

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE «STRESS CRACKING» PAR DES MESURES DU TEMPS D'INDUCTION A L'OXYDATION

## CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE STRESS CRACKING PHENOMENON BY OXIDATION INDUCTION TIME MEASURES

**J.-M. RIGO**    **B. FREDERIC**  
UNIVERSITÉ DE LIÈGE (BELGIQUE)    UNIVERSITÉ DE LIÈGE (BELGIQUE)

**L. COURARD**    **B. BREUL**  
UNIVERSITÉ DE LIÈGE (BELGIQUE)    UNIVERSITÉ DE LIÈGE (BELGIQUE)

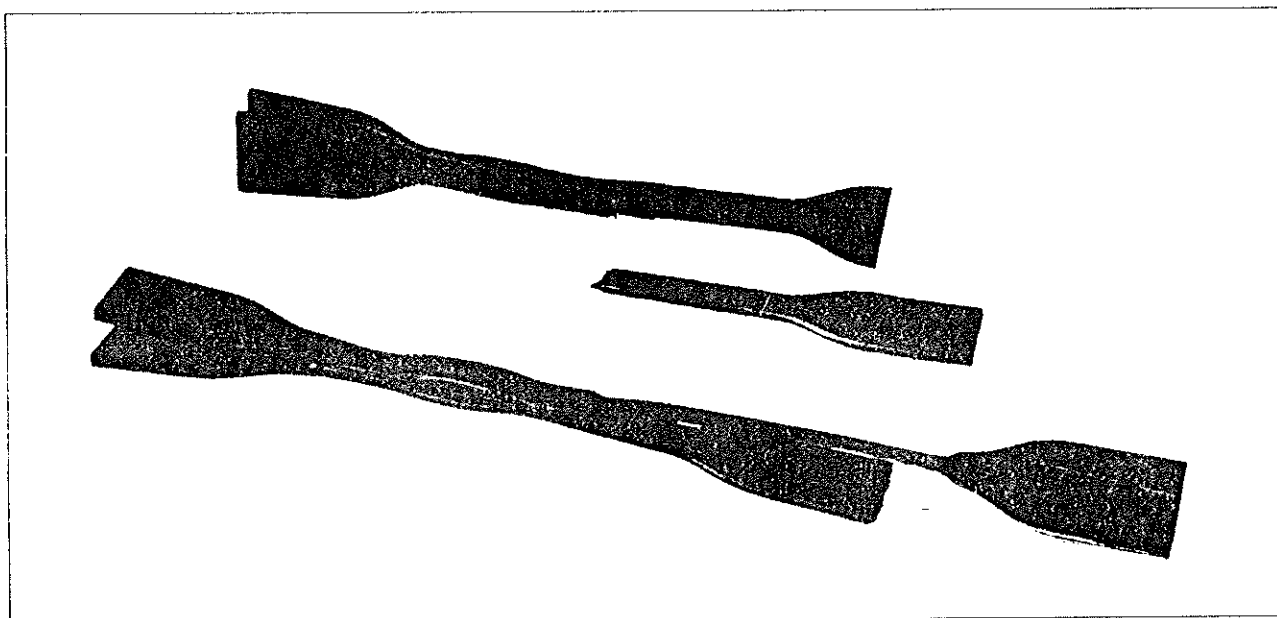
**L. DETAILLE**    **C. LEGRAND**  
UNIVERSITÉ DE LIÈGE (BELGIQUE)    C.S.T.C. (BELGIQUE)

### RÉSUMÉ

Certains tensio-actifs peuvent induire dans les géomembranes en PEHD une rupture fragile appelée «stress cracking». Des mesures du temps d'induction à l'oxydation (O.I.T.) semblent révéler que des éprouvettes qui manifestent des ruptures par stress cracking présentent une oxydation globale alors que des éprouvettes qui se ruinent de façon ductile ont subi une oxydation locale uniquement.

### ABSTRACT

*Some surface wetting agents may induce in the HDPE geomembranes a brittle rupture called stress cracking. Oxidation induction time (O.I.T.) measures seem to show that test specimens with stress cracking failures present a global oxidation of the membrane when test specimens which fail in a ductile way are only locally oxidize.*



Ruptures fragile et ductile d'une éprouvette / Brittle and ductile failures of a test specimen

## INTRODUCTION

Il convient de réaliser les stockages de déchets dans des conditions de sécurité optimale, en utilisant des techniques d'étanchéification appropriées et durables. Le dispositif employé comprend une ou plusieurs géomembranes, généralement en PEHD (polyéthylène haute densité) qui a une grande résistance chimique. Mais certains agents tensio-actifs peuvent induire dans les membranes en PEHD ce qu'on appelle l'« environmental stress cracking », c'est-à-dire une rupture fragile qui survient à une contrainte nettement inférieure à la contrainte d'écoulement. Ce phénomène se manifeste tout particulièrement si la géomembrane comporte des soudures.

