{exp_estimé}$) sont comparées à la Figure V-13.

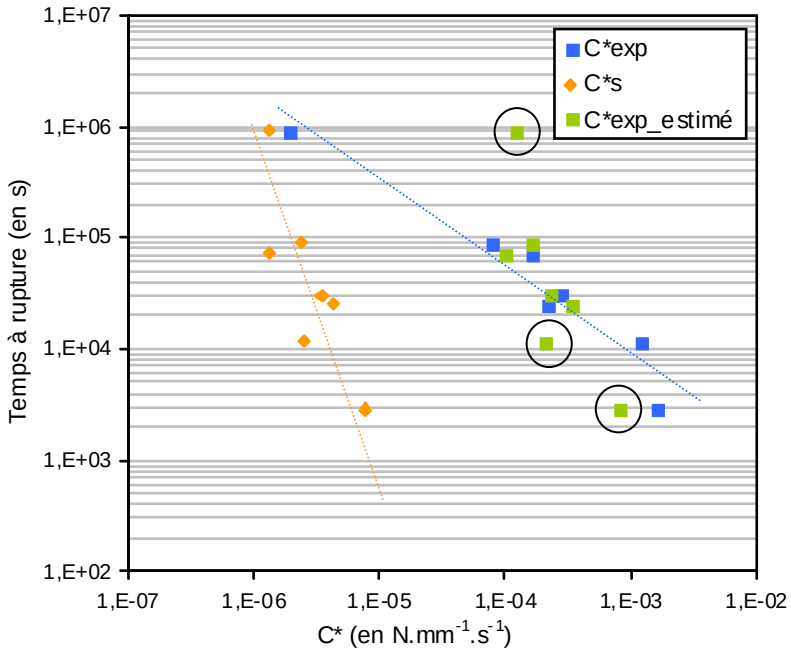



**Figure V-13 : Comparaison des trois valeurs de $C^*$ obtenues sur les éprouvettes DENT**

On remarque que les points de $C^*_{exp}$ estimé se fondent dans la courbe maîtresse de référence, qui a été établie à partir des données expérimentales ($\dot{\delta}_{min}$). La démarche ainsi définie se confirme : pour utiliser l'équation de la courbe maîtresse de référence, il est nécessaire, connaissant $C^*_s$, de se ramener à la valeur de $C^*_{exp}$ correspondante, via l'équation (V-7), pour déterminer une durée de vie résiduelle.
Les trois points qui s'écartent de la courbe maîtresse sont ceux pour lesquels la profondeur de fissure n'appartient pas à l'intervalle [0,2 – 0,6] du rapport a/W. En dehors de cet intervalle, l'écart entre les points expérimentaux et la courbe maîtresse est trop important : la démarche n'est donc pas utilisable.

Appliquons maintenant cette méthodologie à un tube fissuré.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

### *III.1.3.3 Tube sous pression présentant un défaut débouchant longitudinal interne*

La mécanique de la rupture en viscoplasticité a été conçue et appliquée à des structures fissurées, avec des fissures macroscopiques. Les structures industrielles ne sont généralement pas munies de ces fissures, du moins au moment de la mise en service. Mais les bureaux d'études utilisent cet outil pour prédire la durée de vie de ces structures industrielles, soit en considérant des fissures hypothétiques dont la géométrie et les dimensions sont à définir, soit en découvrant lors des inspections en service des fissures avérées. Dans cette démarche, le retour d'expérience est extrêmement important pour déterminer la forme et les dimensions de ces fissures.
Le retour d'expérience, présenté au Chapitre I, a montré l'existence de fissures longitudinales relativement longues, constituées de la juxtaposition de plusieurs fissures semi-elliptiques les unes à côtés des autres. Bien que le code RCC-MR traite le cas des fissures semi-elliptiques [MAR07a, MAR07c], nous simplifierons le problème en considérant une fissure unique infiniment longue.
De plus, l'orientation longitudinale des fissures indique que la contrainte circonférentielle, qui est aussi la plus grande contrainte principale, joue un rôle primordial dans la fissuration. Plaçons-nous donc dans cette géométrie pour développer la méthodologie de prédiction de la durée de vie résiduelle d'une structure fissurée en fluage.

On s'intéresse donc au cas d'un tube sous pression fissuré longitudinalement en interne (défaut débouchant longitudinal interne). Considérons le tube représenté à la Figure V-14. Les notations sont expliquées dans le Tableau V-3.

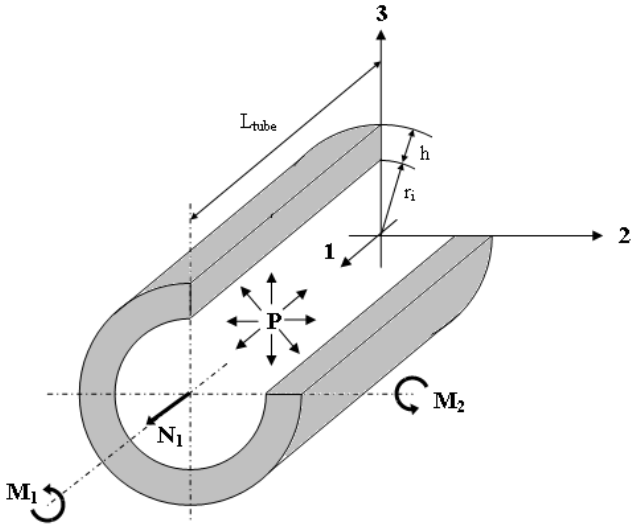



**Figure V-14 : Géométrie du tube sous pression considéré**

| Géométrie | Chargement |
|---|---|
| $r_i$ : rayon intérieur du tube | P : pression interne |
| $r_e$ : rayon extérieur du tube | $M_1$ : moment de torsion autour de l'axe 1 *(= 0 dans notre cas)* |
| $r_m$ : rayon moyen du tube | $M_2$ : moment de flexion globale autour de l'axe 2 *(= 0 dans notre cas)* |
| h : épaisseur du tube | $N_1$ : effort axial *(= 0 dans notre cas)* |

**Tableau V-3 : Notations utilisées pour décrire le tube sous pression**

Déterminons l'expression de $C^*_s$ pour ce type de structure. Pour cela, il convient de déterminer les expressions de $K_{eq}$, $E^*$ et $\sigma_{ref}$, et de les remplacer dans l'équation (V-5) [MAR07a, MAR07c].

*Calcul de $K_{eq}$*

On sait que $K_{eq}^2 = K_I^2 + K_{II}^2 + \frac{1}{1-u} K_{III}^2$. Cherchons maintenant à déterminer $K_I$, $K_{II}$ et $K_{III}$.

Pour un tube :

- $K_I = \left[ \sigma_0 i_0 + \sigma_1 i_1 \left(\frac{a}{h}\right) + \sigma_2 i_2 \left(\frac{a}{h}\right)^2 + \sigma_3 i_3 \left(\frac{a}{h}\right)^3 + \sigma_4 i_4 \left(\frac{a}{h}\right)^4 + F_{gb}\sigma_{gb} \right] \sqrt{\pi a}$

Dans le cas d'un défaut longitudinal débouchant, on a $F_{gb} = 0$.

Pour un chargement sous pression interne P pour un défaut interne, on peut écrire :

$$\sigma_0 = 2P \frac{r_e^2}{r_e^2 - r_i^2} \qquad \sigma_1 = -2P \left(\frac{h}{r_i}\right) \frac{r_e^2}{r_e^2 - r_i^2} \qquad \sigma_2 = 3P \left(\frac{h}{r_i}\right)^2 \frac{r_e^2}{r_e^2 - r_i^2}$$

$$\sigma_3 = -4P \left(\frac{h}{r_i}\right)^3 \frac{r_e^2}{r_e^2 - r_i^2}$$

$i_0, i_1, i_2, i_3$ sont des coefficients d'influence. Les valeurs sont tabulées selon le type de défaut considéré et selon les valeurs de $a/h$ et de $h/r_i$. Si les paramètres géométriques du défaut diffèrent de ceux pour lesquels sont établis les tableaux, on recommande de déterminer les valeurs des coefficients d'influence avec une interpolation barycentrique.

- $K_{II} = \left( \tau_0 i_0 + \tau_1 i_1 \left(\frac{a}{h}\right) \right) \sqrt{\pi a}$ pour les points en surface des défauts débouchants
- $K_{III} = \left( \tau_0 i_0 + \tau_1 i_1 \left(\frac{a}{h}\right) \right) \sqrt{\pi a}$ pour les points en fond des défauts débouchants

Or $\tau_0 = \frac{M_1 r_i}{\frac{\pi}{2}\left(r_e^4 - r_i^4\right)}$ et $\tau_1 = \frac{M_1 h}{\frac{\pi}{2}\left(r_e^4 - r_i^4\right)}$ $\Rightarrow$ $\tau_0 = \tau_1 = 0$ car il n'y a pas de flexion dans notre cas ($M_1 = 0$), donc $K_{II} = K_{III} = 0$.

On peut alors écrire : $K_{eq}^2 = K_I^2$ avec $K_I = \left[ \sigma_0 i_0 + \sigma_1 i_1 \left(\frac{a}{h}\right) + \sigma_2 i_2 \left(\frac{a}{h}\right)^2 + \sigma_3 i_3 \left(\frac{a}{h}\right)^3 \right] \sqrt{\pi a}$

*Calcul de $E^*$*

On donne dans le cas d'un tube l'expression suivante de E* : $E^* = \frac{E}{1-\upsilon^2}$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

*Calcul de* $\sigma_{ref}$

La contrainte de référence dépend du type du défaut considéré. Néanmoins, on peut lui donner une expression générale de la forme : $\sigma_{ref} = L_r \sigma_y$ avec $L_r = \sqrt{\left(\frac{m_2}{q_m}\right)^2 + \left(\frac{p}{\mu_{eq} q_p}\right)^2 + \left(\frac{m_1}{\mu_{em1} q_p}\right)^2}$, $L_r$ étant une longueur de référence pour une contrainte limite donnée $\sigma_y$.

Dans le cas d'un tube, on donne :

- $p = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{P}{h} \frac{r_m}{\sigma_y}$ : la valeur et la signification des coefficients $\mu_{eq}$ et $q_p$ sont donnés ci-dessous par le formulaire pour chaque type de défaut.
- $m_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{M_1}{\pi r_m^2 h \sigma_y} = 0$ dans notre cas, car $M_1 = 0$
- $m_2 = \frac{M_2}{4\pi r_m^2 h \sigma_y} = 0$ dans notre cas, car $M_2 = 0$

Donc $\sigma_{ref} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{P}{h} \frac{r_m}{\mu_{eq} q_p}$

Considérons maintenant le cas d'une fissure longitudinale interne débouchante *infiniment longue* de profondeur **a** (cf. Figure V-15). Ce type de fissure n'est pas le plus couramment rencontré sur un tube vieilli. En effet, le retour d'expérience a mis en évidence la présence de fissures semi-elliptiques les unes à côtés des autres. Même si le code RCC-MR traite le cas d'une fissure semi-elliptique isolée, nous choisissons de traiter le cas d'une fissure infinie dans l'unique but de simplifier les calculs.

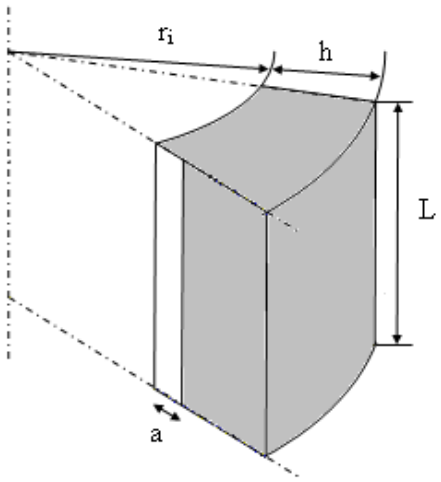



**Figure V-15 : Schéma d'un tube présentant un défaut interne longitudinal débouchant et infiniment long**

Les expressions de $\mu_{eq}$ et de $q_p$ pour ce cas particulier, sont donnés par Marie *et al.* [MAR07a, MAR07c] : $\mu_{eq} = 1$ et $q_p = 1 - \frac{a}{h}$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Nous pouvons donc écrire l'expression de $\sigma_{ref}$ correspondant au cas particulier d'un tube sous pression avec un défaut interne longitudinal, débouchant et infiniment long :

$$\sigma_{ref} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{P}{h - a} \frac{r_i + r_e}{2} \quad \textbf{(V-8)}$$

Au final, on peut écrire l'expression de $C_s^*$ de la façon suivante :

$$C_s^* = K_I^2 \left(1 - \upsilon^2\right) B_2 \, \sigma_{ref}^{n_2 - 1} \quad \textbf{(V-9)}$$

Avec :

- $\sigma_{ref}$ donné par l'équation (V-8),
- $K_I = \left[ \sigma_0 i_0 + \sigma_1 i_1 \left(\frac{a}{h}\right) + \sigma_2 i_2 \left(\frac{a}{h}\right)^2 + \sigma_3 i_3 \left(\frac{a}{h}\right)^3 \right] \sqrt{\pi a}$ , les expressions des $\sigma_i$ (i = 0, 1, 2, ou 3) sont données et dépendent uniquement des paramètres géométriques et de la pression appliquée, alors que les valeurs des $i_i$ sont tabulées.

Connaissant les dimensions du tube, la géométrie de la fissure et le chargement, il est alors facile de calculer une valeur de $C_s^*$.

Remarque :
Le cas d'un défaut longitudinal débouchant *semi-elliptique* interne est également considéré par le code RCC-MR. La démarche pour établir l'expression de $C_s^*$ est identique à celle d'une fissure infiniment longue détaillée ci-dessus. Seules l'expression de $q_p$, pour le calcul de $\sigma_{ref}$, et les valeurs tabulées des $i_i$ diffèrent puisqu'elles font intervenir un paramètre supplémentaire **c** qui correspond au grand axe de l'ellipse.

*Application numérique :*

On considère maintenant un tube soumis à une pression interne de 5 ou 10 bars. Ses dimensions géométriques du tube sont les suivantes :

$r_e$ = 16,1 mm ; $r_i$ = 12 mm ; h = 4,1 mm

Pour cette géométrie, la contrainte circonférentielle qui correspond à une pression interne de 10 bars, vaut 3,5 MPa environ. Le détail du calcul a déjà été présenté au Chapitre III. Et pour une pression interne de 5 bars, elle vaut alors 1,75 MPa.
Pour le calcul de $C_s^*$, il convient alors d'utiliser le jeu de paramètres $B_2$ et $n_2$ déterminé pour les faibles charges (< 9 MPa).

Nous considérerons uniquement le cas d'une fissure infiniment longue. Les calculs ne sont pas détaillés ici, mais le Tableau V-4 récapitule les valeurs de $C_s^*$ en fonction de la profondeur de la fissure et de la pression interne considérée. Pour chaque cas, nous nous sommes référés à la valeur de $C_{exp}^*$ correspondante, via l'équation (V-7). Pour le calcul de B, on assimile le rapport a/h du tube fissuré au rapport a/W des éprouvettes DENT. Ensuite, en reportant la valeur de $C_{exp}^*$ simulé sur la courbe maîtresse, on détermine le temps de vie résiduel $t_R$.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

| | | P = 5 bars | P = 10 bars |
|---|---|---|---|
| **a/h (-)** | **a (en mm)** | **$t_R$** | **$t_R$** |
| 0,2 | 0,82 | 16,4 ans | 6,5 mois |
| 0,3 | 1,23 | 7,1 ans | 2,9 mois |
| 0,5 | 2,05 | 11 mois | 11 jours |

**Tableau V-4 : Calcul de la durée de vie résiduelle d'un tube soumis à une pression interne, avec une fissure infiniment longue : influence de la pression**

Les valeurs de temps à rupture sont faibles. Ce pessimisme de la prédiction est souvent signalé dans la littérature, dans la mesure où la méthode simplifiée de l'approche globale est parsemée de coefficients de sécurité. Par exemple, la fissure est supposée infiniment longue dans le sens longitudinal, ou l'amorçage de la fissure est considéré comme instantané. Il s'agit ici alors d'une prédiction pessimiste ("conservative" en anglais). En l'état, on peut la considérer comme une limite basse de la durée de vie résiduelle. Une étude approfondie sur la sensibilité de la durée de vie résiduelle aux variations de tous les paramètres intervenant est nécessaire. On notera cependant que l'influence de la pression est considérable pour une profondeur de fissure donnée : le passage de 10 à 5 bars induit un facteur 30 environ sur le temps à rupture.

### III.1.4. Discussions

Même si l'approche globale est une méthode qui permet de calculer une valeur de $C^*$ pour une structure fissurée, elle présente toutefois certaines limites quant à l'estimation de sa durée de vie via la courbe maîtresse $C^* = f(t_R)$.
D'une part, on constate que la dispersion expérimentale est très importante pour ce type d'essais, ce qui se répercute sur l'équation de la courbe maîtresse, mais aussi sur la détermination de la longueur de référence $l_{ref}$, utilisée pour se ramener à la courbe maîtresse expérimentale.
De plus, on remarque que les paramètres $B_2$ et $n_2$ de la loi de Norton ont énormément d'influence sur la valeur de $C^*$ et donc de $t_R$. Pour affiner leurs valeurs, il existe deux possibilités :

- La première consiste à réaliser des essais de fluage à très faibles charges (< 7 MPa) sur des éprouvettes lisses, ce qui nécessite d'immobiliser une machine d'essais pendant un temps très long (supérieur à 2 mois).
- L'autre possibilité est d'utiliser les données issues des éprouvettes entaillées via les notions de longueur et de contrainte de référence, pour alimenter la base de données issues des essais sur éprouvettes lisses. C'est cette démarche qui a été appliquée aux éprouvettes NT4 pour déterminer les valeurs de $B_2$ et $n_2$ aux faibles charges (cf. Annexe 5).

Par ailleurs, nous avons considéré ici le cas d'une fissure infiniment longue. Même si ce type de fissure est parfois observé sur des branchements en polyéthylène, nous avons vu au Chapitre I que les fissures longitudinales sont très souvent constituées d'une multitude de fissures semi-elliptiques juxtaposées les unes aux autres. Or le code RCC-MR traite uniquement du cas d'une fissure semi-elliptique isolée. Pour se rapprocher au maximum des caractéristiques des fissures observées à partir des retours d'expérience, il conviendrait de



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

déterminer l'interaction qu'il existe entre ces fissures. Mais cela constitue une étude à part entière.

Enfin, nous avons vu au Chapitre III que l'influence du taux de triaxialité était notable sur les éprouvettes de PE neuf : la vitesse d'ouverture d'entaille diminue quand le taux de triaxialité augmente (on avait alors parlé de rigidification induite par la triaxialité). Or, cette influence n'est pas prise en compte par l'approche globale. Le taux de triaxialité - via le rayon en fond d'entaille - n'intervient nulle part dans le calcul de $C^*$. Dans sa thèse [REG09, REG09c], C. Regrain avait montré le décalage de la courbe maîtresse selon le taux de triaxialité. En effet, la valeur de $C^*$ est constante quel que soit le rayon en fond d'entaille alors que le temps à rupture varie avec le taux de triaxialité sur des éprouvettes de PA6.

En outre, les mécanismes de rupture déduits des faciès de rupture obtenus sur les éprouvettes entaillées de PE "vieilli" indiquent une localisation de l'amorçage de la fissure différente selon le rayon de fond d'entaille considéré :

- Amorçage sur les bords, puis propagation au centre pour les faibles rayons de fond d'entaille (fort taux de triaxialité)
- Amorçage au centre, puis propagation sur les bords pour les forts rayons de fond d'entaille (faible taux de triaxialité)

Pour toutes ces raisons, nous proposons d'utiliser une approche dite « locale » basée sur la simulation par éléments finis du comportement et des mécanismes d'endommagement pour estimer un temps de vie résiduel plus fiable.