### 1 QU'EST-CE QUE LE STRESS CRACKING ?

Le stress cracking peut être défini comme une rupture fragile d'un matériau plastique soumis à traction lorsqu'il est en contact avec un milieu particulier en l'absence duquel aucune rupture n'apparaîtrait dans les mêmes conditions de charge. Ce milieu est constitué de réactifs polaires principalement tensio-actifs mais également alcooliques. Soulignons, qu'au repos, cet environnement n'engendre aucun effet chimique (oxydation, hydrolyse, ...) ou physique (gonflement, ...) particulier sur le matériau plastique considéré.

Le phénomène de stress cracking ne se manifeste cependant pas pour tout type de plastique : seuls les produits hautement cristallins y seront sensibles (ainsi le polyéthylène présente une structure cristalline à  $\pm$  50 à 65%).

Ce phénomène est très important car les deux conditions nécessaires pour le provoquer (contraintes mécaniques + liquide) correspondent à une situation courante dans les décharges où les lixiviats peuvent contenir des produits tensio-actifs (détergents, savons, ...).

Le stress cracking survient très souvent à proximité des soudures des géomembranes. Cela n'a rien d'étonnant, en effet :

- d'une part, on imagine facilement que cette zone a subi, lors de l'opération de soudage, certaines modifications susceptibles de changer le comportement du matériau (modifications engendrées par l'énergie thermique apportée lors du soudage);
- d'autre part, dans cette région, on voit apparaître des griffures réalisées par les molettes de l'appareil de soudage lors du serrage des deux lés. Ces défauts peuvent être responsables de l'initiation du phénomène observé.

Différents paramètres influencent le comportement au stress cracking.

- Les paramètres de structure ont bien sûr une influence prépondérante sur le comportement du matériau. En pratique, il est cependant difficile de faire varier indépendamment une caractéristique pour en connaître l'influence précise.
- L'histoire thermomécanique (temps, vitesse, pression et température de transformation, ...) a une influence certaine car elle se traduit par une configuration de structure : orientation, tensions internes, cristallinité. Il n'est cependant pas possible de juger à priori du poids de chaque paramètre.
- Le taux de contrainte est un paramètre important; en dessous d'une certaine contrainte critique, le phénomène ne se produit pas.
- La température est un facteur d'accélération du phénomène.
- Le milieu a une grande importance également. Les liquides (alcools, tensio-actifs) ont une réactivité qui augmente avec un pH élevé, une basse viscosité et une basse tension superficielle. Ainsi, une solution dans l'eau à 5 ou 10% d'un agent tensio-actif est plus sévère qu'à 100% car la viscosité et la tension superficielle sont plus faibles. On notera que les mélanges intermédiaires conduisent à des gels difficilement utilisables.

## 2 ESSAIS DE STRESS CRACKING

### 2.1 Procédure d'essai

Le dispositif expérimental adopté a été conçu selon les recommandations de l'A.S.T.M. D2552 (« Environmental stress rupture of type III polyethylene under constant tensile load »).

L'appareil (voir figure 1) comporte un bac d'immersion susceptible d'accueillir au maximum 20 éprouvettes tendues à différents pourcentages de leur contrainte d'écoulement (en traction-cisaillement) et ce via un dispositif de poulies (rapport 1/3).

## INTRODUCTION

The waste storages must be realized with a maximum security, using suitable and durable waterproofing techniques. The usual device includes one or several geomembranes, generally in HDPE (high density polyethylene) which has a high chemical resistance. But some surface wetting agents may induce in the HDPE geomembranes « environmental stress cracking », that means a brittle rupture caused by tensile stresses less than the short-time mechanical strength. This phenomenon occurs specially if the geomembrane includes seams.

### 1 WHAT IS STRESS CRACKING ?

Stress cracking can be defined as a brittle failure of a plastic in contact with a specific environment without which no failure would occur for the same stress level. This environment can be composed of wetting agents, soaps, oils or detergents. It must be noted that, without tension, this environment doesn't induce any chemical (oxidation, hydrolysis, ...) or physical effect (swelling, ...) on the considered plastic.

The stress cracking phenomenon doesn't happen with any type of plastic : only the highly crystalline materials will be concerned (the polyethylene has a crystalline structure at  $\pm 50$  to 65%).

Stress cracking occurs very often near the geomembranes seams. It is not surprising, because :

- on the one hand, we can easily imagine that, during the welding operation, this zone has undergone some modifications able to change the material behaviour (modifications caused by the thermal energy brought by the welding);
- on the other hand, in this area, there are scratches caused by the welding machine wheels during the clamping of the joint. These defects can be responsible for the initiation of the stress cracking failure.

Some parameters have an effect upon the behaviour to stress cracking.

- The structure parameters have of course a leading influence on the material behaviour. In practice, it is however difficult to make only a characteristic change in order to know its precise influence.
- The thermal-mechanical history (time, speed, pressure and temperature of transformation, ...) has a certain influence because it has an effect upon the structure configuration : orientation, internal stresses, crystallinity. Unfortunately, it isn't always possible to estimate the weight of each parameter.
- The stress level applied is an important parameter; under a certain critical value, the phenomenon doesn't occur.
- The temperature is an accelerating factor of the phenomenon.
- The environment is also of great importance. The liquids (soaps, wetting agents, ...) have a growing reactivity with a high pH, a low viscosity and a low surface tension. Thus, a 5 or 10% solution of wetting agent in water is more aggressive than a 100% one because the viscosity and the surface tension are lower. It must be noted that the intermediate mixtures lead to gels difficult to use.

### 2 STRESS CRACKING TESTS

#### 2.1 Test method

The experimental device adopted has been realized according to A.S.T.M. D2552 recommendations (« Environmental stress rupture of type III polyethylenes under constant tensile load »).

The apparatus (see figure 1) is composed of an immersion tank which can contain a maximum of 20 test specimens, loaded at different percentages of their yield stress by static load (in tension-shearing stress). A lever system with a mechanical advantage of 3:1 is used to impose the desired loading on each specimen.

The surface-active agent in which the specimens are immersed is a 10% solution of a specific wetting agent: a nonylphenoxypoly(ethyleneoxy)ethanol, heated at the constant temperature of 50°C. A submersion heater and controller are used to maintain the test temperature.

The test specimens are dumbbell shaped; their narrowest section is 6 mm in width and contains a double thermal welding (see photo).

Le bain d'immersion est une solution à 10% d'un agent tensio-actif spécifique : un monylphenoxy poly(éthylèneoxy)éthanol, porté à la température constante de 50°C. L'uniformité des températures au sein du bain est assurée par des courants de convection suffisants.

Les éprouvettes en forme d'hallère ont leur partie centrale d'une largeur égale à 6 mm. Cette partie centrale comporte une double soudure thermique (voir photo).

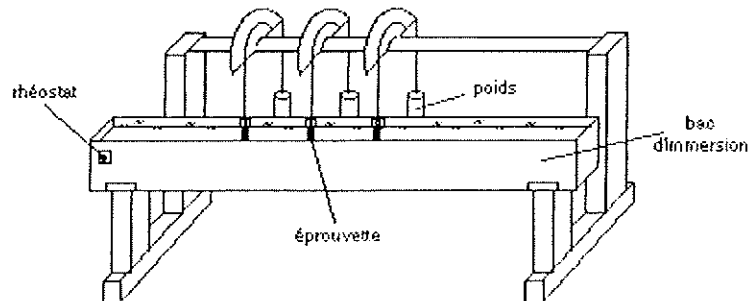


Fig.1 Schéma de l'appareil

## 2.2 Description des essais

On dispose de deux types d'éprouvettes qui ont été réalisées à partir de membranes de même composition mais qui présentent un comportement très différent au stress cracking. Des analyses effectuées sur les éprouvettes après les essais de stress cracking ont révélé que la membrane de type 1 était dans un état plus dégradé (oxydation de surface) que celle de type 2.

On a donc : - éprouvettes de type 1 (matériau dégradé),  
- éprouvettes de type 2 (matériau non dégradé).

Les essais menés étudient le comportement de séries d'éprouvettes identiques, sollicitées exactement de la même manière, sous des contraintes variant de 15 à 75% de la contrainte d'écoulement  $\sigma_{yield}$ . On compte le temps de rupture pour chaque éprouvette, la durée maximale de l'essai étant fixée à 400 heures.

- Pour les éprouvettes de type 1, les contraintes appliquées varient de 15 à 50% de  $\sigma_{yield}$ .
- Pour celles de type 2, on a constaté qu'à 40% de  $\sigma_{yield}$ , toutes les éprouvettes résistent pendant 400 heures; il était donc inutile de soumettre celles-ci à des contraintes inférieures à 40% de  $\sigma_{yield}$ , elles ont donc été testées sous des contraintes variant de 40 à 70% de  $\sigma_{yield}$ .