Précisons à ce stade qu'une autre méthode est disponible pour évaluer le paramètre $C^*$ : il s'agit d'une méthode numérique grâce à un calcul par éléments finis. Elle permet d'obtenir, à partir d'une loi de comportement choisie de façon appropriée et avec des paramètres finement ajustés, une valeur numérique du paramètre $C^*$, notée $C^*_{num}$. Cette méthode fera l'objet du paragraphe III.3.

## III.2. Approche locale

Comme nous venons de le voir, l'approche globale de la rupture ne peut pas traiter tous les cas industriels ou expliquer certaines tendances expérimentales. Son application aux cas industriels conduit souvent à des estimations très pessimistes (cf. paragraphe III.1.3.3).
L'approche locale de la rupture est une méthodologie alternative qui permet de traiter certains problèmes rencontrés lors de l'application de l'approche globale, comme par exemple la prise en compte du taux de triaxialité et des mécanismes d'endommagement conduisant à la rupture.

Elle consiste à analyser finement ce qui se passe localement en pointe de fissure (mécanismes de déformation et d'endommagement), pour ensuite les modéliser à des fins de simulation numérique via un code de calcul par éléments finis. Pour cela, il est important de bien déterminer le paramètre d'endommagement, les variables qui pilotent cet endommagement et sa valeur critique au moment de la rupture. C'est cette valeur critique qui permettra de prédire la rupture via l'approche locale. Cette discipline est aussi appelée mécanique de l'endommagement.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## III.2.1. Modélisation numérique de la loi de comportement

La modélisation par éléments finis repose avant tout sur une loi de comportement. Celle-ci doit être choisie en fonction du comportement du matériau déterminé expérimentalement (élasto-viscoplastique dans le cas du polyéthylène). Le degré de complexité de cette loi de comportement va dépendre des observations expérimentales à l'échelle macroscopique. Nous présenterons dans un premier temps le modèle retenu pour simuler le comportement et l'endommagement du PE neuf, puis nous déterminerons les paramètres qui permettent d'obtenir un bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation numérique.

### *III.2.1.1 Modèle 2M2C couplé à un modèle d'endommagement*

#### III.2.1.1.1 Historique

Le modèle à Deux Déformations Inélastiques (modèle DDI) a été introduit et développé par Cailletaud en 1995 [CAI95], pour modéliser le fluage dans les matériaux métalliques d'abord, puis dans les matériaux polymères. Ce modèle a été utilisé avec succès par H. Ben Hadj Hamouda pour modéliser le comportement en fluage du polyéthylène [BEN00, BEN07b, BEN09], et X. Lefebvre pour le PA11 [LEF02]. L'originalité de ce modèle repose sur la prise en compte de deux déformations inélastiques issues de deux potentiels visqueux différents. Il sera étendu par la suite à plusieurs déformations inélastiques [CAI95], et pas seulement deux. Supposant que, pour un polymère semi-cristallin, les phases amorphe et cristalline ont des potentiels visqueux différents, le modèle DDI s'avère particulièrement adapté.

Toutefois, aucune loi de mélange, qui serait représentative de la proportion de chacune des phases considérées, n'est utilisée dans ce modèle. Pourtant, le taux de cristallinité, dans le cas d'un polymère semi-cristallin, semblerait pouvoir régir cette loi de mélange. C'est ainsi qu'ont été récemment développés les modèles multi-mécanismes : 2M1C (2 mécanismes, 1 critère) et 2M2C (2 mécanismes, 2 critères) [REG09c]. Dans ces modèles, l'utilisation d'une variable correspondant au taux de cristallinité mesuré expérimentalement, est proposée pour pondérer l'influence de chacune des phases.
Ces deux modèles ont été appliqués au PA6, dans le cadre de la thèse de C. Regrain. Les jeux de paramètres correspondants ont été déterminés et optimisés à partir d'essais mécaniques réalisés pour des sollicitations uniaxiales en traction monotone et en fluage. Il a été démontré que, pour le PA6 de l'étude et avec les jeux de paramètres déterminés, le modèle 2M2C modélise le mieux le comportement en fluage à long terme. Ces travaux nous ont amené à retenir le modèle 2M2C pour modéliser le comportement en fluage du PE.

Par ailleurs, le Chapitre IV a montré, grâce aux observations tomographiques réalisées à l'ESRF sur des éprouvettes issues d'essais interrompus, un endommagement par croissance de cavités. Une partie de ces cavités, les plus grosses mais les moins nombreuses, provient de la décohésion de la matière au niveau de l'interface avec les inclusions (charges, amas de noir de carbone, etc…). L'origine de l'autre population de cavités, plus petites et plus nombreuses, n'est pas clairement établie. Le scénario supposé de la rupture du PE neuf est le suivant. Les crazes présents en amont de la pointe de fissure sont nombreux et plutôt diffus sur quelques centaines de microns, on parle alors de "multicrazing diffus". Leur extension radiale est limitée, ne permettant pas une coalescence des cavités suffisantes pour conduire à la rupture. Le matériau peut continuer à s'allonger dans la direction de la sollicitation, c'est l'apparition d'une striction.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

En revanche, pour le PE "vieilli", ces crazes sont moins nombreux et très localisés sur quelques dizaines de microns. On parle alors de crazing localisé. Dans ce cas, l'extension radiale des cavités est possible et atteint une valeur critique qui mène à la rupture immédiate de l'éprouvette. L'observation des surfaces de rupture a montré une localisation de l'amorçage de la fissure différent selon le taux de triaxialité considéré. Notons que ces observations ont été constatées aussi bien en traction monotone qu'en fluage, pour différents polymères semi-cristallins (PVDF, PA11, POM, PA66…).

Une déformation supplémentaire liée à l'endommagement doit donc être prise en compte dans le modèle numérique. Cette déformation est liée à la croissance des cavités, qui pourrait être considérée comme une déformation volumique permanente.

Depuis plusieurs années, le modèle de Gurson, Tvergaard et Needleman (modèle GTN), implémenté sur le code de calcul Zébulon, a été régulièrement utilisé pour modéliser la rupture ductile par croissance et coalescence de cavités dans les matériaux métalliques. Plus récemment, il a été appliqué avec succès aux matériaux polymères. On peut citer entre autre les travaux de Lafarge [LAF04] et Boisot [BOI09] qui ont montré la pertinence d'utiliser le modèle GTN pour simuler l'endommagement sur du PVDF et du PA11 généré lors d'essais de traction monotone sur éprouvettes lisses et entaillées. Notons toutefois que, dans les deux cas, le modèle GTN a été appliqué à un simple modèle élasto-viscoplastique où un seul potentiel visqueux est considéré. De plus, dans ces travaux, seul un écrouissage isotrope est pris en compte, il n'y a pas d'écrouissage cinématique.
Suite aux résultats des travaux de C. Regrain sur le modèle multi-mécanisme 2M2C, il a été décidé de coupler le modèle d'endommagement GTN au modèle 2M2C. Ce couplage a été récemment implémenté sur le code de calcul Zébulon développé au Centre des Matériaux. Les premières simulations ont montré que ce modèle était capable de localiser l'endommagement soit au centre, soit sur les bords de l'éprouvette, selon le taux de triaxialité considéré [SAI11], et ce, conformément aux observations microscopiques réalisées auparavant.

C'est ce modèle couplé (modèle 2M2C couplé à un modèle GTN) que nous avons choisi d'utiliser dans cette thèse pour simuler le comportement et l'endommagement du PE en conditions multiaxiales. Les équations constitutives sont présentées ci-après.

#### III.2.1.1.2 Equations constitutives

Les équations constitutives du modèle 2M2C sont détaillées dans l'article de C. Regrain paru en 2009 [REG09c] et rappelés à la Figure V-16.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}} = \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^{e} + (1-z)\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^{1} + z\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^{2}$$

$$f^{1} = J\left(\underset{\sim}{\sigma}^{1} - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^{1}\right) - R^{1} - R_0^{1} \qquad f^{2} = J\left(\underset{\sim}{\sigma}^{2} - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^{2}\right) - R^{2} - R_0^{2}$$

$$R^{1} = Q_1\left(1-\exp\left(-b_1\lambda^{1}\right)\right) \qquad R^{2} = Q_2\left(1-\exp\left(-b_2\lambda^{2}\right)\right)$$

$$\underset{\sim}{\sigma}^{1} = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^{1}\right) \qquad \underset{\sim}{\sigma}^{2} = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^{2}\right)$$

$$\underset{\sim}{\beta} = (1-z)\underset{\sim}{\beta}^{1} + z\underset{\sim}{\beta}^{2}$$

$$\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\mathbf{X}}^{1} \\ \underset{\sim}{\mathbf{X}}^{2} \end{pmatrix} = \left(\tfrac{2}{3}\right)\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\alpha}^{1} \\ \underset{\sim}{\alpha}^{2} \end{pmatrix}$$

$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^{1} = \dot{\lambda}^{1}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^{1} \qquad \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^{2} = \dot{\lambda}^{2}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^{2}$$

$$\dot{\underset{\sim}{\beta}}^{1} = \dot{\lambda}^{1}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^{1} - d_1\dot{\underset{\sim}{\beta}}^{1}\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\beta}}^{2} = \dot{\lambda}^{2}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^{2} - d_2\dot{\underset{\sim}{\beta}}^{2}\right)$$

$$\dot{\underset{\sim}{\alpha}}^{1} = \dot{\lambda}^{1}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^{1} - \frac{3D_1}{2C_{11}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^{1}\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\alpha}}^{2} = \dot{\lambda}^{2}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^{2} - \frac{3D_2}{2C_{22}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^{2}\right)$$

**Figure V-16 : Equations constitutives du modèle 2M2C**

La déformation totale $\underset{\sim}{\varepsilon}$ se décompose en une déformation élastique $\underset{\sim}{\varepsilon}^{e}$ et deux déformations inélastiques $\underset{\sim}{\varepsilon}^{i}$ (i = 1 ou 2) : la 1ère est associée à la phase amorphe, alors que la 2ème réfère à la phase cristalline. Les contraintes $\underset{\sim}{\sigma}^{i}$ associées à chacune des phases interviennent dans des critères de plasticité différents $f^{i}$, contrairement au modèle 2M1C où elles sont combinées dans un seul critère *f*. Chaque mécanisme a son propre multiplicateur plastique $\lambda^{i}$ qui s'exprime de la façon suivante :

$$\lambda^{i} = \left\langle \frac{f^{i}}{K_i} \right\rangle^{n_i} \qquad \textbf{(V-10)}$$

Où :

- $K_i$ et $n_i$ sont les coefficients de la loi de Norton,
- $\langle x \rangle$ dénote la partie positive de x : $\langle x \rangle = x$ si x ≥ 0, et $\langle x \rangle = 0$ si x < 0.

On remarque également qu'un couplage entre les écrouissages isotropes $\underset{\sim}{\mathbf{X}}^{i}$ est introduit via le paramètre matériau $C_{12}$.

Le modèle de GTN provient des travaux de Gurson en 1977 [GUR77] où il considère des cavités qui se déforment de manière sphérique dans une matrice rigide parfaitement plastique. Ce modèle fait intervenir une variable d'endommagement notée *f* qui correspond à la fraction volumique de vide dans le matériau.

$$\Phi\left(\underline{\underline{\sigma}}, \sigma_0, f\right) = \frac{{\sigma_{eq}}^{2}}{{\sigma_0}^{2}} + 2f\cosh\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_0}\right) - 1 - f^{2} \qquad \textbf{(V-11)}$$

Avec :

- $\sigma_{eq}$ la contrainte macroscopique équivalente,
- $\sigma_m = \sigma_{kk}/3$ la contrainte macroscopique moyenne du tenseur des contraintes macroscopiques (matrice + porosité) $\underline{\underline{\sigma}}$,
- $\sigma_0$ la limite d'élasticité de la matrice.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Ce modèle, développé à l'origine pour les matériaux métalliques, a été et est encore très couramment utilisé. Cependant, il n'est en général pas utilisé sous cette forme originelle et nous nous intéresserons en particulier aux travaux de Tvergaard [TVE81, TVE82] qui a introduit trois nouvelles variables $q_1$, $q_2$ et $q_3$ afin de prendre en compte l'interaction entre les cavités.

$$\Phi\left(\underline{\underline{\sigma}}, \sigma_y, f\right) = \frac{\sigma_{eq}^{\ 2}}{\sigma_y^{\ 2}} + 2q_1 f \cosh\left(\frac{q_2}{2}\frac{\sigma_{kk}}{\sigma_y}\right) - 1 - q_3 f^2 \qquad \textbf{(V-12)}$$

Où :

- $\sigma_y$ est la contrainte d'écoulement de la matrice écrouissable.

Les travaux de Tvergaard ont montré qu'une amélioration considérable des résultats est obtenue lorsque $q_1 = 1.5$, $q_2 = 1$ et $q_3 = q_1^2$. Par conséquent, dans la suite de l'étude, nous considérons que $q_3 = q_1^2$. Les valeurs de $q_1 = 1.5$ et $q_2 = 1$ seront confirmées plus tard pour les matériaux métalliques.
Dès lors, il apparaît qu'au moment de la rupture, c'est-à-dire dans le cas $\underline{\underline{\sigma}} = 0$, l'équation se résume à $q_1 f = 1$, soit $q_1 = 1/f$, avec $f$ la valeur du taux de porosité au moment de la rupture. Quant au paramètre $q_2$, il intervient, dans le cosinus hyperbolique, sur le taux de triaxialité des contraintes et influe sur l'évolution de l'endommagement.

En 1984, Tvergaard et Needleman [TVE84] proposent de remplacer la porosité véritable du matériau $f$ par une porosité fictive $f_*$, sensée décrire l'apparition de la coalescence au delà d'une porosité critique $f_c$.

Lors de l'implémentation du modèle de Gurson, modifié par Tvergaard et Needleman, dans le code de calcul Zébulon en 2001, Besson *et al.* [BES01] proposent d'intégrer la contrainte scalaire effective $\sigma_*$ qui est une fonction à la fois de la contrainte macroscopique $\underline{\underline{\sigma}}$, et de la porosité $f_*$. L'apport de cette contrainte scalaire effective est de permettre une comparaison directe avec d'autres critères d'endommagement. Le critère de Gurson devient alors (cf. Equation (V-13)) :

$$\Phi\left(\underline{\underline{\sigma}}, \sigma_*, f_*\right) = \frac{\sigma_{eq}^{\ 2}}{\sigma_*^{\ 2}} + 2q_1 f_* \cosh\left(\frac{q_2}{2}\frac{\sigma_{kk}}{\sigma_*}\right) - 1 - q_1^{\ 2} f_*^{\ 2} \qquad \textbf{(V-13)}$$

La démarche consiste donc à coupler le modèle GTN (cf. Equation (V-13)) au modèle 2M2C (cf. Figure V-16), et de l'implémenter sur Zébulon. Les équations constitutives de ce couplage sont explicitées par Saï *et al.* [SAI11]. Le lecteur pourra se référer à cet article pour plus de détails.

Dans ce modèle, seul le paramètre z est déterminé expérimentalement. Il correspond au taux de cristallinité mesuré par DSC (cf. Chapitre III), et vaut 55% dans le cas de PE neuf.
Les autres paramètres à identifier sont récapitulés dans le Tableau V-5.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

| Paramètre | Notation |
|---|---|
| Limite du domaine élastique | $R_0^i$ |
| Paramètres de l'écrouissage isotrope | $Q_i$ et $b_i$ |
| Paramètres de l'écrouissage cinématique | $C_{ii}$ et $D_i$ |
| Loi de Norton | $n_i$ et $K_i$ |
| Paramètres liés à l'interaction | $A$, $C_{12}$ et $d_i$ |
| Paramètres liés à l'endommagement | $q_1^i$ et $q_2^i$ |

**Tableau V-5 : Liste des paramètres à identifier du modèle couplé 2M2C + GTN**

Dans le cas du PE, nous considérerons que l'interaction entre les écrouissages cinématiques des deux mécanismes est négligeable. Tous les paramètres liés à cette interaction sont donc pris égaux à zéro. De plus, par souci de simplicité, nous supposerons que les paramètres liés à l'endommagement sont identiques dans les deux phases, soit $q_1^1 = q_1^2$ et $q_2^1 = q_2^2$.
Au total, 16 paramètres sont finalement à identifier.

### *III.2.1.2 Identification des paramètres*

Dans un premier temps, les coefficients ont été déterminés à partir des essais de traction monotone et de fluage sur éprouvettes lisses, c'est-à-dire pour des sollicitations uniaxiales. Il est important de préciser ici, que les paramètres liés à l'endommagement $q_1$ et $q_2$ n'ont pas été optimisés à ce stade et sont pris égaux à un.

Nous avons ensuite vérifié si ce modèle était également capable de simuler correctement des essais de fluage pour des sollicitations triaxiales. Pour cela, les essais de fluage sur éprouvettes entaillées ont été simulés, avec la même loi de comportement et les mêmes paramètres, pour chaque rayon de fond d'entaille, et pour chaque contrainte nette appliquée. Pour éviter toute hypothèse de contrainte plane / déformation plane, les calculs sont réalisés en 3 dimensions. Les maillages sont présentés à la Tableau V-7, ainsi que les nombres de nœuds, d'éléments et de degrés de liberté associés.

Un bon accord expérience - simulation a été obtenu avec le jeu de paramètres identifié (cf. Tableau V-6).

| Paramètre | Valeur | Paramètre | Valeur |
|---|---|---|---|
| $E$ | 650 MPa | $\upsilon$ | 0,4 |
| $n_1$ | 5 | $n_2$ | 5,4 |
| $K_1$ | 20 MPa.s | $K_2$ | 80 MPa.s |
| $R_0^1$ | 0,01 MPa | $R_0^2$ | 0,01 MPa |
| $Q_1$ | 10 MPa | $Q_2$ | 8 MPa |
| $b_1$ | 38 | $b_2$ | 3,5 |
| $C_{11}$ | 100 MPa | $C_{22}$ | 40 MPa |
| $D_1$ | 15 | $D_2$ | 30 |

**Tableau V-6 : Paramètres de la loi de comportement obtenus après optimisation**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

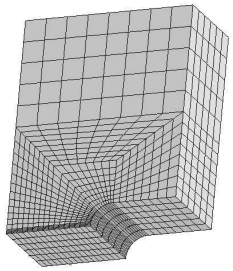
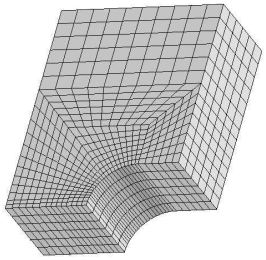
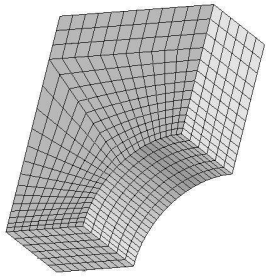
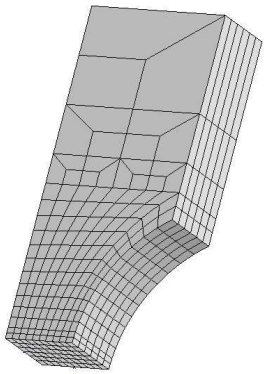
| Eprouvette | Maillage | Nœuds | Eléments | Degrés de liberté |
|---|---|---|---|---|
| R = 0,5 mm |  | 14089 | 2928 | 42267 |
| R = 1 mm |  | 12085 | 2496 | 36255 |
| R = 2 mm |  | 8785 | 1776 | 26355 |
| R = 4 mm |  | 4550 | 906 | 13650 |

**Tableau V-7 : Maillages 3D des éprouvettes entaillées, avec leurs nombres de nœuds, d'éléments et de degrés de liberté**

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

La Figure V-17 présente la comparaison des courbes de fluage expérimentales et numériques pour les éprouvettes $NT_{0,5}$ à $NT_4$ sollicitées à 14 MPa.

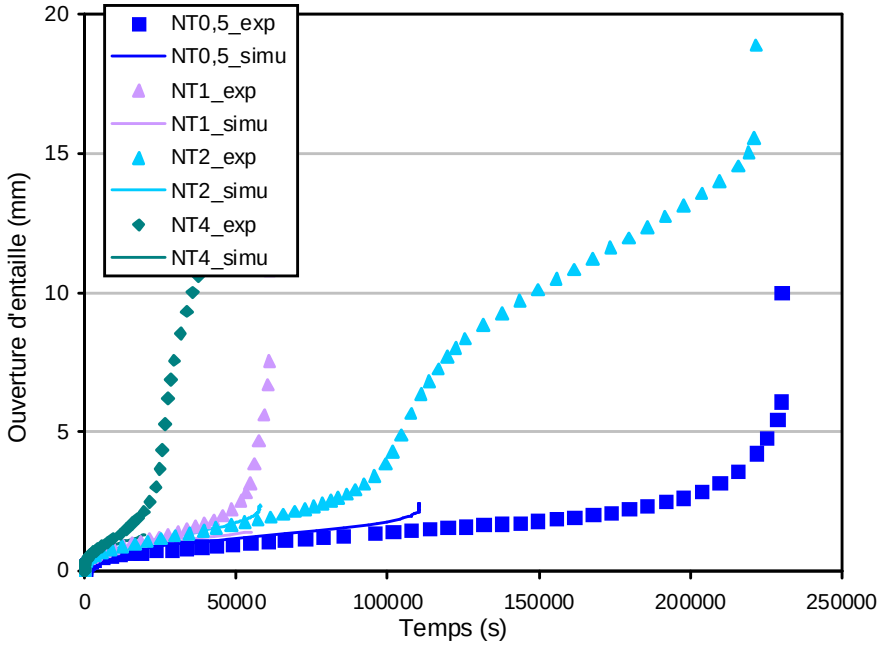



**Figure V-17 : Comparaison expérience – simulation pour R=0,5 mm et R=2 mm sollicités à 14 MPa : courbe globale**

Focalisons-nous dans un premier temps sur la première partie de la courbe de fluage, avant même que l'endommagement par cavitation ou striction n'apparaisse (cf. Figure V-18).

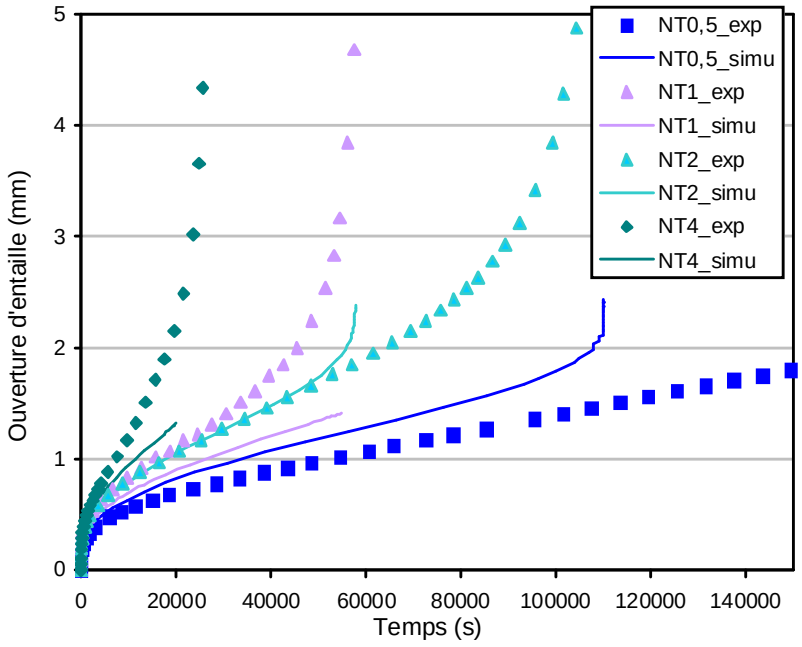



**Figure V-18 : Comparaison expérience – simulation pour R=0,5 mm et R=2 mm sollicités à 14 MPa : zoom sur la 1ère partie de la courbe**

On constate un très bon accord modèle-expérience tant sur le niveau de déformation simulé, que sur la vitesse de déformation. L'écart sur ce dernier paramètre est toutefois un peu plus



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

important pour les éprouvettes $NT_1$ et $NT_4$. Etant donné la forte dispersion expérimentale sur ces essais, on peut estimer que cet écart rentre dans la fourchette de dispersion.

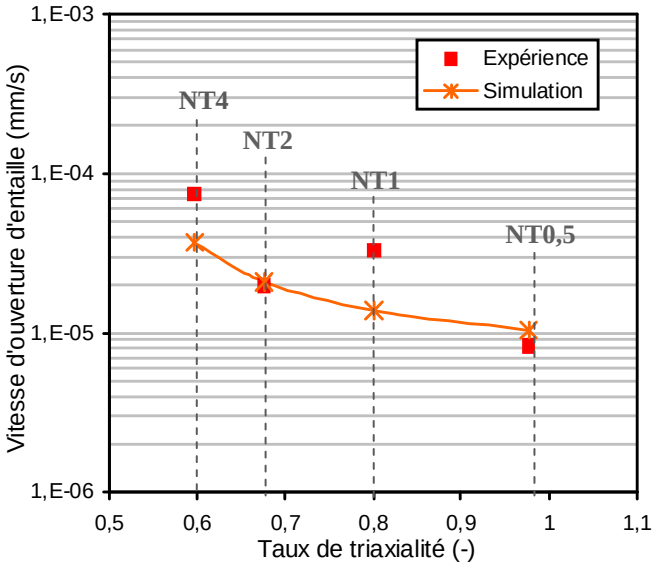



**Figure V-19 : Comparaison des vitesses minimales d'ouverture d'entaille obtenues expérimentalement et par simulation, en fonction du taux de triaxialité et pour une contrainte nette de 14 MPa**

Si l'on considère maintenant la totalité de la courbe de fluage, plusieurs points sont à noter à partir de la Figure V-17.
Tout d'abord, on constate que le point d'inflexion, indiquant l'apparition de l'endommagement, survient plus tôt sur la courbe numérique que sur la courbe expérimentale. Tout l'enjeu de la simulation consiste donc à retarder cette inflexion, en jouant par exemple sur les paramètres d'endommagement $q_1$ et $q_2$, pris jusqu'à maintenant tous deux égaux à un. Mais faute de temps, on s'arrête sur ces coefficients qui serviront de base pour poursuivre l'optimisation.

Par ailleurs, la double inflexion, liée à l'extension d'une striction et observée uniquement sur le PE neuf pour des rayons de fond d'entaille supérieurs ou égaux à 2 mm, induit de très grandes déformations. On a observé qu'au moment de l'apparition du fluage tertiaire sur la courbe numérique, les éléments sont trop distordus. Il nous semble que cette phase correspondant à l'apparition et l'extension d'une striction ne pourra être modélisée qu'en utilisant une technique de remaillage.

### III.2.2. Localisation de l'endommagement

Nous rappelons que la localisation de l'endommagement maximal en fonction du taux de triaxialité n'a été observée que dans le cas de la nuance de PE "vieilli" (cf. Chapitre IV). En effet, nous avons constaté à partir des faciès de rupture que la fissure s'amorce sur les bords de l'éprouvette quand le taux de triaxialité est élevé, et au centre lorsqu'il est faible. La propagation de la fissure amorcée, quant à elle, s'effectue toujours de manière ductile pour étendre et rompre le dernier ligament de fibrilles (au centre ou sur la périphérie).

Cependant, si nous parvenons à simuler numériquement ce phénomène sur la nuance de PE neuf, alors il sera possible de le faire avec les paramètres correspondant à la nuance de PE



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

"vieilli". Comme nous l'avons déjà évoqué, l'enjeu sur le PE neuf sera d'utiliser la technique de remaillage pour simuler les grandes déformations et ainsi faire apparaître une striction.

Rappelons que les paramètres liés à l'endommagement, $q_1$ et $q_2$, n'ont pas été optimisés dans cette thèse. Ils sont restés tous deux égaux à un. Le modèle parvient toutefois à prédire la localisation de l'endommagement maximal en fonction du rayon de fond d'entaille. La Figure V-20 montre la répartition de la porosité dans les éprouvettes $NT_{0,5}$ et $NT_4$, dans la phase amorphe et dans la phase cristalline.

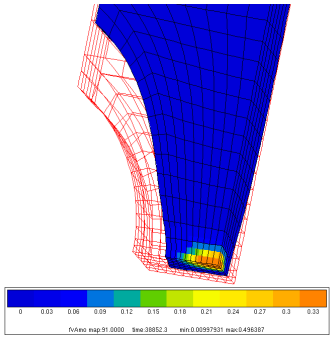
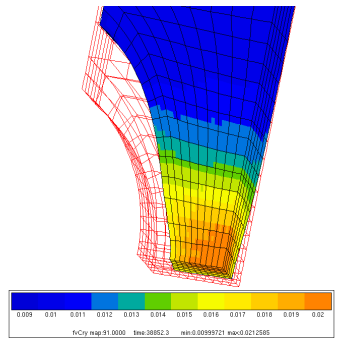
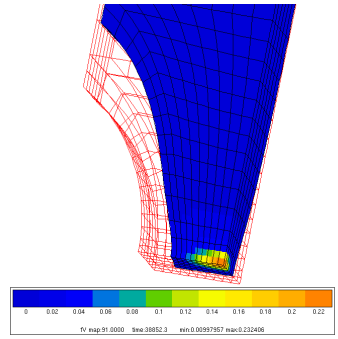
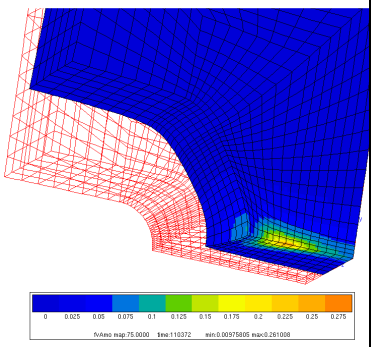
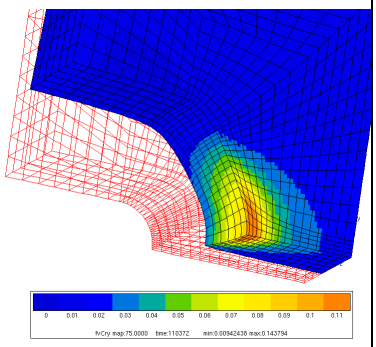
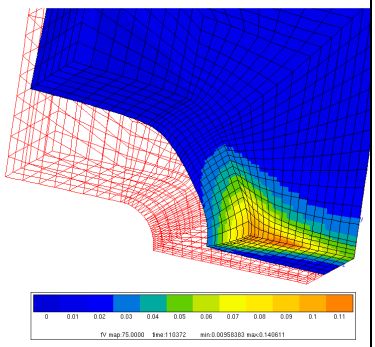
| | Phase amorphe | Phase cristalline | Global |
|---|---|---|---|
| R = 4 mm |  $f_{V_amo}$ max = 49,6 % |  $f_{V_cry}$ max = 2,12 % |  $f_V$ = 23,2 % |
| R = 0,5 mm |  $f_{V_amo}$ max = 26,1 % |  $f_{V_cry}$ max = 14,38 % |  $f_V$ = 14,06 % |

**Figure V-20 : Localisation de l'endommagement selon le rayon de fond d'entaille pour $q_1 = 1$ et $q_2 = 1$**

On remarque tout d'abord que la localisation de l'endommagement maximal diffère selon le rayon de fond d'entaille considéré : il se situe toujours à mi-épaisseur de l'éprouvette, dû à l'effet de déformation plane, mais soit au centre pour R = 4 mm, soit sur le bord de l'éprouvette pour R = 0,5 mm. Cela est cohérent avec ce qui a été observé sur les faciès de rupture de la nuance de PE "vieilli". Le jeu de paramètres identifié est donc capable de simuler la localisation de l'endommagement et donc le lieu de l'amorçage de la fissure.
De plus, on constate, d'après la Figure V-20, que l'endommagement est supérieur dans la phase amorphe que dans la phase cristalline. Le taux de porosité total est calculé selon une simple loi de mélange à partir des porosités dans les phases amorphe et cristalline (cf. Equation (V-14)).

$$f_V = z\ f_{V_cry} + (1-z) f_{V_amo} \qquad \textbf{(V-14)}$$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

L'influence des paramètres $q_1$ et $q_2$ a été mise en évidence dans les travaux de thèse de C. Regrain [REG09].
Le paramètre $q_1$ est l'inverse de la porosité critique. C'est la valeur de la porosité à partir de laquelle les cavités coalescent jusqu'à la rupture de l'éprouvette. C. Regrain a montré que lorsque $q_1$ augmente, c'est-à-dire quand le taux de porosité critique diminue, le stade de fluage tertiaire apparaît bien plus tôt. Ce résultat est conforme aux attentes puisque une porosité critique plus faible est atteinte plus tôt.
Le paramètre $q_2$, quant à lui, permet de calibrer ou contrôler l'effet de la triaxialité sur la cinétique d'endommagement. En effet, il faut remarquer dans l'équation (V-13) que c'est un facteur multiplicatif devant le taux de triaxialité. De ce fait, on peut modérer ou au contraire accentuer, de manière phénoménologique, l'effet de la triaxialité sur la croissance des cavités.

Par manque de temps, l'approche locale n'a pas pu être menée jusqu'à son terme pour prédire la durée de vie résiduelle d'un tube fissuré. Cela demande un travail considérable pour optimiser les paramètres et modéliser la striction. Il convient également de bien déterminer le critère de rupture local qui conduit à la rupture. Une fois que le modèle parvient à prédire de façon correcte le comportement, l'endommagement et la rupture des éprouvettes DENT, il peut être directement appliqué au cas d'un tube fissuré, dans le but de prédire sa durée de vie. Soulignons que l'approche locale qui a été mise en œuvre sur du PVDF [CHA06] avait permis en retour d'expliquer des difficultés d'application de l'approche globale avec l'intégrale J.

Ainsi, cette approche locale, qui repose sur une loi de comportement finement déterminée, peut également être utilisée pour appliquer l'approche globale. En effet, un calcul numérique des paramètres de la mécanique de la rupture K, J et $C^*$ est possible via la modélisation par éléments finis. C'est l'objet du paragraphe suivant : la loi de comportement, déterminée sur les éprouvettes DENT, est appliquée au cas d'un tube fissuré pour calculer le paramètre $C^*$, que nous appellerons $C^*_{\text{numérique}}$.

Enfin, idéalement, il serait judicieux, de comparer le temps à rupture prédit par l'approche locale, et celui correspondant à la valeur de $C^*_{\text{numérique}}$ au moment où le critère de rupture local est atteint. Cela permettrait de comparer le gain apporté par l'approche locale par rapport à l'approche globale, voire de quantifier la marge de sécurité (de pessimisme) obtenue avec l'approche globale.

## III.3. Détermination de $C^*$ par éléments finis

Une autre façon d'utiliser les résultats des modélisations par éléments finis, c'est de déterminer une valeur numérique du paramètre $C^*$, puis de poursuivre par la prédiction de durée de vie en suivant l'approche globale présentée au paragraphe III.1. En reportant cette valeur sur la courbe maîtresse déterminée expérimentalement (cf. paragraphe III.1.2), il sera alors possible d'estimer la durée de vie résiduelle d'un branchement fissuré. En toute rigueur, il faudrait calculer le $C^*_{\text{num}}$ des éprouvettes fissurées, et comparer la valeur obtenue avec celle déterminée avec les données expérimentales $C^*_{\text{exp}}$. Une démarche similaire à celle menée pour le $C^*_s$ devrait être menée ici, c'est-à-dire qu'il faudrait déterminer une relation entre $C^*_{\text{exp}}$ et $C^*_{\text{num}}$. L'objectif est de pouvoir se ramener, à partir d'une valeur de $C^*_{\text{num}}$ calculée pour une structure fissurée quelconque (tube par exemple), à la valeur de $C^*_{\text{exp}}$ correspondante, pour ensuite se reporter à la courbe maîtresse expérimentale. Cette démarche n'a cependant pas pu être appliquée par manque de temps. Nous supposerons que la loi de comportement est



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

suffisamment optimisée pour obtenir un $C^*_{num}$ équivalent au $C^*_{exp}$ déterminé sur éprouvettes DENT.

Nous utiliserons la loi de comportement 2M2C couplée au modèle d'endommagement de type GTN (cf. paragraphe III.2.1.1) pour simuler le comportement d'un tube fissuré soumis à une pression interne, avec les paramètres identifiés qui permettent de simuler les essais de fluage pour des sollicitations uni- et triaxiales, mais aussi de tenir compte de la localisation de l'endommagement maximal (cf. paragraphe III.2.2).

*Cas d'application :*

Le même tube que celui présenté au paragraphe II.3, pour déterminer l'étape d'amorçage des fissures est repris ici. Il s'agit d'un tube de 4,1 mm d'épaisseur et de 12 mm de rayon interne. Nous avons pris comme longueur critique de fissure, le rapport a/W égal à 0,2 [JON11], ce qui correspond à une fissure initiale, due à l'oxydation, de 820 µm.

Le maillage utilisé, ainsi que les conditions aux limites appliquées, sont présentés sur la Figure V-21. Pour réduire le temps de calcul, seule la moitié du tube est modélisée. Des conditions de symétrie selon l'axe Y sont appliquées au ligament restant et à son côté opposé. Les nœuds correspondants à la fissure de 820 µm sont laissés libres (pas de condition aux limites appliquée). Une pression interne de 0,5 MPa (5 bars) est appliquée aux nœuds correspondants à la surface interne du tube (nœuds en jaune sur la Figure V-21). Ce maillage représente au total 1005 éléments et 6484 degrés de liberté.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

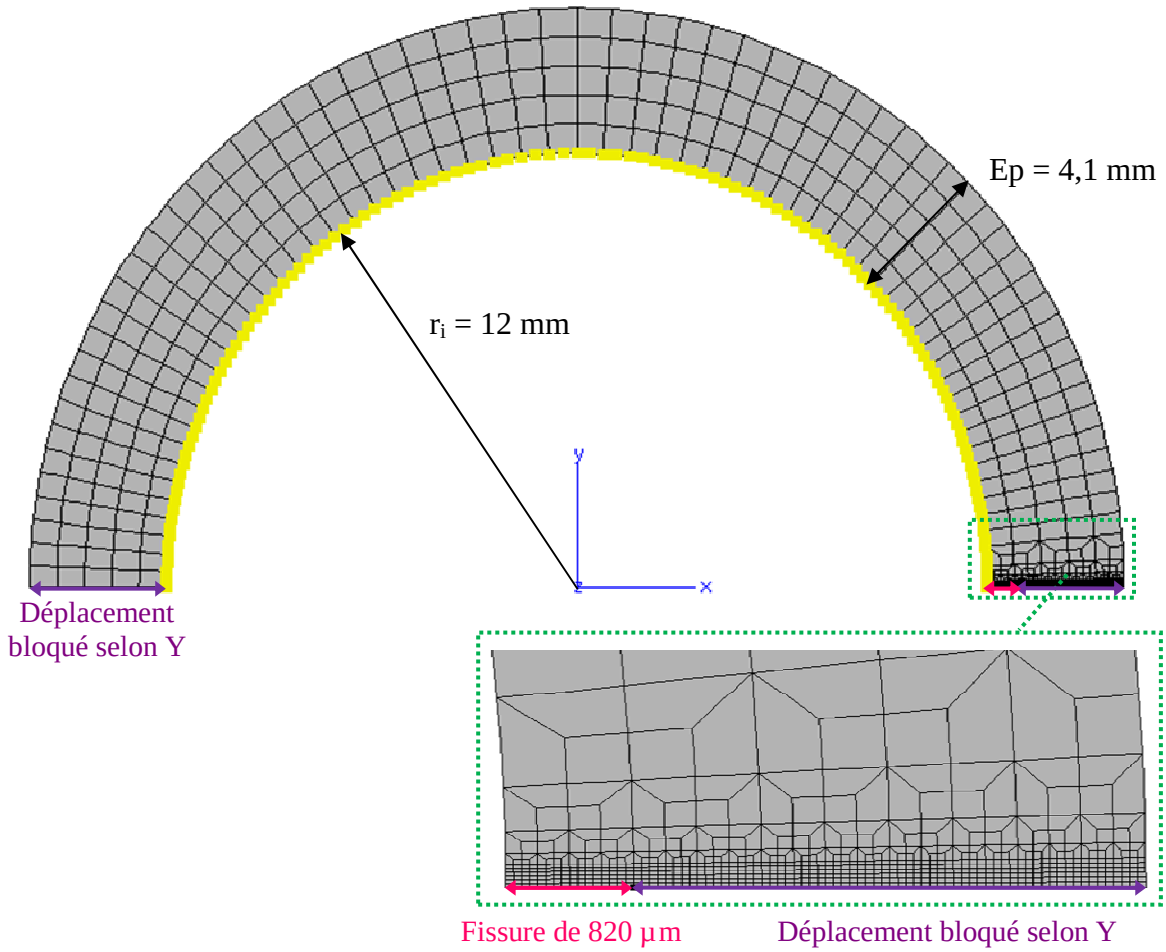



**Figure V-21 : Maillage utilisé et conditions aux limites appliquées pour simuler le comportement d'un tube fissuré sous pression interne**

Des lignes de commandes sont ajoutées pour calculer la valeur du paramètre $C^*$ sur plusieurs contours issus des lèvres de la fissure. Le calcul est mené pour une durée de $5.10^6$ secondes, soit environ 57 jours. Cela représente un temps de calcul (temps CPU) de 20 min environ. Les champs de contraintes obtenus selon l'axe Y sont présentés à la Figure V-22.