## 2.3 Résultats

On constate que :

- Les éprouvettes de type 1 se rompent par stress-cracking (rupture fragile située à l'extrémité de la partie soudée et qui se développe dans la direction perpendiculaire à l'effort appliqué), (voir photo).
- Pour les éprouvettes de type 2, la ruine se produit par un allongement brutal de plusieurs centaines de pourcents de la zone située à l'extrémité de la soudure (voir photo).

Les résultats de ces essais ont été mis sous forme de graphiques qui représentent l'évolution des temps de ruptures en fonction des contraintes appliquées (contraintes effectives appliquées obtenues en mesurant les dimensions réelles de toutes les soudures à l'endroit de la cassure ou au début de la partie allongée) et des courbes ont été ajustées sur ces graphiques (figures 2 et 3).

On peut constater en observant les courbes des figures 2 et 3 que, si les éprouvettes de type 2 peuvent supporter des contraintes jusqu'à environ 50% de  $\sigma_{yield}$ , pour les éprouvettes de type 1, des ruptures fragiles se produisent déjà pour des contraintes de 25% de  $\sigma_{yield}$ . Donc, on voit qu'il est indispensable de limiter les tensions dans les geomembranes d'une façon très sévère.

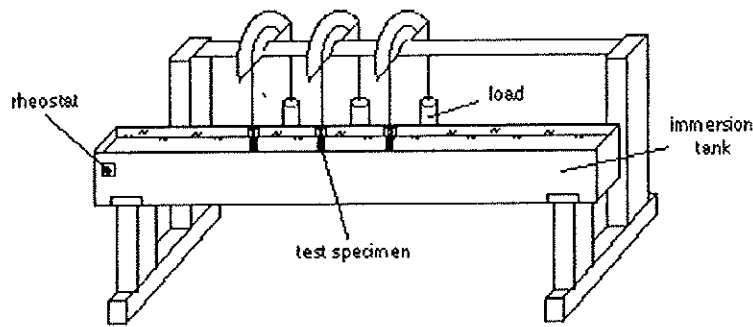


Fig.1 Drawing of the apparatus

## 2.2 Description of the tests

Tests have been realized on two specimen types of the same composition but showing different stress cracking behaviours. Analyses performed on the specimens after the stress cracking tests revealed that the type 1 membrane was more degraded (surface oxidation) than the type 2 one.

Thus, we have : - type 1 specimens (degraded material),  
- type 2 specimens (undegraded material).

The tests study the behaviour of series of identical test specimens, loaded exactly in the same way, with stresses varying from 15 to 70% of material yield stress  $\sigma_{yield}$ . The failure time of each specimen is recorded, with a maximum test duration of 400 hours.

- For type 1 specimens, the stresses vary from 15 to 50% of  $\sigma_{yield}$ .
- For type 2 specimens, we have recorded that, for 40% of  $\sigma_{yield}$ , there was no failure during the 400 hours; so the stresses vary from 40 to 70% of  $\sigma_{yield}$ .

## 2.3 Results

We can observe that :

- The type 1 specimens fail by stress cracking, a brittle failure occurring at the edge of the seamed region and developing in the perpendicular direction to the applied stress (see photo).
- The type 2 specimens fail in a ductile way, by a several hundred percents elongation of the zone at the edge of the seam (see photo).

These test results have been put on diagrams giving the evolution of the failure times related to the applied stresses (effective stresses applied calculated by measuring the real dimensions of all the seams at the place of the failure) and curves have been adjusted to the test results (figures 2 and 3).

As we can see on figures 2 and 3, if the type 2 specimens can support stresses up to about 50% of  $\sigma_{yield}$ , for the type 1 specimens, brittle failures may already occur for stresses of 25% of  $\sigma_{yield}$ . So, we can conclude that it is essential to limit the tensions in geomembranes in a very severe way.

## 3 TEST SPECIMENS ANALYSIS

Aim : searching for the causes of the differences in behaviour of type 1 and 2 test specimens and trying to better understand the stress cracking phenomenon.

### 3.1 Differential scanning calorimetry analyses - Percent crystallinity

We suspected that welding had led to structural modifications of the material and we thought of the percent crystallinity.

The differential scanning calorimetry (DSC) is a thermal method used to characterize the polymers. The percent crystallinity of a semi-crystalline polymer may be determined from a DSC.

The percent crystallinity has been calculated at different points along a type 1 and a type 2 specimens which had undergone a stress cracking test. We didn't observe any significant difference between these percents crystallinity, neither by comparing the values for the two specimen types, nor for the values for the different

### 3 ANALYSE DES EPROUVETTES

But : rechercher les causes des différences de comportement entre les éprouvettes de type 1 et celles de type 2 et tenter de mieux comprendre le phénomène de stress cracking.

#### 3.1 Analyses calorimétriques différentielles (D.S.C.) - Taux de cristallinité :

On peut suspecter que le soudage introduise des modifications structurelles du matériau, notamment au niveau du taux de cristallinité.

La calorimétrie différentielle (D.S.C.) est une méthode thermique utilisée pour caractériser les polymères. Elle permet de calculer le taux de cristallinité des polymères semi-cristallins.

Les taux de cristallinité ont été déterminés en différents points le long d'une éprouvette de type 1 et d'une de type 2 qui avaient subi un essai de stress cracking. On n'a constaté aucune différence significative entre ces taux de cristallinité, que ce soit en comparant les valeurs sur les deux types d'éprouvettes ou les valeurs aux différents points le long d'une éprouvette. On s'est alors orienté vers un essai de vieillissement accéléré qui donne des informations sur le degré de stabilisation du matériau : l'O.I.T.

#### 3.2 Mesure du temps d'induction à l'oxydation (O.I.T.) :

Il s'agit du temps nécessaire pour provoquer l'oxydation d'un échantillon de polyéthylène chauffé à température constante de 210°C en atmosphère neutre puis ensuite plongé en atmosphère oxydante (oxygène pur). L'essai mesure le temps pendant lequel l'antioxydant présent dans l'échantillon inhibe l'oxydation.

Des analyses de ce type ont été effectuées en plusieurs points le long d'éprouvettes de type 1 et de type 2, intactes et qui ont subi l'essai de stress cracking.

Comme on peut le constater sur la figure 4, les résultats sont les suivants :

- Pour les éprouvettes de type 1 (stress cracking) :
  - les valeurs d'O.I.T. valent environ 10 minutes;
  - les valeurs d'O.I.T. sont relativement uniformes le long des éprouvettes.

Ceci peut s'expliquer par le fait que les éprouvettes de type 1 ont subi une oxydation de surface globale sur toute leur longueur.

- Pour les éprouvettes de type 2 (pas de stress cracking) :
  - les valeurs d'O.I.T. valent environ 20 minutes;
  - les valeurs d'O.I.T. sont nettement plus faibles (environ 10 minutes) à l'extrémité de la soudure.

Ceci peut s'expliquer par le fait que les éprouvettes de type 2 ont subi une oxydation de surface locale en un point.

Les oxydations (locales et globales) sont dues à l'histoire thermique (soudage) ou environnementale (action des U.V. par exemple) des éprouvettes. Ces oxydations n'ont pas été provoquées par les essais de stress cracking puisque les valeurs d'O.I.T. sont semblables pour les éprouvettes intactes et pour celles après essai.

### 4 CONCLUSIONS

On se trouve donc en présence de résultats intéressants, à savoir que les soudures d'une membrane qui a subi une oxydation globale présentent le phénomène de stress-cracking alors que celles d'une membrane dont l'oxydation est locale présentent une ruine de type ductile.

Il faut insister sur le fait que ces conclusions sont données sous réserve. En effet, les résultats des essais et des analyses effectués nécessitent confirmation par des essais complémentaires.

Pendant, ces résultats ouvrent des pistes intéressantes. Si, comme on le pressent ici, il est possible de relier les valeurs d'O.I.T. au comportement au stress-cracking, on pourrait remplacer des essais longs (essais de stress-cracking) par des analyses beaucoup plus simples et rapides (O.I.T.).

C'est pourquoi de nouveaux essais de stress cracking sont en cours sur des membranes vieilles artificiellement en laboratoire. Les premiers résultats de ces essais seront communiqués lors de la présentation orale.

points along a test specimen. We have then thought of an accelerated aging test that gives informations on the material degree of stabilization : the OIT.

### 3.2 Oxidation induction time (OIT)

It is the time necessary to produce the oxidation of a polyethylene specimen heated at a constant temperature of 210°C and then plunged in an oxidizing atmosphere (pure oxygen). The test measures the time during which the antioxidant prevent the specimen from oxidation.

Analyses of this kind have been performed at several points along type 1 and type 2 test specimens, intact and having undergone a stress cracking test.

As shown in figure 4, the results are :

- For type 1 specimens (stress cracking) :
  - OIT values are about 10 minutes;
  - OIT values are rather uniform along the specimen.

This may be explained by the fact that type 1 specimens have undergone a global surface oxidation on their whole length.

- For type 2 specimens (no stress cracking) :
  - OIT values are about 20 minutes;
  - OIT values are very lower (about 10 minutes) at the edge of the seam.

This may be explained by the fact that type 2 specimens have undergone a local surface oxidation in one point.

The oxidations (local and global) are due to the thermal (welding) or environmental (UV action for example) history of the specimen. These oxidations haven't been caused by the stress cracking tests; indeed, OIT values are identical for the intact specimens and for those having undergone a test.