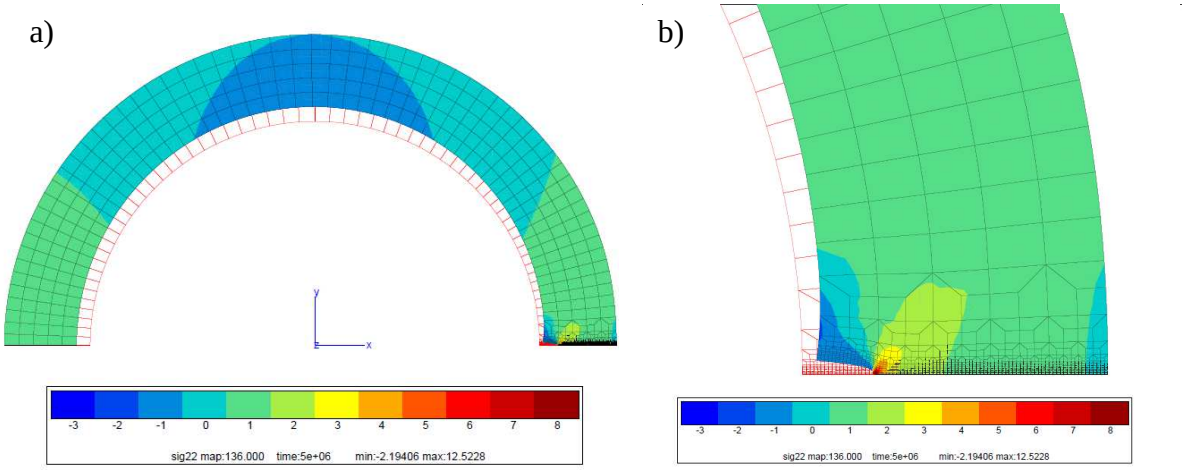



**Figure V-22 : Champ de contraintes obtenu sur un tube fissuré, a) vue globale de la structure, b) zoom sur la pointe de fissure**



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

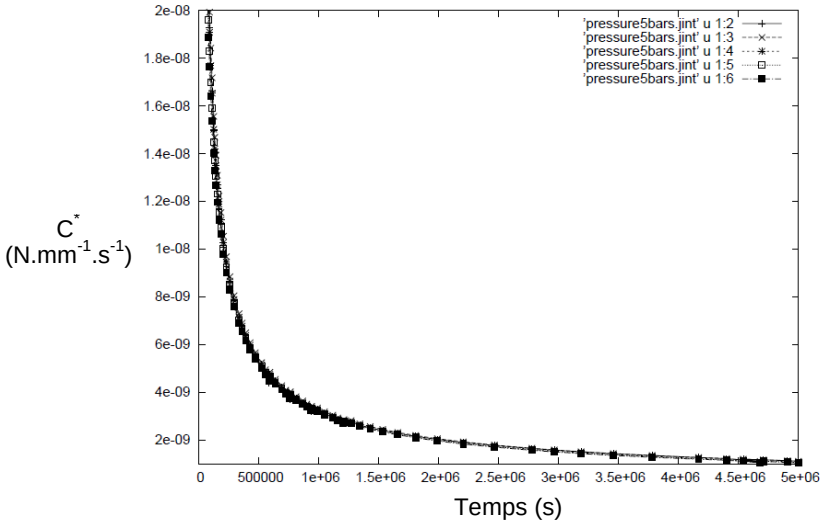



**Figure V-23 : Evolution du paramètre $C^*$, issu de la simulation numérique, en fonction du temps**

La Figure V-23 indique l'évolution du paramètre $C^*$, noté $C^*_{num}$, en fonction du temps de simulation, pour plusieurs contours entourant les lèvres de la fissure. On constate, d'une part, que ce paramètre est indépendant du contour choisi, et d'autre part que sa valeur commence à se stabiliser au bout de $5.10^6$ secondes. Elle vaut alors $10^{-9}$ $N.mm^{-1}.s^{-1}$.

En se reportant sur la courbe maîtresse définie à partir des résultats expérimentaux (cf. Figure V-10), on trouve un temps de vie résiduel de 14,8 ans, valeur à comparer aux 16,4 ans obtenus par la méthode analytique pour la même pression.
La similitude entre les temps à rupture estimés par l'approche globale selon les méthodes simplifiée $C^*_s$ et numérique $C^*_{num}$, nous laisse penser que la loi de comportement est suffisamment optimisée pour que l'écart entre $C^*_{exp}$ et $C^*_{num}$ soit très faible. De plus, étant donné que $C^*_s$ a été calculé avec le jeu de paramètres $B_2$ et $n_2$ correspondant aux faibles charges, cela confirme que la loi de comportement est capable de simuler la rupture de pente observée expérimentalement.

## IV. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était d'utiliser les résultats obtenus dans les chapitres précédents pour proposer un modèle de prédiction de durée de vie d'un tube vieilli. Un scénario de la rupture à deux étages a été proposé : une étape d'oxydation du polyéthylène, qui génère l'amorçage de fissures, et une étape de propagation de ces fissures.

Concernant l'étape d'oxydation, nous avons considéré que le PE s'oxyde de manière uniforme sur l'ensemble de la surface interne du tube. Le modèle cinétique, établi au Chapitre II (échantillons vieillis de façon accélérée au contact de désinfectants pour des concentrations allant de 70 à 4000 ppm), a été appliqué directement au cas d'un tube exposé à une solution de 3 ppm de dioxyde de chlore. Le modèle est utilisé de manière à prédire le temps nécessaire pour atteindre une couche oxydée de 200 µm, valeur maximale observée à partir des retours d'expérience. Cependant, le modèle ne parvient pas à simuler des couches oxydées supérieures à 100 µm. Ceci vient du fait que le PE s'oxyde de façon infinie en surface, ce qui limite la propagation du front d'oxydation dans l'épaisseur. Pour corriger cela, il faudrait intégrer au modèle, le phénomène de chimi-cristallisation qui tend à diminuer le nombre de



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

monomères dans la phase amorphe, susceptibles de réagir, ce qui stopperait l'oxydation en surface et donc favoriserait la pénétration du front d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon. En attendant, une méthode temporaire a été proposée pour estimer le temps nécessaire pour atteindre 200 µm de couche oxydée.

Suite à cette étape d'oxydation s'ensuit une étape d'amorçage de fissures. Le chargement mécanique (pression interne) impose une déformation circonférentielle importante au matériau ductile tel que le PE neuf. La couche oxydée étant plus fragile, cette déformation appliquée est bien au-delà de sa déformation à rupture. Cet état génère l'amorçage de fissures aigües dans tout le volume de la couche oxydée. Ces fissures se propagent de manière instantanée dans la couche oxydée fragile selon le mécanisme établi au Chapitre IV. Ces fissures rencontrent ensuite la couche de PE sain, non oxydé, où elles seront stoppées progressivement. La longueur des fissures est donc toujours légèrement supérieure à l'épaisseur de la couche oxydée fragile. Les fissures les plus critiques vont ensuite se propager progressivement dans le reste du branchement. Cette criticité a été étudiée en sollicitant, en traction monotone et en fluage, des anneaux issus de tube, comportant une simple ou une double fissure (essais Nol Ring). L'analyse de diverses grandeurs mécaniques en fonction de la profondeur relative de la fissure (rapport a/W) a mis en évidence une perte des propriétés mécaniques à partir d'une profondeur de l'ordre de 20% de l'épaisseur totale du tube.

L'étape de propagation de ces fissures a ensuite été modélisée selon deux approches : une approche globale et une approche locale.
L'approche globale repose sur le paramètre $C^*$ proposé par la mécanique de la rupture pour des matériaux visco-élasto-plastiques tel que le PE. Le critère de rupture associé est la courbe maîtresse $C^* = f(t_R)$, où $t_R$ est la durée de vie résiduelle de la structure. Plusieurs méthodes sont possibles pour calculer le paramètre $C^*$ :

- Soit la vitesse minimale d'ouverture d'entaille peut être mesurée expérimentalement (cas des éprouvettes DENT), auquel cas, une formule analytique existe pour calculer un $C^*_{exp}$. La courbe maîtresse est donc utilisable directement pour déterminer la durée de vie résiduelle.
- Soit la vitesse minimale d'ouverture d'entaille n'est pas mesurable (cas d'un tube sous pression), auquel cas, deux méthodes sont à disposition pour estimer une valeur de $C^*$ :
  - Une méthode dite "simplifiée", dont le paramètre calculé est noté $C^*_s$. Ce calcul est issu du code français RCC-MR.
  - Une méthode numérique, dont le paramètre calculé est noté $C^*_{num}$. Ce calcul repose sur une modélisation par éléments finis de la structure fissurée.

  Cependant, pour pouvoir se reporter à la courbe maîtresse expérimentale, il est indispensable de convertir les valeurs estimées de $C^*_s$ et $C^*_{num}$, en un $C^*_{exp}$ équivalent. Cette conversion, qui utilise la notion de longueur de référence, a été largement détaillée dans ce chapitre, mais uniquement dans le cas de la méthode simplifiée. Elle pourrait néanmoins être appliquée de la même manière à la méthode numérique.

Cependant, l'approche globale présente certaines limites, comme par exemple la non-prise en compte de la localisation de l'endommagement maximal (effet du taux de triaxialité) et des mécanismes d'endommagement conduisant à la rupture.
Une méthodologie alternative est l'approche locale. Elle consiste à analyser finement ce qui se passe localement en pointe de fissure (mécanismes de déformation et d'endommagement),



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pour ensuite les modéliser à des fins de simulation numérique via un code de calcul par éléments finis. Le choix de la loi de comportement est donc primordial pour bien simuler ces mécanismes. Les résultats expérimentaux obtenus nous ont conduit à choisir une loi de comportement dite 2M2C (2 mécanismes, 2 critères), déjà éprouvée dans des études précédentes. Elle est constituée de deux potentiels visqueux pondérés par une variable, le taux de cristallinité, via une loi de mélange. Cette loi de comportement a été couplée à un modèle d'endommagement de type Gurson, Tvergaard et Needlman (GTN), qui vise à modéliser la croissance de cavités, comme paramètre d'endommagement, conformément aux observations tomographiques présentées au Chapitre IV. Les paramètres du modèle 2M2C, couplé au modèle GTN, ont été optimisés, en partie, à partir des essais de traction monotone et de fluage sur éprouvettes lisses et entaillées. Seuls les paramètres d'endommagement sont restés égaux à un. Néanmoins, le jeu de paramètres obtenu montre qu'il est possible de modéliser la localisation de l'endommagement maximal au centre ou sur les bords de l'éprouvette, selon de rayon de fond d'entaille.

L'approche locale n'a pas pu être menée à son terme. Celle-ci requiert en effet, une optimisation fine des paramètres, ainsi qu'une bonne définition du critère de rupture. Dans le cas du PE "vieilli", ce critère correspond à un taux de porosité critique (coalescence des cavités), alors que dans le cas du PE neuf, il n'est pas encore totalement élucidé. Ce pourrait être une élongation critique de la striction, ou encore une taille critique atteinte par la deuxième population de cavités, qui génèrerait l'amorçage de la fissure. Néanmoins, quelque soit le critère, c'est cette valeur critique qui permettra de prédire la rupture via l'approche locale. Etant donné que de larges déformations sont mises en jeu dans le cas du PE neuf, il est indispensable d'utiliser une technique de remaillage, pour pouvoir mener le calcul jusqu'à son terme, c'est-à-dire jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# Conclusion & Perspectives

La durabilité des structures en polymère est un domaine en plein développement sachant le nombre croissant d'applications constaté depuis quelques décennies. Ces structures sont souvent dimensionnées de manière à résister aux contraintes mécaniques avant leur mise en service. Mais face aux agressions environnementales diverses auxquelles elles sont exposées en service, leur comportement à long terme doit aussi être pris en compte. On parle alors de calcul de durabilité, pour laquelle, il est impératif de disposer de modèles de prédiction de durée de vie couplant à la fois la dégradation physico-chimique du matériau, ainsi que son impact sur le comportement mécanique de la structure. C'est l'objectif de ces travaux de thèse, qui ont été réalisés au sein de deux laboratoires spécialisés respectivement dans ces deux problématiques : le PIMM et le Centre des Matériaux.

Nous nous sommes intéressés en particulier aux canalisations sous pression en polyéthylène, utilisées pour le transport d'eau potable. L'utilisation de désinfectants, tels que le chlore ($Cl_2$) ou le dioxyde de chlore ($ClO_2$), est indispensable pour assurer une bonne qualité microbiologique de l'eau potable distribuée. Cependant, leur pouvoir oxydant n'est pas sans impact sur la durée de vie des tubes : des ruptures prématurées ont été constatées depuis 2003 par les exploitants. Veolia souhaitait donc disposer d'un modèle prédictif lui permettant de renouveler les canalisations de manière à anticiper ces ruptures. Nous avons alors cherché dans un premier temps à comprendre l'interaction qui existe entre le polyéthylène (PE), polymère semi-cristallin, et le chlore, le cas du dioxyde de chlore ayant été déjà traité dans la littérature. Parallèlement, l'impact de cette dégradation sur le comportement, l'endommagement et la rupture du PE, a été étudié de manière originale à travers deux matériaux modèles, représentatifs d'un état neuf et d'un état oxydé. Revenons maintenant sur les résultats marquants obtenus dans cette étude, qui ont conduit à établir un modèle prédictif, physiquement motivé.

L'interaction entre le chlore et le PE a été caractérisée à partir d'échantillons avec et sans stabilisants, vieillis de façon accélérée au contact de solutions de chlore de 70, 400 et 4000 ppm. L'apparition de carbonyles, associée à une chute significative de la masse molaire, nous a conduits à conclure quant à une oxydation radicalaire du PE par coupures statistiques de chaînes, avec amorçage extrinsèque. Un modèle cinétique a été proposé, en ajoutant au mécanisme de thermooxydation pure du PE, les équations relatives à l'amorçage extrinsèque par une espèce radicalaire chlorée. Les constantes de vitesse des nouvelles réactions ont été ajustées de manière à simuler au mieux les résultats expérimentaux obtenus lors des essais accélérés.
Dans le cas d'échantillons épais, la propagation du front d'oxydation a pu être quantifiée par imagerie infrarouge. L'analyse par microsonde de Castaing a mis en évidence la présence de l'élément chlore dans l'échantillon, sur une profondeur équivalente à l'épaisseur de la couche oxydée. L'ajout d'un terme diffusionnel au modèle cinétique, dont le coefficient de diffusion a été optimisé par méthode inverse, a permis de simuler la croissance de la couche oxydée au cours de l'exposition. Le modèle ainsi proposé est valide sur une gamme de concentration allant de 70 à 4000 ppm de chlore. Il sera utilisé par extrapolation aux faibles concentrations en chlore (de l'ordre de quelques ppm).

La caractéristique physique principale résultant de l'oxydation du PE étant une chute de sa masse molaire, deux nuances de PE de différentes masses molaires (représentatives d'un état neuf et d'un état vieilli) ont été retenues pour étudier l'influence de cette oxydation sur le comportement en fluage. Les résultats des essais mécaniques ont mis en évidence une rigidification et une fragilisation du PE induite par l'oxydation, pour des sollicitations



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

uniaxiales et multiaxiales (éprouvettes lisses et entaillées). L'influence du taux de triaxialité a été étudiée en faisant varier le rayon de fond d'entaille des éprouvettes entaillées.
Un critère global de fragilisation, établi à l'échelle macroscopique, a pu être proposé à partir de la forme de la courbe de fluage obtenue (simple ou double inflexion). Il repose sur une comparaison entre le temps de formation de la striction et le temps à rupture de l'éprouvette. Différents paramètres peuvent modifier le mode de rupture du PE. Ainsi, l'augmentation de la contrainte, du taux de triaxialité, de la profondeur de la fissure et du degré de vieillissement sont autant de facteurs qui contribuent à fragiliser le PE.
Enfin, par analogie avec le comportement en traction monotone d'un autre polymère semi-cristallin, le PA11, un critère de fragilisation équivalent a été proposé pour ce type de chargement.

Nous avons ensuite cherché à comprendre comment s'endommage et se rompt le PE à l'échelle de sa microstructure. Pour cela, la technique de tomographie à rayons X nous a permis d'identifier les mécanismes, et donc de proposer un scénario de rupture du PE selon son degré de vieillissement.
L'endommagement repose sur un taux de vide correspondant à la présence de cavités dans une zone endommagée. Pour des taux de triaxialité modérés, la morphologie, la distribution et l'orientation de ces cavités sont similaires quelle que soit la nuance de PE considérée. Les cavités apparaissent de forme ovale, et sont séparées par des parois. Elles s'orientent de manière à suivre le rayon de courbure de la striction sur les bords alors qu'au centre, elles sont parallèles à l'axe de sollicitation. L'endommagement maximal se localise au centre de l'éprouvette. La coalescence des cavités est l'étape ultime qui conduit à la rupture de l'éprouvette.
Pour des taux de triaxialité élevé, la présence de crazes a pu être observée sur des éprouvettes pré-fissurées issues d'essais interrompus. Les notions de "multicrazing diffus" et de "crazing localisé" ont été définies à partir des observations en pointe de fissure, sur les nuances de PE neuf et de PE "vieilli" respectivement. Le nombre de crazes, leur diamètre moyen et la hauteur sur laquelle ils se localisent, permettent de qualifier de diffus ou localisé, le phénomène de crazing d'un matériau. Ainsi, le "multicrazing diffus" est associé à l'apparition d'une striction puisqu'il ne permet pas la coalescence rapide des cavités. En revanche, le phénomène de crazing localisé conduit à une coalescence radiale des cavités, et donc à la rupture rapide de l'éprouvette.
Les critères de fragilisation global, tel que défini précédemment, et local (crazing diffus ou localisé) sont complémentaires et permettent d'expliquer l'allure des courbes de fluage obtenues.

Enfin, pour faire le lien entre ces différents résultats, un scénario de la rupture d'un branchement sous pression au contact de désinfectant, a été proposé à partir des retours d'expérience que nous avons caractérisés. Il se divise en deux étages : une étape d'oxydation du polyéthylène, qui génère l'amorçage de fissures, et une étape de propagation de ces fissures.
L'étape d'oxydation est modélisée à partir du modèle cinétique établi au chapitre II. Il est utilisé de manière à prédire le temps nécessaire pour atteindre une couche oxydée de 200 µm, valeur maximale observée à partir des retours d'expérience.
Suite à cette étape d'oxydation s'ensuit une étape d'amorçage de fissures. Le chargement mécanique (pression interne) impose une déformation circonférentielle supérieure à la déformation à rupture de la couche de PE vieilli, ce qui génère une multifissuration (ou faïençage) de la surface interne du branchement. Nous stipulons qu'au moins une fissure



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

atteint la profondeur critique, établie, à partir d'essais spécifiques, à 20% de l'épaisseur totale du tube.