## 4 CONCLUSIONS

So, we are in presence of interesting results, that is to say that the seams of a membrane which has undergone a global oxidation present the stress cracking phenomenon when the seams of a membrane which is only locally oxidized don't present it.

We must insist on the fact that these conclusions are not definitive. Indeed, the test and analysis results must be confirmed by additional tests.

However, these results open interesting tracks. If, as we think, it is possible to relate OIT values to the stress cracking behaviour, very long tests (stress cracking tests) could be replaced by easier and faster analyses (OIT).

That's why additional stress cracking tests are in progress with membranes artificially aged in laboratory. Their first results will be communicated during oral presentation.

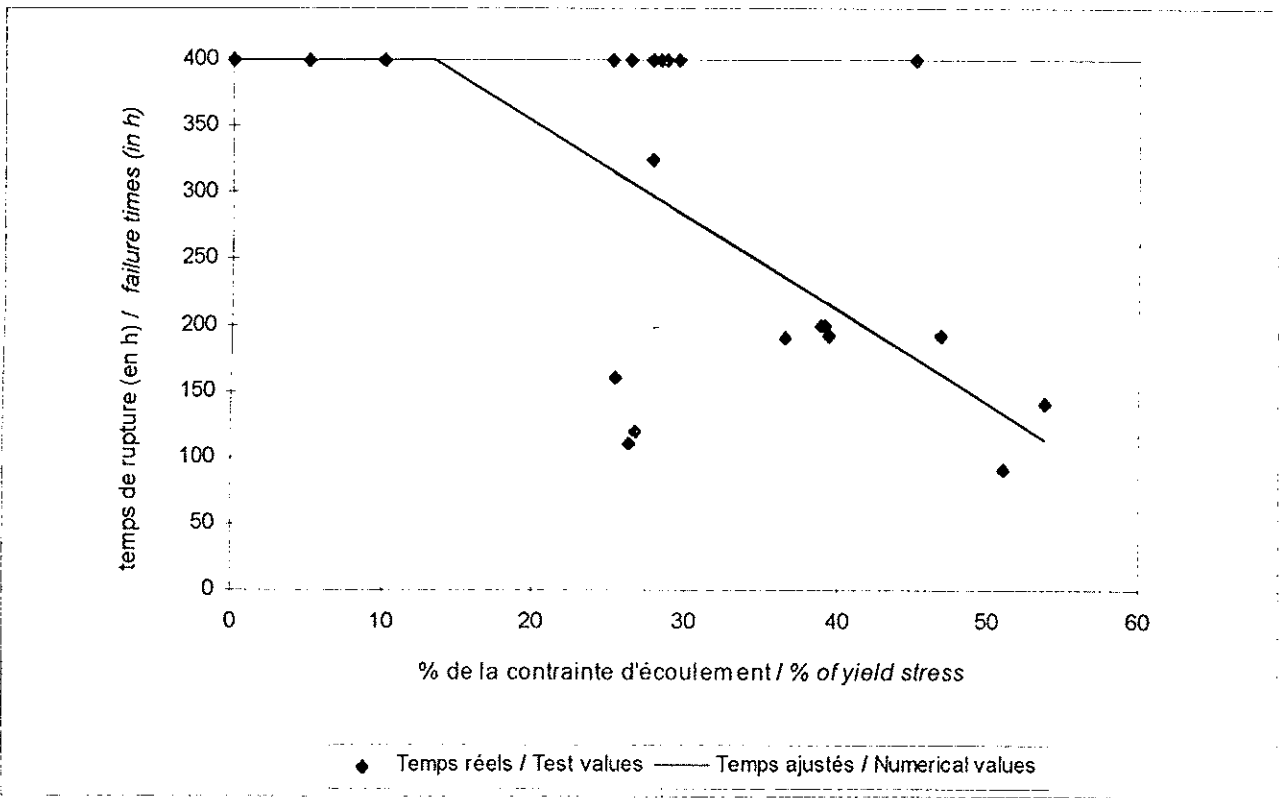


Fig.2 TYPE 1 : Evolution des temps de rupture en fonction de la contrainte effective dans la soudure  
 TYPE 1 : Evolution of failure times related to the effective stress in the seam