Deux méthodologies sont proposées pour prédire la durée de vie résiduelle d'un branchement contenant une fissure déjà amorcée :

- Une approche globale (méthode de type "ingénieur") qui repose sur le paramètre $C^*$ proposé par la mécanique de la rupture pour des matériaux visco-élasto-plastiques tel que le PE. Le critère de rupture associé est la courbe maîtresse corrélant $C^*$ au temps à rupture $t_R$, établi à partir des résultats expérimentaux sur éprouvettes fissurées. Une méthode analytique dite "simplifiée" et une méthode numérique, basée sur une modélisation par éléments finis, sont proposées pour calculer le paramètre $C^*$ d'une structure initialement fissurée dont on ne connaît que les dimensions géométriques (cas d'un tube sous pression).
- Une approche locale qui repose sur la modélisation par éléments finis du comportement d'une structure fissurée. Elle consiste à se baser sur les mécanismes de déformation et d'endommagement, analysés au préalable. La loi de comportement retenue pour notre PE, est une loi dite 2M2C (2 mécanismes, 2 critères) couplée à un modèle d'endommagement de type Gurson, Tvergaard et Needlman (GTN), qui vise à modéliser la croissance de cavités, comme paramètre d'endommagement, conformément aux observations tomographiques réalisées. Les paramètres de cette loi de comportement ont été ajustés à partir de l'ensemble de la base de données expérimentale constituée pendant ces travaux de thèse. Cependant, l'approche locale n'a pas pu être menée à son terme. Elle requiert en effet, une optimisation fine des paramètres, ainsi qu'une bonne définition du critère de rupture : une porosité critique pour le PE "vieilli", alors que pour le PE neuf, celui-ci reste à élucider.

La méthodologie appliquée nous a permis d'atteindre l'objectif fixé, à savoir la prédiction de la durée de vie d'un tube sous pression en contact avec des désinfectants (chlore et/ou dioxyde de chlore). Les deux modèles, complémentaires, développés dans cette thèse, ont été établis à partir de caractérisations expérimentales d'échantillons, selon diverses techniques. Ils ont ensuite été utilisés pour simuler le vieillissement et le comportement d'un branchement en service.
Comme tout modèle, ceux développés dans cette étude présentent des limites. Les points énoncés ci-dessous nécessiteraient des études complémentaires pour affiner la prédiction :

- Modèle cinétique de dégradation chimique :
  - Les paramètres cinétiques ont été ajustés pour des gammes de concentrations allant de 70 à 4000 ppm de chlore. Pour l'utiliser de manière rigoureuse à des faibles concentrations (quelques ppm), il conviendrait de réaliser des essais complémentaires pour optimiser les valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de diffusion à de telles concentrations, et ainsi étendre le domaine de validité.
  - Par souci de simplicité, un seul type d'antioxydant est pris en compte dans ce modèle. Il s'agit des antioxydants phénoliques primaires. Cependant, le rôle finalement non négligeable des phosphites (antioxydants secondaires) à basse température a été démontré récemment par Djouani *et al.* [DJO11]. Une étude approfondie sur la réactivité des antioxydants au contact du chlore permettrait de déterminer expérimentalement la valeur des constantes de vitesse des réactions associées. En effet, bien que l'efficacité des stabilisants soit limitée



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pour des concentrations en chlore très élevées, leur rôle ne doit cependant pas être négligé pour des gammes de concentrations de l'ordre de quelques ppm (valeur couramment appliquée sur les réseaux d'eau potable).

- De plus, le modèle repose sur l'hypothèse de l'existence d'une espèce radicalaire chlorée, bien que celle-ci n'ait pas encore été mise en évidence à ce jour. Des essais par résonnance para-électromagnétique (RPE) permettraient de statuer sur ce point.
- L'application du modèle à un branchement a montré qu'il était difficile d'atteindre une épaisseur de couche oxydée supérieure à 100 µm. En effet, le PE s'oxyde de manière infinie en surface, limitant ainsi la propagation du front d'oxydation dans l'épaisseur. L'intégration au modèle du phénomène de chimi-cristallisation permettrait de faire diminuer le nombre de monomères susceptibles de réagir dans la phase amorphe, et donc de ralentir l'oxydation en surface, favorisant ainsi la pénétration du front d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon.
- Enfin, une étude paramétrique approfondie serait nécessaire pour déterminer l'influence de chaque paramètre physique déterminé dans cette étude, mais aussi le poids de chacune des hypothèses émises pour développer ce modèle.

- Modèle mécanique de propagation de fissure :
  - Approche globale :

La courbe maîtresse $C^* = f(t_R)$, utilisée pour cette approche, a été construite à partir de résultats expérimentaux sur éprouvettes de PE neuf fissurées (DENT). Un certain nombre de paramètres pourraient avoir une influence sur celle-ci. On peut citer entre autre, la dépendance vis-à-vis de :

- la géométrie d'éprouvettes : des essais sur éprouvettes CT par exemple permettrait de répondre à cette question.
- du vieillissement du matériau : autrement dit, la courbe maîtresse est-elle identique pour les deux nuances de PE ? Pour y répondre, il conviendrait de réaliser des essais de rupture sur des éprouvettes fissurées de PE "vieilli". Dans le cas du PA6, la courbe maîtresse reste la même que le matériau soit sec ou humide [REG09], le vieillissement n'a donc pas d'influence sur le critère de rupture du PA6.
- la température : celle-ci tend à faire chuter les propriétés mécaniques des polymères. Comment se répercute-t-elle sur la courbe maîtresse ? Des résultats obtenus sur du PEMD ont montré une indépendance de la courbe maîtresse à 60°C et 80°C [BEN07]. Il serait intéressant de les comparer à nos résultats obtenus à température ambiantes.

Par ailleurs, le calcul du paramètre $C^*$ selon la méthode simplifiée pour des structures dont la mesure de l'ouverture de l'entaille n'est pas possible, est très dépendant de la valeur des paramètres $B_2$ et $n_2$ de la loi de Norton. Des essais de fluage à très faibles charges permettraient d'affiner ces valeurs, et donc de confirmer la rupture de pente de la loi de fluage, dont nous soupçonnons fortement l'existence.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

- Approche locale :

Pour pouvoir, à terme, simuler numériquement la rupture d'un branchement, il est indispensable de simuler correctement, dans un premier temps, la rupture des éprouvettes de laboratoire.

Une optimisation fine et poussée des paramètres de la loi de comportement est indispensable pour pouvoir simuler la double inflexion que l'on observe sur certains essais de fluage. Mais pour y parvenir, les grandes déformations mises en jeu imposent de remailler l'éprouvette à chaque pas de temps. Cependant, la résolution des difficultés numériques associées à cette technique est encore à l'état de recherche.

De plus, les critères de rupture, dépendant de l'état de vieillissement du matériau, doivent être intégrés au modèle. Un taux de porosité critique a été proposé dans le cas du PE "vieilli" à partir des observations tomographiques. Des essais complémentaires pourraient permettre d'estimer cette valeur critique, qui conduit à la ruine de l'éprouvette lorsqu'elle est atteinte. Dans le cas du PE neuf, ce critère est encore à définir expérimentalement : s'agit-il d'une porosité critique atteinte par la deuxième population de cavité, ou d'une élongation critique ?

Par ailleurs, le modèle d'endommagement GTN repose sur la croissance de cavités pré-existantes. La germination de ces cavités n'a pas été abordée ici. Si une germination des cavités est démontrée expérimentalement, alors elle devra être prise en compte dans le modèle GTN, par l'ajout d'un terme supplémentaire.

Enfin, la dépendance de la propagation de fissures par rapport à la taille du maillage est un problème récurrent de l'approche locale. Pour remédier à cela, les numériciens proposent l'approche non-locale qui n'a pas été abordée dans cette thèse. C'est une piste intéressante qui est investiguée dans le cas des matériaux métalliques, mais un peu en retrait pour les polymères.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# Références bibliographiques

[ADD06] Addiego F. (2006). *Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage*. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

[ALB92a] Alberola N., Cavaille J.Y., Perez J. (1992). Mechanical γ and β relaxations in polyethylene - I. Glass transitions of polyethylene. *European Polymer Journal*, 28, pp.935-948.

[ALB92b] Alberola N., Cavaille J.Y., Perez J. (1992). Mechanical γ and β relaxations in polyethylene - II. Physical models of the mechanical γ relaxation in polyethylene. *European Polymer Journal*, 28, pp.949-953.

[ARG77] Argon A.S., Hannoosh J.G. (1977). Initiation of crazes in polystyrene. *Philosophical Magazine*, 36, pp. 1195-1216.

[ARG90] Argon A.S., Cohen R. (1990). Crazing and toughness of block copolymers and blends. *Advanced Polymer Science*, 91-92, pp. 301-351.

[ARS96] Arsène S., Bai J. (1996). A new approach to measuring transverse properties of structural tubing by a ring test. *Journal of Testing and Evaluation*, 24, pp. 386-391.

[ARS98] Arsène S., Bai J. (1998). A new approach to measuring transverse properties of structural tubing by a ring test: experimental investigation. *Journal of Testing and Evaluation*, 26, pp. 26-30.

[ASS90] Assessment Procedure R5. (1990). An assessment procedure for the high temperature response of structures. *Nuclear Electric plc*., Issue 1.

[AST06] Distribution de l'eau de l'ASTEE. (2006). Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine. 1ère édition.

[AST08] Distribution de l'eau de l'ASTEE. (2008). Maîtrise de la qualité de l'eau dans les réseaux de distribution. Tome 1. Nature et origine des problèmes de qualité. 1ère édition.

[AUD94] Audouin L., Langlois V., Verdu J., De Bruijn J.C.M. (1994). Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *Journal of Materials Science*, 29, pp. 569-583.

[AUD95] Audouin L., Gueguen V., Tcharkhtchi A., Verdu J. (1995). "Closed loop" mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation. *Journal of Polymer Science*, 33, pp. 921-927.

[AZH09] Azhdar B., Yu W., Reitberger T., Gedde U.W. (2009). A new method for assessing the efficiency of stabilizers in polyolefins exposed to chlorinated water media. *Polymer Testing*, 28, pp. 661-667.

[BAU1] Baudet C., Grandidier J-C., Cangémi L. (2011). A damage model for the blistering of polyvinylidene fluoride subjected to carbon dioxide



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

decompression. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59, pp. 1909-1926.

[BEN00] Ben Hadj Hamouda H. (2000). *Endommagement et fissuration en fluage de polyéthylènes extrudés : Approche globale – Approche locale*. Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris.

[BEN01] Ben Hadj Hamouda H., Simoes-Betbeder M., Grillon F., Blouet P., Billon N., Piques R. (2001). Creep damage mechanisms in polyethylene gas pipes. *Polymer*, 42, pp. 5425-5437.

[BEN07] Ben Hadj Hamouda H., Laiarinandrasana L., Piques R. (2007). Viscoplastic behavior of a medium density polyethylene (MDPE): Constitutive equations based on double nonlinear deformation model. *International Journal of Plasticity*, 23, pp. 1307-1327.

[BEN07b] Ben Hadj Hamouda H., Laiarinandrasana L., Piques R. (2007). Fracture mechanics global approach concepts applied to creep slow crack growth in a medium density polyethylene (MDPE). *Engineering Fracture Mechanics*, 74, pp. 2187-2204.

[BEN09] Ben Hadj Hamouda H., Laiarinandrasana L., Piques R. (2007). A local approach to creep fracture by slow crack growth in an MDPE: Damage modelling. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 86, pp. 228-238.

[BER80] F.M. Beremin. (1980). Calculs élastoplastiques par la method des elements finis d'éprouvettes axisymétriques entaillées circulairement. *Journal de la Mécanique*, Vol. 4, No. 3.

[BES01] Besson J., Steglich D., Brocks W. (2001). Modeling of crack growth in round bars and plane strain specimens. *International Journal of Solids and Structures*, 38, pp. 8259-8284.

[BIL80] Billingham N.C., Calvert P.D. (1980). *Development in Polymer Stabilization*. Ed. G. Scotted, Applied Science Publishes, p. 139.

[BLA11] Blaise A. (2011). *Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi-cristallin déformé, par tomographie X et diffraction de lumière polarisée*. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

[BOI09] Boisot G. (2009). *Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du PolyAmide 11 pur et renforcé choc*. Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris.

[BOI09b] Boisot G., Fond C., Laiarinandrasana L., Hochstetter G. (2009). *Damage mechanisms in rubber-toughened polyamide 11*. 14th international conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, April 2009.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[BOI11] Boisot G., Laiarinandrasana L., Besson J., Fond C., Hochstetter G. (2011). Experimental investigations and modeling of volume change induced by void growth in PolyAmide 11. *International Journal of Solids and Structures*, 48, pp. 2642-2654.

[BOL46a] Bolland J.L., Gee G. (1946). Kinetics studies in the chemistry of rubbers and related materials II – The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Trans Faraday Society*, 42, pp. 236-243.

[BOL46b] Bolland J.L., Gee G. (1946). Kinetics studies in the chemistry of rubbers and related materials III – Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. *Trans Faraday Society*, 42, pp. 244-252.

[BOY85a] Boyd R.H. (1985). Relaxation process in crystalline polymers: experimental behavior – a review. *Polymer*, 26, pp. 323-474.

[BOY85b] Boyd R.H. (1985). Relaxation process in crystalline polymers: molecular interpretation – a review. *Polymer*, 26, pp. 1123-1133.

[BRI52] Bridgman P.W. (1952). *Studies in large plastic flow and fracture with special emphasis on the effects of hydrostatic pressure*. McGraw-Hill, Chapter I, The effect of nonuniformities of stress at the neck of a tension specimen, pp. 9-37.

[BRO07] Brown N. (2007). Intrisic lifetime of polyethylene pipelines. *Polymer Engineering and Science*, 47, pp. 477-480.

[CAD02] Cador J-M. (2002). *Le renouvellement du patrimoine en canalisations d'eau potable*. In : Le patrimoine des canalisations d'AEP en France. Université Caen-Basse Normandie, Geophen, UMR 6554 LETG.

[CAI95] Cailletaud G., Saï K. (1995). Study of plastic / viscoplastic models with various inelastic mechanisms. *Intenational Journal of Plasticity*, 11, pp. 991-1005.

[CAL66] Calvert J.G., Pitts J.N. (1966). *Photochemistry*. John Wiley and Sons Inc., New-York London Sydney, pp. 8150-827.

[CAL79] Calvert P.D., Billingham N.C. (1979). Loss of additives from polymers: a therotical model. *Journal of Applied Polymer Science*, 24, pp. 357-370.

[CAR69] Carlsson D.J., Wiles D.M. (1969). The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products. *Macromolecules*, 2, pp. 587-597.

[CAS07] Castagnet S., Deburck Y. (2007). Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer. *Materials Science and Engineering A*, 448, pp. 56-66.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[CHA06] Challier M., Besson J., Laiarinandrasana L., Piques R. (2006). Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (PVDF) at 20°C: Experiments and modelling. *Engineering Fracture Mechanics*, 73 (1), pp. 79-90.

[CHO05] Choi B-H., Zhou Z., Chudnovsky A., Stivala S.S., Sehanobish K., Bosnyak C.P. (2005). Fracture initiation associated with chemical degradation: observation and modeling. *International Journal of Solids and Structures*, 42, pp. 681-695.

[CHO07] Choi B-H., Chudnovsky A., Sehanobish K. (2007). Stress corrosion cracking in plastic pipes: observation and modeling. *International Journal of Fracture*, 145, pp. 81-88.

[CHO08] Chopard P. *et al.* (2008). *Etude du comportement des branchements en polyéthylène utilisés pour le transport d'eau potable en présence de chlore*. Congrès ASTEE, Nîmes, France.

[CHO09] Choi B-H., Chudnovsky A., Paradkar R., Michie W., Zhou Z., Cham P-M. (2009). Experimental and theoretical experimentation of stress corrosion crack (SCC) growth of polyethylene pipes. *Polymer Degradation and Stability*, 94, pp. 859-867.

[COL03a] Colin X., Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2003). About a quasi-universal character of unstabilized polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, 80, pp. 67-74.

[COL03b] Colin X., Fayolle B., Audouin L., Verdu J., Duteurtre X. (2003). *Vieillissement thermooxydant des polymères: un pas vers la modélisation cinétique*. Vieillissement et durabilité des matériaux. Lavoisier Tec&Doc, Paris, chap. 3, pp. 65-98.

[COL04] Colin X., Audouin L., Verdu J. (2004). Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 86, pp. 309-321.

[COL08] Colin X., Audouin L., Verdu J. (2008). Lifetime prediction of polyethylene pipes transporting drinking water in the presence of chlorine dioxyde. *AIP Conference Proceedings*, 1042, pp. 281-284.

[COL09a] Colin X., Audouin L., Verdu J., Rozental-Evesque M., Rabaud B., Martin F., Bourgine F. (2009). Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part I: Chemical aspects. *Polymer Engineering and Science*, 49, pp. 1429-1437.

[COL09b] Colin X., Audouin L., Verdu J., Rozental-Evesque M., Rabaud B., Martin F., Bourgine F. (2009). Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II: Lifetime prediction. *Polymer Engineering and Science*, 49, pp. 1642-1652.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[DEA01] Dear J.P., Mason N.S. (2001). The effects of chlorine depletion of antioxydants in polyethylene. *Polymers & Polymer Composites*, 9, pp. 1-13.

[DEA06] Dear J.P., Mason N.S. (2006). Effect of chlorine on polyethylene pipes in water distribution network. *Journal of Materials – Design and Applications (Part L)*, 220, pp. 97-111.

[DEB11] Deblieck R., Van Beek D.J.M, Remerie K., Ward I.M. (2011). Failure mechanisms in polyolefins: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network. *Polymer*, 52, pp. 2979-2990.

[DEC73] Decker C., Mayo F.R., Richardson H. (1973). Ageing and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene-propylene copolymers. *Journal of Polymer Science*, 11, pp. 2879-2898.

[DET08] Détrez F. (2008). *Nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristallins : Etude in situ par microscopie à force atomique et modélisation*. Thèse de doctorat de l'Ecole de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

[DJO11] Djouani F., Richaud E, Fayolle B., Verdu J. (2011). Kinetic studies of the thermal oxidation of phosphite-stabilized polyethylene films. *Polymer Degradation and Stability*, to be submitted.

[DON82] Donald A., Kramer E. (1982). Effect of molecular entanglements on craze microstructure in glassy polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 20, pp. 899-909..

[DOR89] Dore M. (1989). *Chimie des oxydants et Traitement des Eaux*. Lavoisier Tec & Doc.

[DUG06] Groupe de travail ASTEE coordonné par Duguet J-P. (2006). *Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine*. 1ère édition, Edition ASTEE.

[ESRF08] Site Internet de l'ESRF : http://www.esrf.eu/decouvrir/comment-ca-marche-ESRF

[FAY07] Fayolle B., Colin X., Audouin L., Verdu J. (2007). Mechanism of degradation induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Material Science*, 43, pp. 6999-7012.

[FAY08] Fayolle B., Richaud E., Colin X., Verdu J. (2008). Review: degradation-induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92, pp. 231-238.

[FAY09a] Fayolle B., Verdu J., Piccoz D., Dahoun A., Hiver J-M., G'sell C. (2009). Thermooxidative aging of polyoxymethylene. Part 2: Embrittlement mechanisms. *Journal of Applied Polymer Science*, 111, pp. 469-475.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[FAY09b] Fayolle B. (2009). *Fragilisation des polymères induite par dégradation. Aspects Cinétiques*. Thèse d'Habilitation à Diriger la Recherche de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.