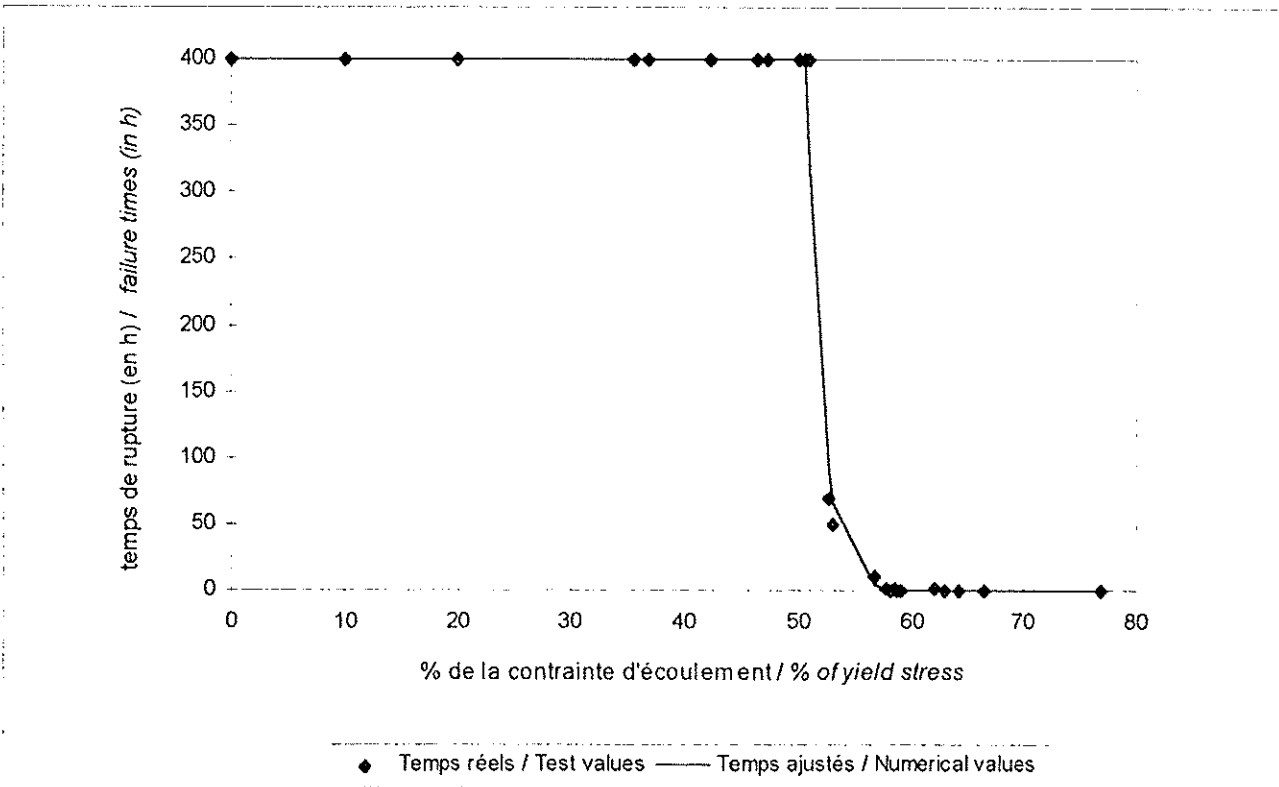
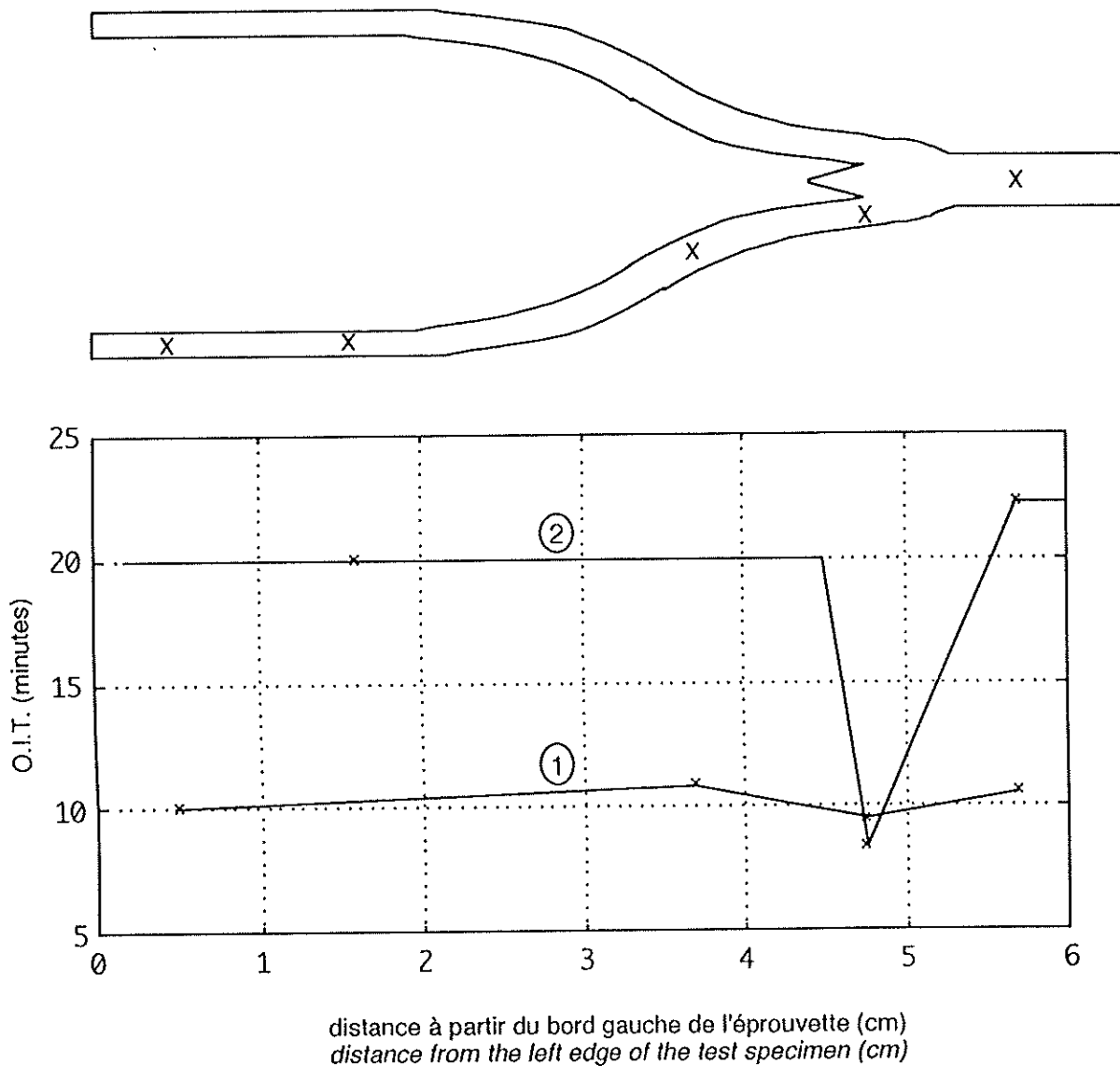