[FOL06] Foldes E., Maloschik E., Kriston I., Staniek P., Pukanszky B. (2006). Efficiency and mechanism of phosporous antioxydants in Phillips type polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 479-487.

[GAU96] Gautier J-P., Francais T., Pouillot M., Hartmann P. (1996). *Sous produits d'oxydation du dioxyde de chlore, formation et devenir en réseau*. Hydrotop96, Marseille, pp. 95-101.

[GAU09] Gaudichet-Maurin E., Oberti S., Trottier S., Carmier L., Girardot L., Brule B. (2009). *Durability of a novel multilayer plastic pipe in contact with chlorine dioxide*. Plastic Pressure Pipes, Cologne, pp. 5-7.

[GED94] Gedde U.W., Viebke J., Leijstrom H., Ifwarson M. (1994). Long-term properties of hot-water polyolefin pipes – A review. *Polymer Engineering and Science*, 34, pp. 1773-1787.

[GIL99] Gill T.S., Knapp J., Bradley S.W., Bradley W.L. (1990). Long term durability of crosslinked polyethylene tubing used in chlorinated hot water system. *Plastics, Rubber and Composites*, 28, pp. 309-313.

[GIS93] Gisman P., Hennekens J. (1993). The influence of temperature and catalyst residues on the degradation of unstabilized polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 39, pp. 271-277.

[GUR77] Gurson A.L. (1977). Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth : Part 1 : Yield criteria and flow rules for porous ductile media. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 99, pp. 2-15.

[GUT10] Gutierrez G.G. (2010). *Oxydation des nanocomposites à matrice polyoléfinique*. Thèse de doctorat de l'Ecole des Nationale Supérieure des Arts et Métiers.

[HAS04] Hassinen J., Lundback M., Ifwarson M., Gedde U.W. (2004). Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, 84, pp. 261-267.

[HAU95] Haudin J.M., G'sell C. (1995). *Introduction à la mécanique des polymères*, chapitre Structures et morphologie des polymères semi-cristallins, pp 97-115, ed. C. G'sell et J.M. Haudin, Institut National Polytechnique de Lorraine.

[HOL54] Holst G. (1954). The chemistry of bleaching and oxidizing agents. *Chemical review*, 54, pp. 169-194.

[HSU88] Husan Y.G., Koerner R.M. (1988). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Goetechnical and Geoenvironnemental Engineering*, 124, pp. 532-541.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[HUM09] Humbert S. (2009). *Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des polyéthylènes*. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

[HUM10] Humbert S., Lame O., Chenal J.M., Rochas C., Vigier G. (2010). New insight on initiation of cavitation in semicrystalline polymers: In-situ SAXS measurements. *Macromolecules*, 43, pp. 7212-7221.

[IFW98] Ifwarson M., Aoyama K. (1998). *Results and experiences from tests on polyolefin pipes exposed to chlorinated water*. Plastic Pipes X Conference, Sweden, Gothenburg.

[ISO9080] Norme ISO 9080:2003. *Plastics piping and conducting systems – Determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation*.

[JON11] Jondeau T. (2011). *Seuils de criticité de tailles de fissure sur des essais NOL Ring en PEHD*. Rapport de stage, Université d'Evry Val d'Essonne / Centre des Matériaux.

[KAC58] Kachanov L.M. (1958). Time of the rupture process under creep conditions. *Isv. Akad. Nauk. SSR. Otd Tekh. Nauk.*, 8, pp. 26-31.

[KAC74] Kachanov L.M. (1974). *Fundamentals of the theory of plasticity*. MIR Publisher Moscow, pp. 292-294.

[KAM64] Kambour R.P. (1964). Structure and properties of crazes in polycarbonate and other glassy polymers. *Polymer*, 5, pp. 143-155.

[KAM73] Kambour R.P. (1973). Review of crazing and fracture in thermoplastics. *Journal of Polymer Science D, Macromolecular review*, 7, pp. 1-154.

[KAR84] Karpukhin G.V., Emanuel N.M. (1984). Doklady Akademii Nauk SSSR, 276, pp. 1163.

[KAU76] Kausch H.H. (1976). Energy considerations relating to crack propagation in thermoplastics. *Kunstsoffe*, 66, pp. 538-544.

[KAU87] Kausch H.H. (1987). *Polymer Fracture*. 2nd edition Berlin: Springer Verlag.

[KHA97] Khatua S., Hsieh Y.L. (1997). Chlorine degradation of polyether-based polyurethane. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 35, pp. 3263-3273.

[KHE06a] Khelidj N., Colin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C., Prunier V. (2006). Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 91, pp. 1598-1605.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[KHE06b] Khelidj N., Colin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C., Prunier V. (2006). Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of "pure" radiochemical oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 91, pp. 1593-1597.

[KRA83] Kramer E. (1983). Microscopic and molecular fundamentals of crazing. *Advanced Polymer Science*, 52-53, pp. 275-334.

[KRA84] Kramer E. (1984). Craze fibril formation and breakdown. *Polymer Engineering and Science*, 24, pp. 761-769.

[KRA90] Kramer E., Berger L. (1990). Fondamental processes of craze growth and fracture. *Advanced Polymer Science*, 91-92, pp. 1-68.

[KUR80] Kurashov V.I., Kubysheva N.I., Pobedimskii D.G. (1980). Influence of P-toluidine on the oxidation of solid polypropylene in the presence of Cu(I) ion with triphenylphosphite complexes. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya B*, 22, pp. 219-222.

[LAF04] Lafarge M. (2004). *Modélisation couplée comportement/endommagement et critères de rupture dans de domaine de la transition du PVDF*. Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris.

[LAI94] Laiarinandrasana L. (1994). *Amorçage de fissure à haute température dans un acier inoxydable austénitique*. Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris.

[LAI09] Laiarinandrasana L., Besson J., Lafarge M., Hochstetter G. (2009). Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modelling. *International Journal of Plasticity*, 25 (7), pp. 1301-1324.

[LAI10] Laiarinandrasana L., Morgeneyer T.F., Proudhon H., Regrain C. (2010). Damage of semicrystalline polyamide 6 assessed by 3D X-ray tomography: From microstructural evolution to constitutive modeling. *Journal of Pressure of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 48, pp. 1516-1525.

[LAI11] Laiarinandrasana L., Gaudichet E., Oberti S., Devilliers C. (2011). Effects of aging on the creep behaviour and residual lifetime assessment of polyvinyl chloride (PVC) pipes. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 88, pp. 99-108.

[LAI11b] Laiarinandrasana L., Morgeneyer T.F., Proudhon H., Maire E. (2011). Effect of multiaxial stress state on morphology and spatial distribution of voids in deformed semi-crystalline polymers assessed by X-ray tomography. *Macromolecules*, article en cours de soumission.

[LAI11c] Laiarinandrasana L., Devilliers C., Oberti S., Gaudichet E., Fayolle B., Lucatelli J-M. (2011). Ring tests on high density polyethylene: Full investigation assisted by finite element modeling. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 88, pp. 1-10.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[LAN93] Langlois V., Audouin L., Verdu J., Courtois P. (1993). Thermooxidative ageing of crosslinked linear polyethylene: Stabilizer consumption and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, 40, pp. 399-409.

[LEF02] Lefebvre X. (2002). *Fissuration fragile lente du polyamide 11 : Mécanismes et durée de vie en fatigue*. Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris.

[LEM85] Lemaitre J., Chaboche J-L. (1985). *Mécanique des matériaux solides*. Edition Dunod.

[LIM96] Limm W., Hollifield H.C. (1996). Modelling of additive diffusion in polyolefins. *Food Additives and Contaminants*, 13, pp. 949-967.

[LU90] Lu X., Brown N. (1990). The transition from ductile to slow crack growth failure in a copolymer of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 25, pp. 411-416.

[LU91] Lu X., Brown N. (1991). Unification of ductile failure and slow crack growth in an ethylene–octene copolymer. *Journal of Materials Science*, 26, pp. 612-620.

[MAG01] Magill J.H. (2001). Spherulites: A personal review. *Journal of Materials Science*, 36, pp. 3143-3164.

[MAR07a] Marie S., Chapuliot S., Kayser Y., Lacire M.H., Drubay B., Barthelet B., Le Delliou P., Rougier V., Naudin C., Gilles P., Triay M. (2007). French RSE-M and RCC-MR code appendices for flaw analysis: Presentation of the fracture parameters calculation - Part I: General overview. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84, pp. 590-600.

[MAR07b] Marie S., Chapuliot S., Kayser Y., Lacire M.H., Drubay B., Barthelet B., Le Delliou P., Rougier V., Naudin C., Gilles P., Triay M. (2007). French RSE-M and RCC-MR code appendices for flaw analysis: Presentation of the fracture parameters calculation - Part II: Cracked plates. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84, pp. 601-613.

[MAR07c] Marie S., Chapuliot S., Kayser Y., Lacire M.H., Drubay B., Barthelet B., Le Delliou P., Rougier V., Naudin C., Gilles P., Triay M. (2007). French RSE-M and RCC-MR code appendices for flaw analysis: Presentation of the fracture parameters calculation - Part III: Cracked pipes. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84, pp. 614-658.

[MAW11] Ma W. (2011). *Vieillissement et comportement en fluage de polyéthylènes*, Rapport de fin d'études, stage Master MAGIS ParisTech.

[MES74] Meskina M.Y., Karpukhin G.V., Maizus Z.K. (1974). Doklady Akademii Nauk SSSR, 213, pp. 1127.

[MIC61] Michaels A.S., Bixler H.J. (1961). Solubility of gases in polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 1961, 50, pp. 393-412.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[NAK61] Nakayasu H., Markovitz H., Plazek D.J. (1961). The frequency and temperature dependance of the dynamic mechanical properties of a high density polyethylene. *Journal of Rheology*, 5, pp. 261-283.

[NF114] Marque NF 114 – LM 48. (1990). *Tubes en polyéthylène pour réseaux de distribution de gaz combustibles, réseaux de distribution d'eau potable, irrigation et application industrie et eau non potable*. Janvier 1990.

[OHT94] Ohta Y., Yasuda H. (1994). Influence of short branches on the α, β and γ-relaxation processes of ultra-high strength polyethylene fibers. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 32, pp. 2241-2249.

[ORT06] Ortuoste N., Allen N.S., Papanastasiou M., McMahon A., Edge M., Johnson B., Keck-Antoine K. (2006). Hydraulic stability and hydrolisis reaction mechanism of bis(2,4-di-tert-butyl)pentaerythritol diphosphite (Alkanox P-24). *Polymer Degradation and Stability*, 91, pp. 195-211.

[PAW07] Pawlak A. (2007). Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene. *Polymer*, 48, pp. 1397-1409.

[PAW08] Pawlak A., Galeski A. (2008). Cavitation during tensile deformation of polypropylene. *Macromolecules*, 41, pp. 2839-2851.

[PAW10] Pawlak A., Galeski A. (2010). Cavitation during tensile drawing of annealed high-density polyethylene. *Polymer*, 51, pp. 5771-5779.

[PER80] Perena J.M., Fatou J.G., Guzman J. (1980). Dynamic mechanical behavior of chlorinated polyethylene. *Die Makromoleculare Chemie*, 181, pp. 1349-1356.

[PIQ91] Piques R., Molinié E., Pineau A. (1991). Comparison between two assessment methods for defects in creep range. *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 14, pp. 871-885.

[PIN92] Pineau A. (1992). Assessment procedures for defects in the creep range. *High Temperature Structural Design, ESIS12 (Edited by L.H. Larsson)*, Mechanical Engineering Publications, London, pp. 355-396.

[PLU94] Plummer C.J.G., Cudré-Mauroux N., Kausch H.H. (1994). Deformation and entanglement in semicrystalline polymers. *Polymer Engineering and Science*, 34, pp. 318-329.

[PLU01] Plummer C.J.G., Goldenberg A., Ghanem A.. (2001). Micromechanisms of slow crack growth in polyethylene under constant tensile loading. *Polymer*, 42, pp. 9551-9564.

[PLU05] Plummer C.J.G. (2005). ‘‘Microdeformation and Fracture in Semicrystalline Polymers,’’ in Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology, Chap. 6, G.H. Michler and F.-J.B. Calleja, Eds., CRC Press, New York, p. 216.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[POP83] Popli R., Mandelkern L. (1983). The transition in ethylene copolymers: the β-transition. *Polymer Bulletin*, 9, pp. 260-267.

[RCC07] RCC-MR Code. (2007). *Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des installations nucléaires*. Appendix A16, Tome I, Vol. Z, Paris: AFCEN, édition 2007.

[REG09] Regrain C. (2009). *Comportement, endommagement et fissuration par fluage du polyamide 6 – Etude expérimentale et modélisation*. Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris.

[REG09b] Regrain C., Laiarinandrasana L., Toillon S. (2009). Experimental and numerical study of creep and creep rupture behavior of PA6. *Engineering Fracture Mechanics*, 76 (18), pp. 2656-2665.

[REG09c] Regrain C., Laiarinandrasana L., Toillon S., Saï K. (2009). Multi-mechanism models for semi-crystalline polymer: Constitutive relations and finite element implementation. *International Journal of Plasticity*, 25, pp. 1253-1279.

[RIC06] Richaud E. (2006). *Durabilité des géotextiles en polypropylène*. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.

[RIC68] Rice J.R. (1968). A path independent integral and approximate analysis of strain concentration by notches and cracks. *Journal of Applied Mechanics*, 35, pp. 379-386.

[RIC73] Rice J.R., Paris P.C., Merkle J.G. (1973). Some further results of J-integral analysis and estimates. Progress in flaw growth and fracture toughness testing. *ASTM STP*, 536, pp. 231-245.

[RIN01] Rincon-Rubio L.M., Fayolle B., Audouin L, Verdu J. (2001). General solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polyprolylene. *Polymer Degradation and Stability*, 74, pp. 177-188.

[RIV04] Rivaton A., Lalande D., Gardette J.L. (2004). Influence of the structure on the γ-irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 222, pp. 187-200.

[RIV05] Rivaton A., Gardette J.L., Mailhot B. (2005). Basics aspects of polymer degradation. *Macromolecular Symposia*, 225, pp. 129-146.

[RIV06] Rivaton A., Cambon S., Gardette J.L. (2006). Radiochemical ageing of ethylene-propylene-diene elastomers. 4. Evaluation of some antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, 91, pp. 136-143.

[ROE74] Roe R.J., Bair H.E., Gieniewski C. (1974). Solubility and diffusion coefficient of antioxydants in polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 18, pp. 843-856.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[ROG07] Roguet E., Castagnet S., Grandidier J-C. (2007). Mechanical features of teh rubbery amorphous phase in tension in a semi-crystalline polymer. *Mechanics of Materials*, 39, pp. 380-391.

[SAI58] Saito O. (1958) Effects of high energy radiation on polymers II. End linking and gel fraction. *Journal of the Physical Society of Japan*, 13, pp. 1451-1464.

[SAI11] Saï K., Laiarinandrasana L., Ben Naceur I, Besson J., Jeridi M., Cailletaud G. (2011). Multi-mechanism damage-plasticity model for semi-crystalline polymer: Creep damage of notched specimen of PA6. *Materials Science and Engineering, Part A*, 528, pp. 1087-1093.

[SCH92] Schlotter N.E., Furlan P.Y. (1992). A review of small molecule diffusion in polyolefins. *Polymer*, 33, pp. 3323-3342.

[SCO65] Scott G. (1965). *Atmopsheric oxydation and antioxidants*. Amsterdam, Elsevier.

[SCO72] Scott G. (1972). Mechanism of polymer stabilization. *Pure and Applied Chemistry*, 30, pp. 267-289.

[THO07] Thomas C., Ferreiro V., Coulon G., Seguela R. (2007). In situ AFM investigation of crazing in polybutene spherolites under tensile drawing. *Polymer*, 48, pp. 6041-6048.

[TI3642] Les Techniques de l'Ingénieur. *Lignes d'extrusion de tubes – Etapes de fabrication*, par S. Puissan.

[TOB50] Tobolsky A.V., Metz D.J., Mesrobian R.M. (1950). Low temperatue autoxidation of hydrocarbons: the phenomenon of maximum rates. *Journal of American Chemical Society*, 72, pp. 1942-1952.

[TOR03] Torres J., Perry C.C., Wagner A.J., Howard D. (2003). Interaction of chlorine radicals with polyethylene and hydrocarbon thin films under vacuum conditions – a comparison with atomic oxygen. *Surface Science*, 543, pp. 75-86.

[TVE81] Tvergaard V. (1981). Influence of voids on shear band instabilities under plain strain conditions. *International Journal of Fracture*, 17, pp. 389-407.

[TVE82] Tvergaard V. (1982). On localization in ductile materials containing spherical voids. *International Journal of Fracture*, 18, pp. 237-252.

[TVE84] Tvergaard V., Needleman A. (1984). Analysis of the cupcone fracture in a round tensile bar. *Acta metallurgica et materialia*, 32, pp. 157-169.

[UTS94] Utsumi H., Hakoda M., Shimbara S., Nagaoka H., Chung Y., Hamada A. (1994). Active oxygene species generated during chlorination and ozonation. *Water Science and Technology*, 30, pp. 91-99.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

[VAN76] Van Krevelen D.W., Hoftyzer P.J. (1976). *Properties of polymers. Their estimation and correlation with chemical structure*. Amsterdam, Elsevier, p 406.

[VER03] Verdu J., Rychly J., Audouin L. (2003). Synergism between polymer antioxidants: kinetic modellins. *Polymer Degradation and Stability*, 49, pp. 503-509.

[VIE94] Viebke J., Elble E., Ifwarson M., Gedde U.W. (1994). Degradation of unstabilized medium-density polyethylene pipes in hot-water applications. *Polymer Engineering and Science*, 34, pp. 1354-1361.

[WHI99] White G.C. (1999). *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Wiley Interscience, 4th edition.

[WHE09] Whelton A.J., Dietrich A.M. (2009). Critical considerations for the accelerated ageing of high-density polyethylene potable water materials. *Polymer Degradation and Stability*, 94, pp. 1163-1175.

[WUN80] Wunderlich B. (1980). *Macromolecular Physics*. Academic Press, New York.

[YU11] Yu W., Azdhar 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 and Stability*, 96, pp. 790-797.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

# Annexes

# ANNEXE 1 : PROTOCOLE D'ATTAQUE CHIMIQUE POUR L'ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU POLYETHYLENE

La méthodologie employée est directement reprise de celle utilisée par H. Ben Hadj Hamouda pour l'étude de la structure cristalline du polyéthylène [BEN01].

## Mode opératoire :

Le mode opératoire utilisé au départ pour le décapage permanganique est le suivant :

- 0,7 % pds / v (*) de $KMnO_4$ sont dissous dans un mélange de $H_2SO_4$ concentré et de $H_3PO_4$ (85 %) dans les proportions 2:1.

Ensuite, pour obtenir une résolution maximale des lamelles, le mode opératoire est utilisé le suivant :

- 1 % pds / v (*) de $KMnO_4$ sont dissous dans un mélange de $H_2SO_4$ concentré, de $H_3PO_4$ (85 %) et de $H_2O$ dans les proportions 10 : 4 : 1.

(*) x % pds / v signifie : peser la solution et ajouter x % du poids en $KMnO_4$.

***En pratique :***

Cette attaque chimique se déroule en deux étapes :

- Etape 1 : un mélange de 20 ml de $H_2SO_4$, 10 ml de $H_3PO_4$ (85 %) et 0,36 g de $KMnO_4$. Durée de l'attaque = 1h en maintenant une agitation permanente à l'aide d'un agitateur.
- Etape 2 : un mélange de 2 ml de $H_2O$, 8 ml de $H_3PO_4$ (85 %), 20 ml de $H_2SO_4$ et 0,5 g de $KMnO_4$. Attention : l'ordre de mélange doit être respecté. Durée de l'attaque = 1h avec une agitation permanente.

## Cycle de lavage :

- 20 min avec un mélange de $H_2SO_4$ et de $H_2O$ dans les proportions 2 : 7 refroidi dans la glace afin de dissiper la chaleur dégagée lors de la dilution de l'acide résiduel présent sur l'échantillon.
- 20 min dans $H_2O_2$ (30 %) à température ambiante afin d'éliminer les résidus de sels et d'oxydes de manganèse formés durant le décapage.
- 5 min dans $H_2O$ à température ambiante pour le rinçage.
- 20 min dans l'acétone à température ambiante pour éliminer l'eau de rinçage avant le séchage de l'échantillon à l'air comprimé.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## ANNEXE 2 : SCHEMA CINETIQUE

Un système d'équations différentielles est issu du mécanisme de dégradation du PE au contact du chlore. Rappelons que nous sommes ici dans le cas de films minces de PE non stabilisé, où la dégradation est considérée comme homogène dans l'épaisseur. Sa résolution permet de connaître l'évolution de la concentration des différentes espèces, impliquées dans le mécanisme, en fonction de la durée d'exposition. Les équations sont les suivantes :

- $$\frac{d\left[P^{\bullet}\right]}{dt} = 2k_{1u}\left[POOH\right] + k_{1b}\left[POOH\right]^2 - k_2\left[P^{\bullet}\right]\left[O_2\right] + k_3\left[PH\right]\left[POO^{\bullet}\right] - 2k_4\left[P^{\bullet}\right]^2 - k_5\left[P^{\bullet}\right]\left[POO^{\bullet}\right] + 2k_{63}\left[POOP\right]_{cage} + k_{1Cl}\left[Cl^{\bullet}\right]\left[PH\right]$$

- $$\frac{d\left[POO^{\bullet}\right]}{dt} = k_{1b}\left[POOH\right]^2 + k_2\left[P^{\bullet}\right]\left[O_2\right] - k_3\left[POO^{\bullet}\right]\left[PH\right] - k_5\left[P^{\bullet}\right]\left[POO^{\bullet}\right] - 2k_{60}\left[POO^{\bullet}\right]^2$$

- $$\frac{d\left[POOH\right]}{dt} = -k_{1u}\left[POOH\right] - 2k_{1b}\left[POOH\right]^2 + k_3\left[POO^{\bullet}\right]\left[PH\right] + \left(1-\gamma_5\right)k_5\left[P^{\bullet}\right]\left[POO^{\bullet}\right]$$

- $$\frac{d\left[PH\right]}{dt} = -2k_{1u}\left[POOH\right] - k_{1b}\left[POOH\right]^2 - k_3\left[POO^{\bullet}\right]\left[PH\right] + 2\gamma_4 k_4\left[P^{\bullet}\right]^2 + \left(3\gamma_5 - 1\right)k_5\left[P^{\bullet}\right]\left[POO^{\bullet}\right] + 2k_{61}\left[PO^{\bullet\bullet}OP\right]_{cage} - 2\left(1+\gamma_{1S}\right)k_{63}\left[PO^{\bullet\bullet}OP\right]_{cage} - k_{1Cl}\left[Cl^{\bullet}\right]\left[PH\right]$$

- $$\frac{d\left[PO^{\bullet\bullet}OP\right]_{cage}}{dt} = k_{60}\left[POO^{\bullet}\right]^2 - \left(k_{61}+k_{62}+k_{63}\right)\left[PO^{\bullet\bullet}OP\right]_{cage}$$

- $$\frac{d\left[O_2\right]}{dt} = -k_2\left[P^{\bullet}\right]\left[O_2\right] + k_{60}\left[POO^{\bullet}\right]^2$$ [COL09b]

A partir de là, il est possible de connaître l'évolution des produits d'oxydation (carbonyles), des coupures de chaînes s et des réticulations ret :

$$\frac{d\left[PO\right]}{dt} = \left(\gamma_{1CO}k_{1u}\left[POOH\right] + \gamma_{1CO}k_{1b}\left[POOH\right]^2 + k_{62}\left[PO^{\bullet\bullet}OP\right]_{cage} + 2\gamma_{1CO}k_{63}\left[PO^{\bullet\bullet}OP\right]_{cage}\right) * \left(1 - X_c\right)$$

*Remarque :* Sachant que l'oxydation ne se produit que dans la partie amorphe du PE, il convient de multiplier $\frac{d\left[PO\right]}{dt}$ par la fraction de phase amorphe, à savoir (1-$X_c$), $X_c$ étant le taux de cristallinité du PE considéré.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_{1S} k_{1u} [POOH] + \gamma_{1S} k_{1b} [POOH]^2 + 2\gamma_{1S} k_{63} \left[ PO^{\bullet\bullet}OP \right]_{cage}$$

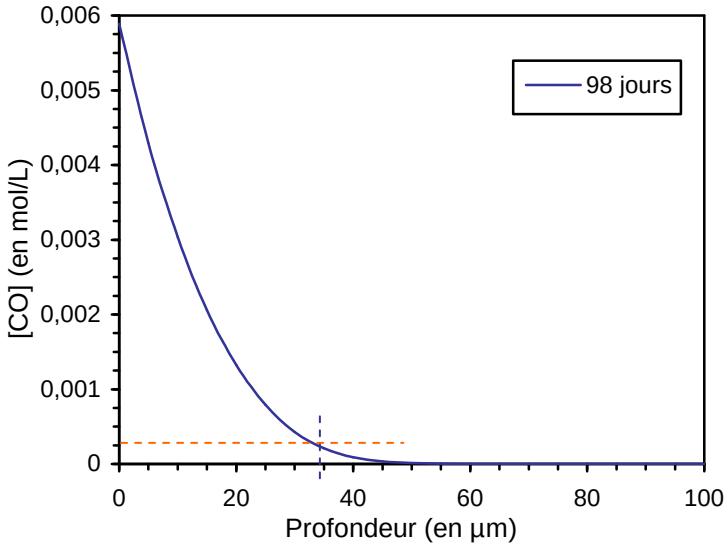
$$\frac{dret}{dt} = \gamma_4 k_4 \left[ P^{\bullet} \right]^2 + \gamma_5 k_5 \left[ P^{\bullet} \right] \left[ POO^{\bullet} \right] + k_{61} \left[ PO^{\bullet\bullet}OP \right]_{cage} \quad \text{[COL09a]}$$

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

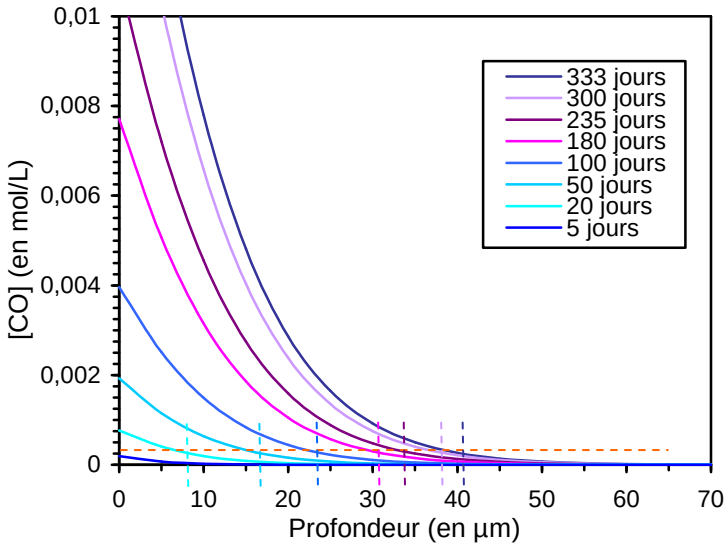
# ANNEXE 3 : DETERMINATION DE L'EPAISSEUR DE LA COUCHE OXYDEE

Cas du chlore $Cl_2$ :

400 ppm



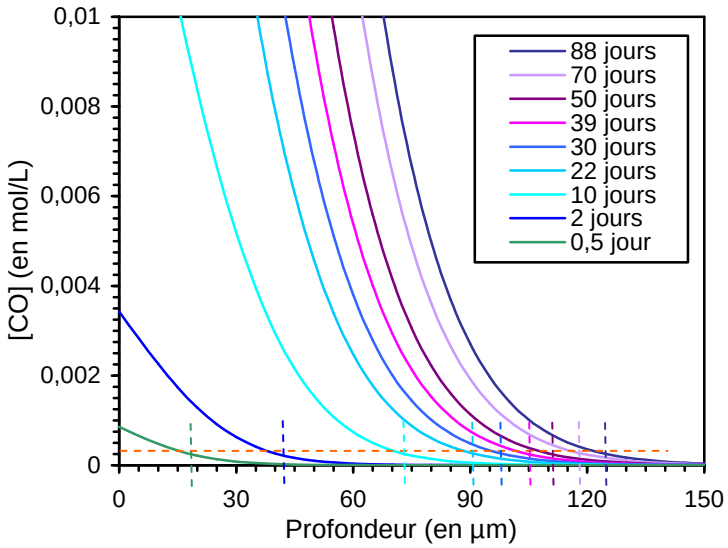

70 ppm




pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Cas du dioxyde de chlore $ClO_2$ :

70 ppm




pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## ANNEXE 4 : COMPARAISON DES DEFORMATIONS TRAVERSE ET LASER

La Figure 1 montre les courbes globales contrainte-déformation obtenues pour les deux nuances de PE à 100 mm/min. Ces courbes sont tracées à partir des deux déformations disponibles : la déformation "traverse" et la déformation "laser".

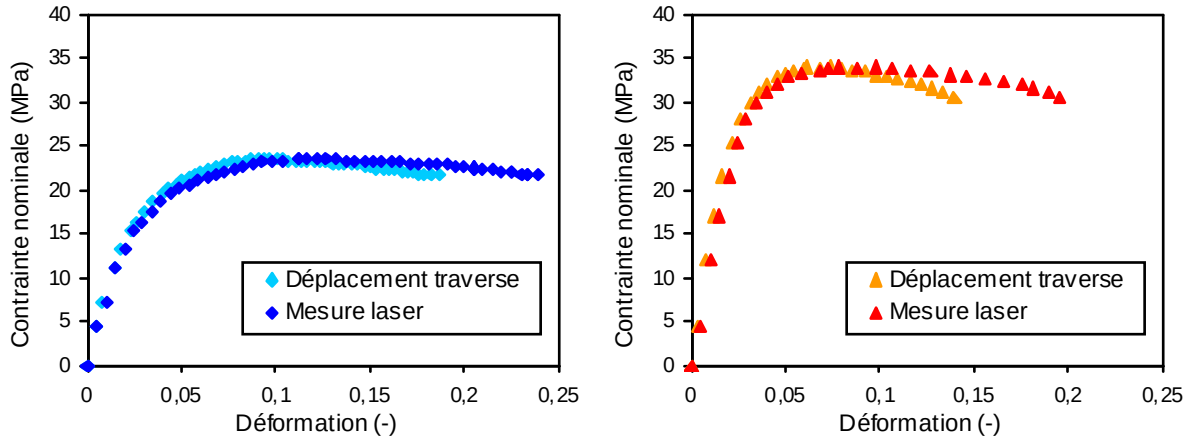



**Figure 1: Courbes contrainte-déformation obtenues à 100 mm/min pour a) le PE neuf et b) le PE vieilli pour deux mesures de déformation : à partir du déplacement traverse et à partir d'une mesure locale au laser**

On constate une équivalence parfaite entre les deux déformations jusqu'à atteindre la contrainte maximale. Pour s'en convaincre, traçons l'évolution de la déformation "laser" en fonction de la déformation "traverse" (cf. Figure 2).

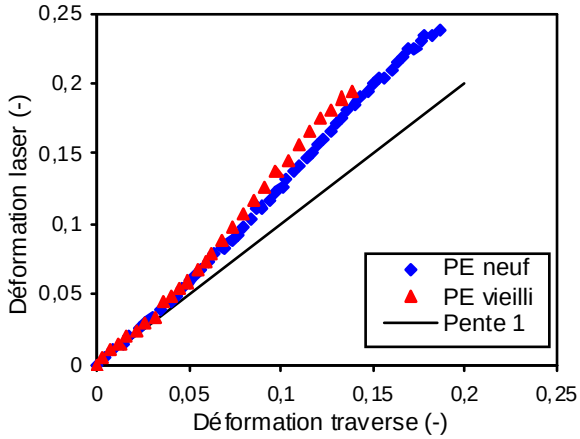



**Figure 2 : Corrélation entre déformation traverse et déformation laser pour les PE neuf et le PE vieilli à 100 mm/min**

D'après la Figure 2, ces deux déformations sont égales jusqu'à une valeur de 5% qui correspond à la contrainte maximale. Après ce seuil, la déformation "laser" devient supérieure à la déformation "traverse".

Lors d'un essai de traction monotone, la chute de contrainte après le passage de la contrainte maximale correspond à la formation d'une striction [BOI09]. Celle-ci survient de façon aléatoire sur toute la zone utile. Elle est souvent due à un défaut local.

Avant ce seuil, la déformation est homogène dans toute la zone utile, c'est pourquoi la mesure de la déformation calculée à partir du déplacement de la traverse est équivalente à celle calculée à partir des données du laser. En revanche, au-delà de ce seuil, l'apparition d'une striction engendre un champ de déformation hétérogène, souvent localisé au niveau de l'épaule de striction. Si la striction se localise en dehors des pastilles réfléchissantes, les déformations "traverse" et "laser" diffèrent.

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## ANNEXE 5 : LONGUEUR ET CONTRAINTE DE REFERENCE

La méthode présentée ci-dessous est une approche "ingénieur" dans la mesure où elle effectue une estimation en essayant de balayer les limites inférieure et supérieure. L'approche scientifique pourra, par la suite, justifier la pertinence de la méthodologie en effectuant les expériences appropriées, i.e. longues puisque à faible charge.

Contrainte de référence, charge limite

La contrainte de référence $\sigma_{ref}$ a été introduite dans la Mécanique Non Linéaire de la Rupture (MNLR) pour mesurer le degré de plastification du ligament non fissuré dans un corps muni d'un défaut. Rappelons que pour le critère de plasticité, la notion de contrainte équivalente $\sigma_{eq}$ avait été introduite pour que cette dernière soit comparée à la limite d'élasticité $\sigma_0$ pour indiquer que la plasticité est atteinte en un point. La même démarche a été utilisée afin de comparer la contrainte de référence à la limite d'élasticité. Comme pour les éprouvettes fissurées, on dispose de la charge (force) à tout instant, on utilise plutôt cette variable. On introduit alors la charge limite $F_L$ qui va correspondre à la charge qui permettra la plastification du ligament. Ainsi, la contrainte de référence est définie par :

$$\frac{\sigma_{ref}}{\sigma_0} = \frac{F}{F_L} \qquad (1)$$

Dans le cas d'une éprouvette DENT, les formules de la charge limite sont données dans la littérature selon l'hypothèse de calcul en déformation plane (DP, éprouvette épaisse) ou en contrainte plane (CP, éprouvette mince) :

$$F_L^{CP} = \frac{4}{\sqrt{3}} B\,(W - a)\,\sigma_0 \qquad (2)$$

$$F_L^{DP} = \left(0.72 + 1.82\left(1 - \frac{a}{W}\right)\right) B\,W\,\sigma_0 \qquad (3)$$

avec B, W et a respectivement l'épaisseur, la largeur et la profondeur de la fissure.

En remplaçant les charges limites des équations (2) et (3) dans l'équation (1), on peut établir les formules des contraintes de référence en DP et CP.

$$\sigma_{ref}^{CP} = \frac{\sqrt{3}}{4}\frac{F}{B(W - a)} \qquad (4)$$

$$\sigma_{ref}^{DP} = \frac{F}{B\,W\left(0.72 + 1.82\left(1 - \frac{a}{W}\right)\right)} \qquad (5)$$

On remarquera, au passage que : $\sigma_{ref}^{CP} = \sigma_{net}\frac{\sqrt{3}}{4}$ . Autrement dit, la contrainte de référence est toujours inférieure à la contrainte nette. Ceci est encore plus marqué pour le cas de la déformation plane.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

Longueur de référence

*Concepts*

L'allure d'une courbe de traction monotone sur éprouvette lisse et celle de la courbe force-ouverture d'entaille (δ) sur éprouvette fissurée sont similaires. La perte de linéarité est matérialisée par la limite d'élasticité sur la courbe de traction et par la charge limite pour la courbe force-ouverture. De même, si on trace la courbe $\sigma_{ref}$ en fonction de l'ouverture pour un essai sur éprouvette fissurée, la limite d'élasticité indique bien le point à partir duquel la déviation par rapport à la linéarité commence à apparaître. Sur l'axe des abscisses, d'une part (traction monotone) on a la déformation (sans unité) et d'autre part, l'ouverture d'entaille qui est un déplacement (généralement en mm). Il faut donc une longueur caractéristique pour relier les deux : c'est la longueur de référence $l_{ref}$. On peut donc énoncer ainsi : $\delta = l_{ref}\, \varepsilon$.

*Définition*

La contrainte de référence $\sigma_{ref}$ d'une éprouvette fissurée pour laquelle on exprime l'ouverture δ par rapport à une longueur de référence $l_{ref}$, est la contrainte qui, appliquée sur une éprouvette lisse fictive, produit le même déplacement δ sur une base de mesure égale à $l_{ref}$.

Application en fluage sur NT4

Ces mêmes notions peuvent être étendues au cas du fluage secondaire sur une éprouvette fissurée, avec un formalisme de comportement pouvant s'écrire comme suit :

$$\dot{\varepsilon} = B_2 \sigma^{n_2} \qquad (6)$$

En suivant le même raisonnement mathématique qu'en plasticité, on pourra donc écrire que :

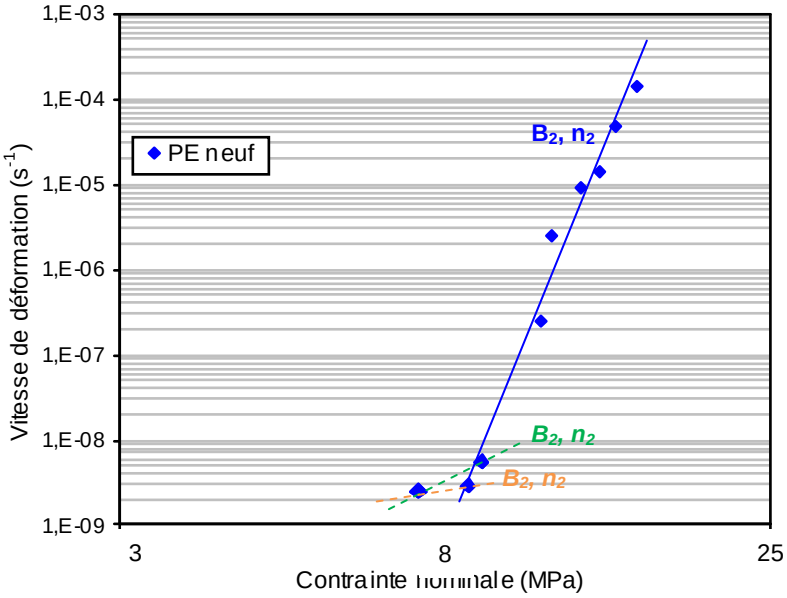
$$\dot{\delta} = l_{ref}\ \dot{\varepsilon}_{ref} = l_{ref}\ B_2\ \sigma_{ref}^{n_2} \qquad (7)$$

On se basera essentiellement sur l'équation (7) par la suite. Notons que la contrainte de référence doit être choisie entre les équations (4) et (5) selon l'épaisseur de l'éprouvette. Mais quelle que soit l'hypothèse prise, c'est le même exposant $n_2$ de la contrainte qui est utilisé aussi bien sur éprouvette lisse (6) que sur éprouvette entaillée (7).