Fig.3 TYPE 2 : Evolution des temps de rupture en fonction de la contrainte effective dans la soudure  
 TYPE 2 : Evolution of failure times related to the effective stress in the seam





Courbe 1 : éprouvettes présentant le phénomène de stress cracking  
 Curve 1 : test specimens failing by stress cracking

Courbe 2 : éprouvettes ne présentant pas le phénomène de stress cracking  
 Curve 2 : test specimens not failing by stress cracking

Fig. 4 Evolution des valeurs d'O.I.T. le long d'une éprouvette  
 Evolution of the OIT values along a test specimen

Beaune (21)  
27, 28 septembre 1995

rencontres

15

G E O T E X T I L E S  
G E O M E M B R A N E S

Organisé  
par le Comité  
Français  
des Géotextiles  
et  
Géomembranes

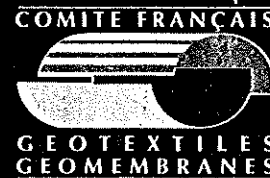
TOME 2

avec le support de  
with the support of



Rédacteurs / Editors  
Philippe DELMAS  
Jean-Pierre GOURC

organisé par le  
organized by the



**SOMMAIRE - SUMMARY****TOME 2****7<sup>A</sup><sub>F</sub> SESSION COMPORTEMENT, CHOIX ET ESSAIS  
DES MATÉRIAUX  
BEHAVIOUR, CHOICE AND TESTING OF  
MATERIALS SESSION**

D. CAZZUFFI	Evaluation du comportement de différents types de géosynthétiques prélevés sur canaux de l'Enel <i>Experimental study on the behaviour vs. time of different geosynthetics used in canals owned by Enel</i>	94
P.-M. SPILLEMAECKER	Géomembranes et produits apparentés : un large éventail <i>Geomembranes and related products : a wide product range</i>	164
S. BRUYNINCKX G. POTIE B. STEINER	Un nouveau polymère pour les géomembranes <i>A new polymer for geomembranes</i>	234
J.-M. RIGO L. COURARD L. DETAILLE B. FREDERIC B. BREUL C. LEGRAND	Contribution à l'étude du phénomène de «stress cracking» par des mesures du temps d'induction à l'oxydation <i>Contribution to the study of the stress cracking phenomenon by oxidation induction time measures</i>	304
M. SOTTON M. JERRIGEON	Les propriétés mécaniques bi-axiales des géotextiles : des bases pour de meilleurs dimensionnements <i>The biaxial mechanical properties of geotextiles: principles for better designs</i>	374