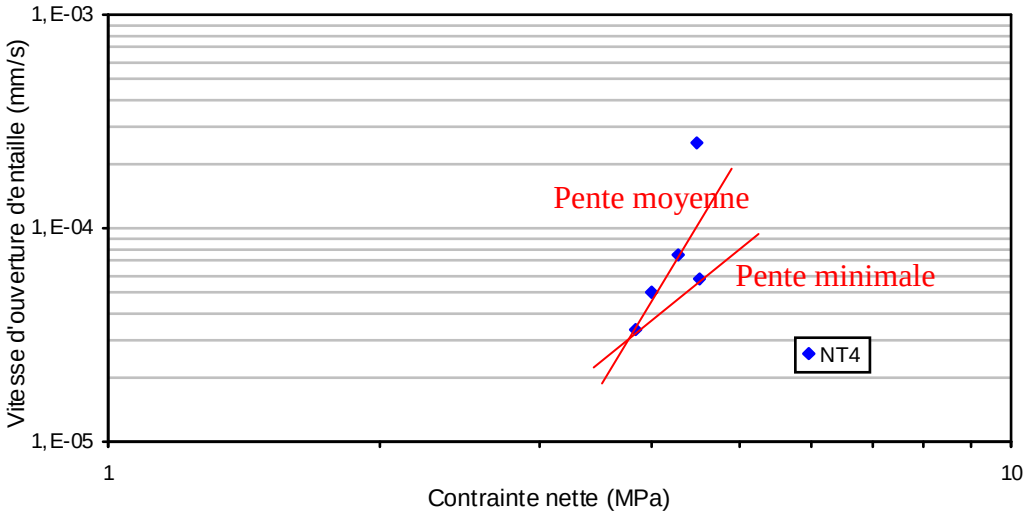
*Détermination de $B_2$ et $n_2$ sur éprouvettes lisses*



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012




Le point à 7,2MPa semble montrer une rupture de pente. La rareté des points expérimentaux incite à évaluer constamment ces limites basse et haute.




On suppose d'emblée que l'éprouvette NT4 ayant une section carrée se trouve en situation de DP. En traçant la courbe vitesse d'ouverture minimale *vs.* $\sigma_{ref}$ (en DP), on étudie également les pentes moyenne et minimale. On prendra par la suite la valeur moyenne de ces deux pentes. On s'est interdit de considérer la pente maximale dans la mesure où celle-ci serait trop éloignée des valeurs obtenues sur la partie basse de la courbe établie à partir des éprouvettes lisses. L'étape suivante consiste à utiliser l'équation (7) en normalisant la vitesse d'ouverture d'entaille par la longueur de référence :

$$\frac{\dot{\delta}}{l_{ref}} = B_2 \, \sigma_{ref}^{n_2}$$

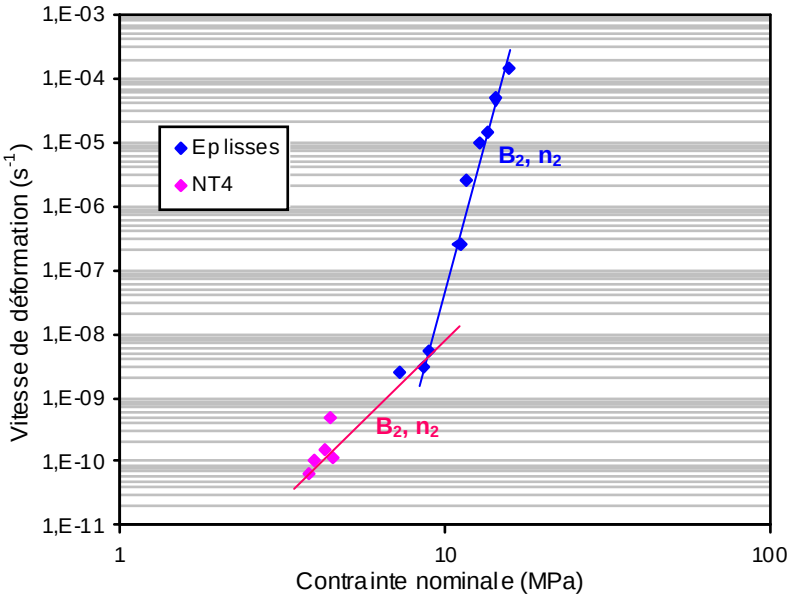
Il s'agit alors de caler la valeur de $l_{ref}$ de manière à aligner les derniers points sur éprouvettes lisses aux points de NT4. Finalement, pour une certaine valeur de $l_{ref}$ (qui n'a aucune



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

signification physique particulière), on arrive à esquisser une rupture de pente, basée sur le peu de points expérimentaux dont on dispose.

Ainsi pour les chargements faibles, dans les structures réelles, il faudra considérer la pente moyenne ainsi déterminée. Il est cependant nécessaire de continuer à fournir des points expérimentaux pour confirmer ou éventuellement corriger cette pente. Des contraintes de 5 à 6 MPa sur éprouvettes lisses sont recommandées pour de futurs essais.




pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## ANNEXE 6 : MODELISATION ANALYTIQUE DE LA LOI DE COMPORTEMENT

Des expressions analytiques simples existent pour modéliser les stades de fluage primaire et secondaire. Elles s'expriment de la façon suivante :

- Fluage primaire : la déformation est reliée à la contrainte nominale appliquée et au temps de fluage par une double loi puissance (cf. équation (1)).

$$\varepsilon_1 = f(\sigma, t) = B_1 \sigma^{n_1} t^{p_1} \quad \textbf{(1)}$$

- Fluage secondaire : plus connue sous le nom de loi de Norton, elle relie la vitesse minimale de déformation à la contrainte nominale appliquée par une loi puissance (cf. équation (2)).

$$\dot{\varepsilon}_2 = f(\sigma) = B_2 \sigma^{n_2} \quad \textbf{(2)}$$

Les paramètres $B_1$, $n_1$, $p_1$, $B_2$ et $n_2$ sont des paramètres matériaux et peuvent être déterminés à partir des courbes de fluage obtenues sur éprouvettes lisses.

Les paramètres $B_2$ et $n_2$ sont obtenus directement à partir de la Figure 3, déjà présentée au Chapitre III. Pour le PE neuf, nous avons évoqué et mis en évidence l'existence d'une rupture de pente pour des contraintes inférieures à 9 MPa. Il est donc de rigueur de considérer deux jeux de paramètres selon que l'on se situe de part ou d'autre de cette valeur. Un calcul de la contrainte circonférentielle régnant dans un branchement de 40 mm de diamètre et de 4,5 mm d'épaisseur subissant une pression interne de 10 bars, donne une valeur de l'ordre de 4 MPa. Il convient donc de considérer le jeu de paramètres déterminé aux faibles charges.

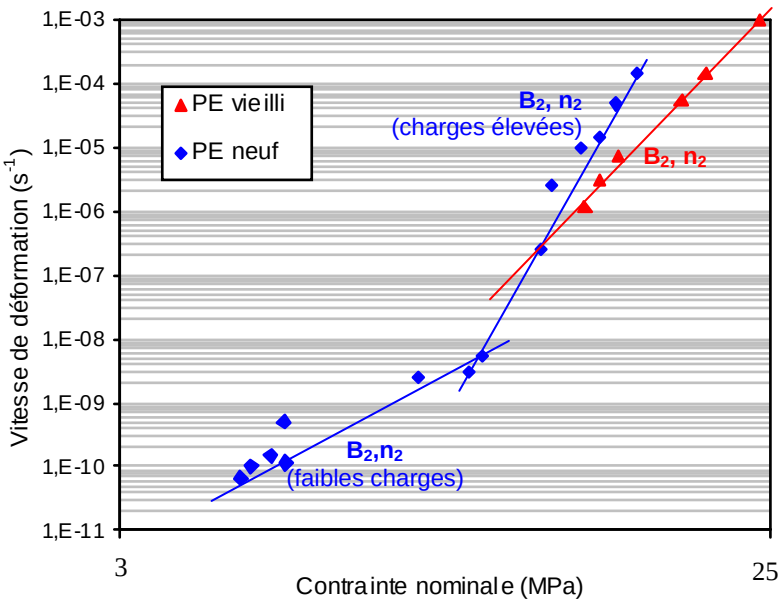



**Figure 3 : Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte nominale appliquée**

Une condition doit être appliquée pour déterminer les coefficients relatifs au fluage primaire: $B_1$, $n_1$ et $p_1$. Cette condition est la suivante : la continuité doit être vérifiée à la transition fluage primaire / fluage secondaire. Elle s'exprime par l'égalité des vitesses de déformation au point de transition, appelé par la suite temps de fin de fluage primaire $t_{ffp}$.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

A t = $t_{ffp}$, on a :

$$\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_2$$

$$B_1 \, \sigma^{n_1} \, p_1 \, t_{ffp}^{\,p_1 - 1} = B_2 \, \sigma^{n_2}$$

On obtient alors l'expression de $t_{ffp}$ :

$$t_{ffp} = \left( \frac{B_2}{B_1 \, p_1} \sigma^{n_2 - n_1} \right)^{\frac{1}{p_1 - 1}}$$

La Figure 4 montre comment les paramètres déterminés pour le PE neuf, parviennent à bien simuler les essais de fluage sur éprouvettes lisses, pour chaque contrainte considérée.

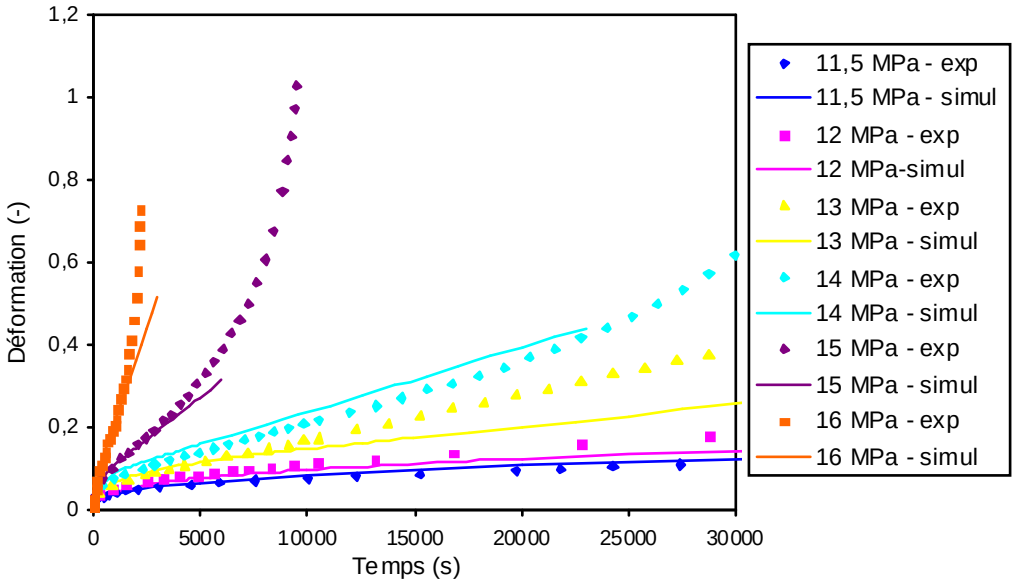



**Figure 4 : Simulation analytique des essais de fluage sur éprouvettes lisses de PE neuf**

La modélisation analytique des essais de fluage n'est valable que pour des sollicitations uniaxiales.

Nous allons voir maintenant comment les paramètres $B_2$ et $n_2$, déterminés à partir des données expérimentales, interviennent dans le calcul du paramètre de chargement C* utilisé pour le calcul de la durée de vie d'un tube selon une approche globale.



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## ANNEXE 7 : ETABLISSEMENT DE L'EXPRESSION DU PARAMETRE $C^*_{EXP}$

Par définition, on a : $J = -\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\delta} = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{P}$ où $U = \int P d\delta$ et $dS = \int B da$.

On peut donc écrire :

$$J = \frac{1}{B}\frac{\partial}{\partial a}\int P d\delta = \frac{1}{B}\int_0^P \frac{\partial P}{\partial a} dS = \frac{1}{B}\int_0^P \frac{\partial \delta}{\partial a} dP .$$

Pour calculer cette intégrale, il faut une relation entre P et δ. Pour cela on fait intervenir une notion de contrainte de référence et de longueur de référence (cf. Annexe 5). On suppose que :

$\varepsilon = B_0 \sigma^n$ et $\dot{\varepsilon} = B_2 \sigma^{n_2}$

$\delta = l_{ref}\sigma_{ref}$ avec $l_{ref} = K(W-a)$ avec K = constante.

Donc : $\delta = K(W-a)B_0\sigma_{ref}^n$ avec $\sigma_{ref} = \frac{P}{BWm\left(a/W\right)}$

$$J = \frac{1}{B}\frac{\partial}{\partial a}\int P d\delta = \frac{1}{B}\int_0^P \frac{\partial}{\partial a}\left[K(W-a)B_0\left(\frac{P}{BWm\left(a/W\right)}\right)^n\right] dP$$

$$J = \frac{KB_0}{B}\int_0^P \frac{\partial}{\partial a}\left[(W-a)\left(\frac{P}{BWm\left(a/W\right)}\right)^n\right] dP$$

$$J = \frac{KB_0}{B}\int_0^P \left[-\left(\frac{P}{BWm\left(a/W\right)}\right)^n + n(W-a)\left(\frac{P}{BWm\left(a/W\right)}\right)^{n-1}\frac{P}{BW}\frac{-\partial m\left(a/W\right)}{\partial a}\frac{1}{Wm^2\left(a/W\right)}\right] dP$$

$$J = \frac{KB_0}{B}\int_0^P \left[-1-n\left(\frac{W-a}{W}\right)\frac{\partial m\left(a/W\right)}{\partial a}\frac{1}{m\left(a/W\right)}\right]\left(\frac{P}{BWm\left(a/W\right)}\right)^n dP$$

$$J = \frac{KB_0}{B}\left(-\frac{1}{n}-\left(\frac{W-a}{W}\right)\frac{\partial m\left(a/W\right)}{\partial a}\frac{1}{m\left(a/W\right)}\right)\frac{n}{n+1}\frac{P^{n+1}}{\left(BWm\left(a/W\right)\right)^n}$$

$$J = \frac{KB_0}{B}\left(-\frac{1}{n}-\left(1-\frac{a}{W}\right)\frac{\partial m\left(a/W\right)}{\partial a}\frac{1}{m\left(a/W\right)}\right)\frac{n}{n+1}P\left(\frac{P}{BWm\left(a/W\right)}\right)^n$$

$$J = \frac{KB_0}{B}\left(-\frac{1}{n}-\left(1-\frac{a}{W}\right)\frac{1}{m\left(a/W\right)}\frac{\partial m\left(a/W\right)}{\partial a}\right)\frac{n}{n+1}\frac{P\delta}{K(W-a)B_0}$$



pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

$$J = \frac{P\delta}{B(W-a)}\frac{n}{n+1}\left(-\frac{1}{n}-\left(1-\frac{a}{W}\right)\frac{1}{m\left(a/W\right)}\frac{\partial m\left(a/W\right)}{\partial a}\right)$$

Par analogie, on peut écrire :

$$C^{*} = \frac{P\dot{\delta}}{B(W-a)}\frac{n_2}{n_2+1}\left(-\frac{1}{n_2}-\left(1-\frac{a}{W}\right)\frac{1}{m\left(a/W\right)}\frac{\partial m\left(a/W\right)}{\partial a}\right)$$

Pour une éprouvette DENT en **contrainte plane**, on a $m\left(\frac{a}{b}\right)=1-\frac{a}{b}$, d'où :

$$C^{*}_{\exp}\left(DENT\right) = \frac{1}{2}\frac{n_2-1}{n_2+1}\frac{N_1\dot{\delta}}{B(b-a)}$$

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

pastel-00711486, version 1 - 25 Jun 2012

## DEGRADATION CHIMIQUE DU PE ET INFLUENCE SUR LE COMPORTEMENT, L'ENDOMMAGEMENT ET LA RUPTURE EN FLUAGE : APPLICATION A LA DURABILITE DES CANALISATIONS SOUS PRESSION

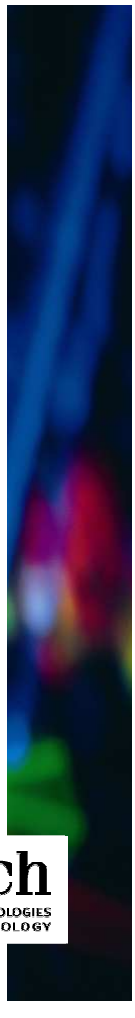
**RESUME :** Les canalisations en polyéthylène haute densité (PEHD) prennent une part de plus en plus importante dans les réseaux de distribution d'eau potable. Pour assurer une bonne qualité microbiologique de l'eau distribuée, des agents désinfectants, comme le chlore, sont introduits dans les réseaux. La durabilité de ces tuyaux, initialement prévus pour durer 50 ans, est un enjeu capital pour Veolia, qui souhaiterait disposer d'un modèle de prédiction de durée de vie, tenant compte à la fois, des mécanismes de dégradation du PE au contact du chlore et de l'impact sur la tenue mécanique du tube. Pour cela, deux modèles physiquement motivés sont proposés : l'un prédit l'état physico-chimique du PE suite à sa dégradation au contact d'agents chlorés, tandis que l'autre estime la durée de vie résiduelle d'un tube dégradé, initialement fissuré. Le modèle cinétique de dégradation chimique est issu de la thermo-oxydation du PE auquel des réactions d'amorçage radicalaire dues au chlore ont été ajoutées. Les constantes de vitesse et les coefficients de diffusion sont déterminés à partir des résultats expérimentaux sur échantillons vieillis de façon accélérée. L'impact de l'oxydation sur le comportement mécanique en fluage du PE est étudié à partir de matériaux modèles représentatifs d'un état neuf et d'un état vieilli. Les mécanismes d'endommagement et de rupture sont analysés en fonction du degré de vieillissement. Le modèle mécanique s'intéresse à la propagation d'une fissure, amorcée par l'oxydation sur la surface en contact avec le désinfectant. Deux méthodologies sont proposées pour prédire la durée de vie résiduelle d'un tube : l'approche globale qui repose sur une courbe maîtresse $C^* = f(t_R)$, et l'approche locale qui s'inspire des mécanismes d'endommagement et modélise ainsi la rupture grâce à un code de calcul par éléments finis. La loi de comportement utilisée dans ce cas s'appuie sur les résultats expérimentaux obtenus aux échelles macroscopique et microscopique.

**Mots clés :** Polyéthylène, mécanisme d'oxydation, chlore, mécanique de l'endommagement, mécanique de la rupture, approche globale/locale

## CHEMICAL DEGRADATION OF PE AND ITS INFLUENCE ON THE CREEP RESPONSE, DAMAGE AND FAILURE: APPLICATION TO LIFETIME ASSESSMENT ON PIPES SUBJECTED TO INTERNAL PRESSURE

**ABSTRACT:** High density polyethylene pipes (HDPE) appear to be more and more significant in drinking water distribution networks. A good microbiological quality of the distributed water is ensured by adding disinfectants, such as chlorine. The durability of these pipes, initially designed for a 50 years lifetime, is a great challenge for Veolia, which requires a realistic renewal plan. For this purpose, two approaches have been developed: the first one predicts the physico-chemical state of PE after changes due to the contact with chlorine, while the second one estimates the residual lifetime of a pipe, containing cracks initiated by aging. The kinetic scheme of chemical degradation results from the thermooxidation of PE, to which radical initiating reactions due to chlorine were added. Kinetic rates and diffusion coefficients are determined from the experimental results obtained on accelerated aged samples. The influence of oxidation on PE mechanical response under creep loading is then studied from two grades of PE, representatives of two degradation states: the initial material and an aged one. Damage and failure mechanisms are determined according to the degree of aging. The mechanical approach aims at assessing the creep crack growth of a defect initiated after the oxidation process at the inner surface in contact with disinfectants. Two methodologies are suggested to estimate the residual lifetime of a pipe: the global approach, which relies on a master curve $C^* = f(t_R)$; and the local approach which takes the damage mechanisms into account to model the failure by using finite element analysis. This latter requires constitutive equations, which are based on the experimental results obtained at both macroscopic and microscopic scales.

**Keywords** : Polyethylene, oxidation scheme, chlorine, damage mechanics, fracture mechanics, global/local approach



MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY