



HAL
open science

Contribution à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés : Approche expérimentale multi échelle en laboratoire, d'un système modèle aux mélanges compactés

Justine Vinet Cantot

► **To cite this version:**

Justine Vinet Cantot. Contribution à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés : Approche expérimentale multi échelle en laboratoire, d'un système modèle aux mélanges compactés. Génie civil. École centrale de Nantes, 2019. Français. NNT : 2019ECDN0009 . tel-03738063

HAL Id: tel-03738063

<https://theses.hal.science/tel-03738063v1>

Submitted on 25 Jul 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE CENTRALE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : *Génie Civil*

Par

Justine CANTOT née VINET

Contribution à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés : Approche expérimentale multi échelle en laboratoire, d'un système modèle aux mélanges compactés

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 8 mars 2019

Unité de recherche : Département des matériaux et des structures, Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux

Composition du Jury :

Président :	Ahmed Loukili	Professeur, ECN
Rapporteur :	Valérie Nassiet Daniel Perraton	Professeur, ENIT, Tarbes Professeur, ETSMTL, Montréal
Examineur :	Didier Lesueur	Docteur, LHOIST
Dir. de thèse :	Vincent Gaudefroy	Chargé de Recherche, IFSTTAR
Co-dir. de thèse	Emmanuel Chailleux	Directeur de Recherche, IFSTTAR
Invité	Frédéric Delfosse	Directeur du Centre de Recherche de Mérignac

Intitulé de la thèse :

Contribution à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés

Approche expérimentale multi échelle en laboratoire, d'un système modèle aux mélanges compactés

Justine CANTOT (née VINET)

En partenariat avec :



Document protégé par les droits d'auteur

REMERCIEMENTS

Ma thèse est le fruit d'un partenariat tri partite entre l'entreprise Eurovia du groupe Vinci, l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux et l'entreprise Ingevity.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Ferhat Hammoum, directeur de l'unité Matériaux pour les Infrastructures de Transport pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier Mme Valérie Nassiet et M. Daniel Perraton qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire ainsi que M. Didier Lesueur et M. Ahmed Loukili qui ont accepté d'en être les examinateurs.

Je remercie également Mme Hélène Terrisse qui a accepté de suivre mon travail au travers les comités de suivi de thèse.

Je voudrais remercier tout particulièrement mon Directeur de thèse M. Vincent Gaudefroy pour m'avoir fait confiance lors de la construction de ce projet et pour son soutien tout au long de ces trois ans. Merci pour nos échanges scientifiques et ton aide pour la rédaction mais également pour tes conseils et ton soutien.

Mes remerciements vont également à M. Emmanuel Chailleux pour ses conseils notamment sur l'amélioration de ma démarche scientifique.

Je tiens à remercier M. Frédéric Delfosse pour son encadrement et son regard vis-à-vis de la problématique industrielle.

Je remercie M. Everett Crews et Carlos Rif d'Ingevity pour leur apport lors des réunions de suivi tout au long du projet.

Merci à Maeva, Alexandre et Hugo qui ont contribué à mon travail via leur stage.

Je tiens également à remercier Jean-Michel Piau, Erwann Rayssac, Jean-Marc Moliard et Philippe Nicolle de l'IFSTTAR de Nantes pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je souhaite ensuite remercier l'ensemble des membres du Centre de Recherche de Mérignac. Merci à Jacques Antoine pour ton aide dans l'organisation des essais au CRM mais également pour ton soutien et ta bonne humeur. Merci à Romain et Pascal pour les bons moments passés à Mérignac. Merci à Marie-Laure, Arnaud, Nathalie et Patrice qui m'ont aidé pour la réalisation d'essais au sein du laboratoire. Bon courage à Fayçal pour la fin de ta thèse et à Aymane, merci pour ces bons moments partagés dans le bureau des doctorants. Enfin un grand merci à Antoine pour nos discussions (pas que sur le coefficient de poisson !) et ton partage sur cette grande expérience qu'est la thèse.

Je tiens forcément à remercier toutes les personnes du laboratoire MIT pour ces trois ans, pour votre contribution à mon travail mais également pour l'ambiance et la bonne humeur régnant au laboratoire. Merci à Nadège, Gilles, Julien (*vous êtes bien urbain*), Anthony (pour toutes tes blagues bien sûr),

Stéphane, Jérôme, Octavio (Allez courage c'est bientôt fini !) Domenico, Ibishola. Et puis forcément merci à mes trois compères Jean-Phi, Oliver et Cédric, pour toutes ces fabrications et éprouvettes forcément mais surtout grâce à vous, j'ai toujours été aussi motivée qu'un petit kangourou.

Merci à tous mes amis Choletais et Nantais, et Joanna, mon demi cerveau, qui m'ont apporté leur soutien et qui sont là depuis si longtemps pour me faire rire, m'écouter et me créer de superbes souvenirs.

Un seul merci ne suffirait pas pour remercier mes sœurs, mon beau-frère, ma nièce et surtout mes parents pour leur soutien inconditionnel durant toute ma vie étudiante. Je n'oublierai aucun de tous ces petits gestes qui m'ont fait arriver jusqu'ici.

Pour terminer, merci à Nathan, pour tout. Bref, tmtc...

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	i
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES TABLEAUX	xvii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1 . Introduction.....	6
2 . Les enrobés bitumineux	6
2.1 Constituants du matériau.....	6
2.1.1 Le bitume.....	6
2.1.1.1 Composition chimique du bitume.....	6
2.1.1.2 Structure colloïdale du bitume.....	8
2.1.1.3 Propriétés physico-chimiques du bitume.....	9
2.1.2 Les granulats.....	10
2.1.2.1 Généralités	10
2.1.2.2 Caractéristiques des granulats	11
2.2 Formulation de l'enrobé bitumineux	13
3 . Approche rationnelle des interactions bitume/granat seul ou en présence d'eau	14
3.1 Le mouillage.....	15
3.2 Mécanismes d'adhésion.....	16
3.2.1 Théorie mécanique.....	16
3.2.2 Théorie chimique.....	16
3.2.3 Théorie électrostatique	19
3.2.4 Théorie thermodynamique	20
3.2.4.1 Energie de surface d'un matériau	20
3.2.4.2 Tension interfaciale entre deux matériaux	22
3.2.4.3 Travail d'adhésion	23
3.2.4.4 Coefficient d'étalement.....	24
3.2.4.5 Tension superficielle critique	25
3.3 Mécanismes de dégradation du matériau par action de l'eau	26
3.3.1 Dégradation à l'interface bitume/granat	26
3.3.1.1 Dégradation par détachement.....	27

3.3.1.2 Dégradation par déplacement	28
3.3.1.3 Pression interstitielle	28
3.3.1.4 Décapage hydraulique	29
3.3.2 Dégradation de la cohésion du bitume	29
3.3.3 Dégradation de la cohésion du granulat	29
3.4 Application des approches théoriques à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés bitumineux	29
3.4.1 Prévision de la dégradation des matériaux	30
3.4.2 Etude de la cinétique	31
3.4.2.1 Démouillage visqueux	32
3.4.2.2 Démouillage visqueux élastique	32
4 . Tenue à l'eau des enrobés	33
4.1 Facteurs qui influencent l'effet de l'eau sur les mélanges bitumineux	34
4.1.1 Facteurs liés à la formulation	34
4.1.1.1 Propriétés du granulat qui influencent l'action de l'eau sur les mélanges	34
4.1.1.2 Propriétés du bitume qui influencent l'action de l'eau sur les mélanges	34
4.1.1.3 Propriétés du mélange	35
4.1.2 Facteurs liés à la mise en œuvre	35
4.1.3 Optimisation de la tenue à l'eau	36
4.1.3.1 Optimisation du procédé	36
4.1.3.2 Ajout de dopes	36
4.2 Essais de tenue à l'eau	38
4.2.1 Essais sur matériaux foisonnés	39
4.2.1.1 Description des essais	39
4.2.1.2 Limites des essais	40
4.2.2 Essais sur matériaux compactés	41
4.2.2.1 Description des essais	41
4.2.2.2 Limites des essais	42
5 . Bilan de la synthèse bibliographique	45
CHAPITRE II CARACTERISATION DES MATERIAUX	47
1 . Introduction	48
2 . Présentation des matériaux de l'étude	48
3 . Caractérisations physico-chimiques des bitumes	49
3.1 Caractérisation chimique	50

3.1.1 Fractions SARA.....	50
3.1.2 Spectroscopie infrarouge	51
3.2 Caractérisation rhéologique	52
4 . Caractérisations des substrats minéraux	53
4.1 Caractérisation minéralogique	53
4.1.1 Caractérisation colorimétrique	54
4.1.2 Observation des lames minces.....	54
4.1.3 Analyse micro fluorescence X.....	56
4.2 Caractérisation mécanique.....	57
4.3 Caractérisation de surface.....	58
4.3.1 Energie de surface	58
4.3.2 Evaluation de la texture	59
4.4 Comportement des granulats en présence d'eau	60
4.4.1 Essai 1 : Observation de la surface et de la composition des granulats après immersion	60
4.4.2 Essai 2 : Evolution du pH et de la conductivité en immersion sans agitation	62
4.4.3 Essai 3 : Analyse du lixiviât après immersion avec agitation.....	63
4.4.4 Essai 4 : Evolution de l'usure des matériaux par l'eau	65
5 . Tenue à l'eau des mélanges	66
5.1 Composition des formules pour les mélanges compactés.....	66
5.2 Tenue à l'eau des essais normalisés actuels	67
6 . Bilan sur la caractérisation des matériaux	69
CHAPITRE III ETUDE DU DEMOUILLAGE D'UNE GOUTTE DE BITUME SUR GRANULATS POLIS.....	71
1 . Introduction.....	72
2 . Description du dispositif expérimental d'étude du démoillage d'une goutte de bitume sur un substrat.....	72
2.1 Préparation des échantillons.....	74
2.1.1 Imprégnation et polissage	75
2.1.2 Dépôt des gouttes	77
2.1.3 Immersion.....	79
2.2 Méthode de traitement d'images	80
2.3 Exploitation des données	81
2.4 Optimisation des conditions expérimentales de la méthode sur des lames de verre	82
2.4.1 Influence du volume de la goutte de bitume	83
2.4.2 Répétabilité	86

2.5 Bilan	88
3 . Influence des paramètres d'essai sur le démouillage	88
3.1 Influence de la température du granulat lors de la phase de dépôt.....	88
3.1.1 Influence de la température du granulat sur le mouillage.....	89
3.1.2 Influence de la température du granulat sur le démouillage	90
3.2 Influence de la température de l'eau lors de la phase d'immersion sur le démouillage	93
3.3 Bilan	95
4 . Influence de la nature des constituants sur le démouillage	96
4.1 Influence de la nature des granulats	96
4.1.1 Influence de la minéralogie	96
4.1.2 Interprétation à partir de l'observation de la forme des gouttes	99
4.1.2.1 Cas des Calcaires et du Quartzite	99
4.1.2.2 Cas de la Diorite.....	101
4.2 Influence de la nature du bitume	102
4.2.1 Influence du degré d'oxydation du bitume	102
4.2.2 Grade du bitume	104
4.2.2.1 Effet de la viscosité du bitume	105
4.2.2.2 Effet de la chimie du bitume	106
4.3 Bilan	106
5 . Bilan de l'étude du système modèle	107
CHAPITRE IV SELECTION D'UN ESSAI NORMALISE DISCRIMINANT POUR EVALUER LA TENUE A L'EAU	
.....	111
1 . Introduction.....	112
2 . Essai de démouillage sur matériaux foisonnés	112
2.1 Méthodologie expérimentale.....	113
2.1.1 Description des essais sur matériaux foisonnés.....	113
2.1.2 Mise en place d'une procédure de traitement d'images.....	114
2.2 Comparaison des trois essais d'adhésivité normalisés (IS, RB et BT) sur matériaux foisonnés	
.....	117
2.2.1 Essai d'immersion statique IS (selon la norme XP T66-043-2)	117
2.2.2 Essai de « Boiling Test » BT (selon la norme ASTM D3625)	118
2.2.3 Essai du « Rolling Bottle » RB (selon la norme NF EN 12 697-11-A)	119
2.3 Bilan sur la comparaison des essais sur matériaux foisonnés.....	121
2.3.1 Comparaison des pouvoirs discriminants.....	121
2.3.2 Comparaison des surfaces enrobées résiduelles	122

2.3.3 Comparaison des classements des granulats.....	124
2.3.3.1 Cas des essais IS et BT	124
2.3.3.2 Cas de l'essai RB après 48 heures de roulement.....	125
2.3.4 Choix de l'essai le plus pertinent.....	126
3 . Essai d'évaluation de la résistance à l'eau d'échantillons compactés	127
3.1 Description de l'organisation des essais et des formules	127
3.2 Essais destructifs	128
3.2.1 Méthodologie expérimentale.....	129
3.2.1.1 Présentation des essais	129
3.2.1.2 Compactage et géométrie des corps d'épreuves.....	131
3.2.1.3 Saturation en eau des éprouvettes	131
3.2.1.4 Nature de la sollicitation mécanique	132
3.2.2 Résultats obtenus.....	132
3.2.2.1 Etude de la résistance du lot conditionné dans l'air R	133
3.2.2.2 Etude de la résistance du lot conditionné dans l'eau r	134
3.2.2.3 Comparaison des performances.....	136
3.2.3 Synthèse des résultats issus des essais destructifs	138
3.2.3.1 Effet d'une sollicitation mécanique.....	138
3.2.3.2 Effet de la minéralogie sur les mécanismes de dégradation en présence d'eau	138
3.2.3.3 Effet de la température d'immersion lors du conditionnement dans l'eau sur la cinétique de dégradation	139
3.2.3.4 Effet du temps d'immersion lors du conditionnement dans l'eau sur la cinétique de dégradation	139
3.3 Essais non destructifs	139
3.3.1 Description des essais non destructifs	140
3.3.2 Résultats obtenus.....	141
3.3.2.1 Essai SATS	141
3.3.2.2 Modules IT et CIT en fonction du temps d'immersion.....	143
3.3.3 Synthèse des résultats issus des essais non destructifs	146
3.3.3.1 Effet de la minéralogie sur l'évolution des performances en présence d'eau.....	146
3.3.3.2 Effet de la température d'immersion sur la cinétique de dégradation	146
3.3.3.3 Effet du temps d'immersion sur la cinétique de dégradation.....	146
3.4 Bilan sur les essais de mesures de la résistance à l'eau d'échantillons compactés	147
3.4.1 Identification des mécanismes de dégradation en fonction de la minéralogie	147
3.4.2 Pertinence des essais en fonction du mécanisme de dégradation	148

4 . Optimisation des essais sur échantillons compactés pour augmenter leur pouvoir discriminant	149
4.1 Essais destructifs	149
4.1.1 Influence du nombre de cycle de gel/dégel sur la tenue à l'eau	149
4.1.2 Influence de la teneur en vide sur la tenue à l'eau	152
4.1.2.1 Influence de la teneur en vide sur le taux de saturation de l'échantillon.....	152
4.1.2.2 Influence de la teneur en vide sur les valeurs R et r	153
4.1.2.3 Influence de la teneur en vide sur le rapport des résistances	154
4.1.3 Influence de la température d'écrasement	155
4.2 Influence de la teneur en vide sur l'évolution du module d'éprouvettes immergées.....	156
5 . Choix des essais pour l'étude paramétrique	158
CHAPITRE V APPLICATION A L'ETUDE DE PARAMETRES DE FORMULATION	161
1 . Introduction.....	162
2 . Influence de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau d'un enrobé.....	162
2.1 Impact de la teneur en bitume sur le Boiling Test	162
2.1.1 Impact de la teneur en bitume sur la surface résiduelle enrobée après immersion	162
2.1.2 Impact de la teneur en bitume sur le classement des performances en fonction de la minéralogie.....	164
2.1.3 Impact de la teneur en bitume sur le pouvoir discriminant de l'essai	165
2.2 Impact de la teneur en bitume sur les pertes de performances mécaniques	165
2.2.1 Impact de la teneur en bitume sur l'essai AASHTO T283-07 sévéré	167
2.2.1.1 Analyse des résultats des échantillons conditionnés dans l'air	167
2.2.1.2 Analyse des résultats des échantillons conditionnés dans l'eau.....	168
2.2.1.3 Analyse des performances	169
2.2.2 Impact de la teneur en bitume sur l'essai MIST TSR	169
2.2.3 Impact de la teneur en bitume sur l'évolution du module avec le temps d'immersion	170
2.2.3.1 Analyse des résultats bruts du module en traction indirecte	171
2.2.3.2 Analyse des résultats de module résiduel.....	172
2.3 Bilan sur l'impact de la teneur en bitume	172
3 . Influence de l'additivation chimique du bitume sur la tenue à l'eau des enrobés	173
3.1 Evaluation de l'efficacité des additifs en fonction de la nature des granulats.....	174
3.1.1 Influence de la nature de la tête polaire	175
3.1.2 Influence de la taille de la tête polaire.....	177
3.1.3 Influence de la teneur en additifs dans le bitume.....	178
3.1.4 Choix de cinq additifs	178

3.2 Evaluation de l'effet de l'additif par le Boiling Test	179
3.3 Evaluation de l'effet de l'additif sur la perte de performances mécaniques	181
3.3.1 Impact de l'additivation du bitume sur l'essai AASHTO T283-07 sévéré.....	181
3.3.2 Impact de l'additivation du bitume sur l'évolution du module avec le temps d'immersion	182
4 . Bilan sur le Chapitre V	183
CHAPITRE VI DESCRIPTION DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	185
1 . Introduction.....	186
2 . Caractérisation des matériaux.....	186
2.1 Caractérisation du bitume	186
2.1.1 Détermination de la consistance des bitumes	186
2.1.1.1 Température Bille Anneau (TBA).....	186
2.1.1.2 Pénétrabilité à l'aiguille	187
2.1.2 Caractérisation chimique.....	187
2.1.2.1 Fractions SARA.....	187
2.1.2.2 Spectroscopie infrarouge	188
2.1.3 Caractérisation rhéologique	189
2.1.3.1 Etude entre -20 et 60 °C	189
2.1.3.2 Etude entre 80 et 160 °C	190
2.2 Caractérisation des granulats	191
2.2.1 Caractérisation colorimétrique	191
2.2.2 Caractérisation minéralogique	191
2.2.2.1 Observation de lames minces	191
2.2.2.2 Analyse micro fluorescence X.....	193
2.2.3 Caractérisation mécanique.....	194
2.2.3.1 Essai de résistance à l'usure Micro Deval.....	194
2.2.3.2 Essai de résistance au choc Los Angeles	195
2.2.4 Caractérisation de surface.....	196
2.2.4.1 Energie de surface	196
2.2.4.2 Evaluation de la texture par mesures 3D	199
2.2.5 Comportement des granulats en présence d'eau	200
2.2.5.1 Essai 1 : Immersion sans agitation de lames de granulats polies – Observation au Microscope Electronique à Balayage	200
2.2.5.2 Essai 2 : Immersion sans agitation de granulats 6/10 – Mesures du pH et de la conductivité.....	202

2.2.5.3 Essai 3 : Immersion avec agitation de granulats 6/10 – Mesures du pH, de la conductivité, des résidus secs et identification des ions libérés en solution par ICP EOS..	202
3 . Tenue à l'eau de mélanges foisonnés	203
3.1 Procédure de l'essai	203
3.1.1 Pr XP T66-043-2	204
3.1.2 ASTM D3625	204
3.1.3 NF EN 12697-11 – A.....	204
3.2 Traitement d'images	204
4 . Tenue à l'eau de mélanges compactés	204
4.1 Fabrication des enrobés	205
4.1.1 Malaxage	205
4.1.2 Compactage.....	206
4.1.2.1 Presse à Cisaillement Giratoire (NF EN 12697-31)	206
4.1.2.2 Compactage Duriez (NF EN 12697-12)	206
4.2 Saturation des éprouvettes	207
4.2.1 Saturation simple	207
4.2.2 Moisture Induced Stress Tester (MIST)	208
4.3 Essais sur matériaux compactés.....	208
4.3.1 Essai Duriez (NF EN 12 697-12 Méthode B)	209
4.3.2 Essai ITSr (NF EN 12 697-12 Méthode A).....	211
4.3.3 Essai modifié de Lottman (AASHTO T283-07)	211
4.3.4 MIST TSR (ASTM D 7078).....	212
4.3.5 Module en traction indirecte (NF EN 12697 – 26)	212
4.3.5.1 Module en traction indirect simple (Module IT - NF EN 12697 – 26 Annexe C)	212
4.3.5.2 Module en traction indirecte cyclique (Module CIT - NF EN 12697 – 26 Annexe F).....	213
4.3.5.3 Protocole expérimental.....	214
4.3.6 SATS (NF EN 12697-45).....	215
4.3.7 Essai Hamburg (AASHTO T324)	215
5 . Bilan	216
CONCLUSION GENERALE	219
Perspectives de Recherches	224
RÉFÉRENCE	227

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Représentation schématique de la composition chimique du bitume et de sa séparation [Chambard, 2004].	7
Figure I-2 : Structure dominante des asphaltènes en fonction de leur concentration. La quantité d’asphaltènes augmente de la gauche vers la droite [Mullins, 2012].	8
Figure I-3 : Définition de la forme et de la cubicité des granulats [Dumont, 2004].	11
Figure I-4 : Evolution de la forme des sites acido-basiques à la surface des granulats en fonction du pH. Roche calcaire à gauche [Pokrovsky, 2000] et roche siliceuse à droite [Duval, 2002].	12
Figure I-5 : Couche type de chaussée [Pouteau, 2004].	13
Figure I-6 : Schéma d’une usine d’enrobage anhydre.	14
Figure I-7 : Profils de rupture possibles a) cohésive dans le liant b) adhésive à l’interface c) cohésive dans le granulat.	14
Figure I-8 : Représentation des deux régimes de mouillage d’un bitume sur un granulat : Mouillage partiel à gauche, mouillage total à droite.	15
Figure I-9 : Schématisation d’un ancrage mécanique du bitume sur le granulat. A gauche, le bitume est trop visqueux pour pénétrer dans les pores. A droite, le bitume est assez fluide pour mouiller la surface et remplir les cavités.	16
Figure I-10 : Exemple de groupes fonctionnels présents dans le bitume naturellement (1) et/ou après vieillissement du bitume (2) [Petersen, 1986].	17
Figure I-11 : Illustration du potentiel zéta.	19
Figure I-12 : Schématisation des forces superficielles.	20
Figure I-13 : Schématisation des tensions interfaciales.	22
Figure I-14 : Représentation du mouillage d’un solide par un liquide.	24
Figure I-15 : Observation du démouillage d’une goutte de bitume sur une lame de verre dans l’eau [Basu, 2000].	27
Figure I-16 : Modèle mécanique du démouillage : gradient de vitesse.	31
Figure I-17 : Schéma d’un tensioactif.	37
Figure I-18 : Action des tensioactifs.	37
Figure I-19 : Surface siliceuse modifiée par un agent couplant silane.	38
Figure II-1 : Evolution de la viscosité du bitume 35/50 pour une fréquence oscillatoire de 1Hz.	52
Figure II-2 : Evolution de la viscosité des bitumes avec la température.	53
Figure II-3 : Diffractogrammes du Calcaire 1 (à gauche) et du Quartzite (à droite).	56
Figure II-4 : Energie de surface des granulats.	58
Figure II-5 : Suivi du pH et de la conductivité des solutions.	63
Figure III-1 : Schéma de principe de la méthode d’étude du démouillage.	73
Figure III-2 : Description de la méthode expérimentale du premier jour (J0) au 9ème jour (J+8).	75
Figure III-3 : Profil des surfaces de granulats, A : Calcaire 1 après sciage, B : Quartzite après sciage, C : Calcaire 1 après le protocole de polissage, D : Quartzite après le protocole de polissage.	76
Figure III-4 : Image au microscope à balayage électronique de la surface du granulat poli A : Calcaire 1, B : Quartzite.	76
Figure III-5 : Tensiomètre à gouttes DSA 100 (Kruss) thermorégulé.	77
Figure III-6 : Illustration de la non symétrie des angles de contact après dépôt de la goutte de bitume.	78

Figure III-7 : Evolution de l'angle de contact de mouillage du glycérol sur le Quartzite avec le temps à 20°C.	78
Figure III-8 : Montage expérimental de mesure du démoillage d'échantillons.	79
Figure III-9 : Photographie des échantillons a) à t = 0 minute b) après 14 minutes d'immersion et c) après 55 minutes d'immersion.	80
Figure III-10 : Evolution des photos des échantillons lors du traitement d'images a) photo d'origine b) photo au format 8-bit c) photo binarisée d) détection et mesure des gouttes.	80
Figure III-11 : Conditions expérimentales pour la première série d'essais.	81
Figure III-12 : Evolution de la surface relative avec le temps d'immersion.	81
Figure III-13 : Conditions expérimentales pour l'évaluation de l'influence du volume de la goutte du bitume et la répétabilité.....	83
Figure III-14 : Evolution de SRe avec le volume de la goutte de bitume.....	84
Figure III-15 : Evolution de τ avec le volume de la goutte de bitume.	84
Figure III-16 : Evolution de la vitesse instantanée de démoillage avec le temps d'immersion.	85
Figure III-17 : Evolution de la vitesse de démoillage avec le volume de goutte pour différents temps d'immersion.....	85
Figure III-18 : Valeurs de SRe et τ pour les huit essais de répétabilité réalisés.....	86
Figure III-19 : Evolution de la vitesse de démoillage avec le temps d'immersion pour les huit échantillons étudiés.	87
Figure III-20 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de la température du granulat. ...	88
Figure III-21 : Evolution de l'angle de contact de mouillage en fonction du temps.....	89
Figure III-22 : Profil des gouttes cinq minutes après le dépôt du bitume sur le Quartzite.	89
Figure III-23 : Evolution de la valeur de SRe avec la température du granulat lors du dépôt.	90
Figure III-24 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de la température de l'eau.	93
Figure III-25 : Evolution de SRe en fonction de la température de l'eau.	94
Figure III-26 : Evolution de τ en fonction de la température de l'eau.....	94
Figure III-27 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de la nature des granulats.	96
Figure III-28 : Evolution de la surface de la goutte en fonction du temps d'immersion.	97
Figure III-29 : SRe en fonction de la teneur en silice des granulats étudiés.....	98
Figure III-30 : Evolution de la vitesse de démoillage avec le temps.....	98
Figure III-31 : Photographie des échantillons après immersion à 70°C a) Quartzite b) Calcaire 3.	100
Figure III-32 : Prédiction du profil de goutte dans le cas a) du Quartzite b) du Calcaire. Profil vert : état initial et Profil bleu : état final.....	101
Figure III-33 : Aspect de la goutte de bitume sur la Diorite à t = 0 min et à t = 35 min d'immersion.	101
Figure III-34 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence du vieillissement du bitume.	102
Figure III-35 : Evolution de SRe et τ en fonction de la teneur en asphaltènes.....	103
Figure III-36 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence du grade du bitume.	104
Figure IV-1 : Guide de notation issu du projet de norme Pr XP T66-043-2.....	114
Figure IV-2 : Dispositif de prises de photos.....	115
Figure IV-3 : Surface enrobée résiduelle en fonction de la teneur en silice.	118
Figure IV-4 : Evolution de la surface enrobée résiduelle en fonction du temps de roulement pour trois minéralogies (Quartzite, Diorite, Calcaire 1).....	120
Figure IV-5 : Comparaison des surfaces enrobées résiduelles des échantillons foisonnés après immersion avec les valeurs de SRe du système modèle pour une température d'immersion de 65, 70 et 80°C.	123

Figure IV-6 : Comparaison du système modèle de démouillage avec les résultats d'essais sur matériaux foisonnés a) IS (XP T66 043-2) b) BT (ASTM D3625).	124
Figure IV-7 : Comparaison du système modèle de démouillage avec les résultats d'essais sur matériaux foisonnés NF EN 12697-11-A.	125
Figure IV-8 : Aspect des échantillons après 48 heures de roulement a) de Calcaire 1 b) de Gneiss. .	126
Figure IV-9 : Taux de saturation des éprouvettes en fonction des essais normalisés.	131
Figure IV-10 : Valeur des résistances R des échantillons conditionnés dans l'air.	133
Figure IV-11 : Surface de rupture des échantillons Calcaire 1 non conditionnés écrasés a) à 25°C b) à 15°C.	134
Figure IV-12 : Valeur des variables r des essais d'écrasement.....	135
Figure IV-13 : Surface de rupture des échantillons conditionnés 72 heures à 40°C après l'essai ITSR réalisé à 15°C ; a) Formule Quartzite b) Formule Calcaire 1.	135
Figure IV-14 : Performances des formules à base de Quartzite et de Calcaire 1 pour les essais d'écrasement.....	136
Figure IV-15 : Evolution de l'orniérage avec le nombre de cycles lors de l'essai Hamburg en immersion à 50°C.....	137
Figure IV-16 : Aspect des échantillons après l'essai Hamburg, pour l'échantillon de Quartzite (à gauche) et de Calcaire 1 (à droite).	138
Figure IV-17 : Aspect des échantillons après conditionnement a) Quartzite et b) Calcaire 1.....	142
Figure IV-18 : Evolution du module IT des matériaux avec la durée d'immersion.	143
Figure IV-19 : Evolution (a) du module CIT (b) de l'angle de phase associé des matériaux avec la durée d'immersion.	144
Figure IV-20 : Evolution relative des performances des matériaux avec la durée d'immersion a) module IT b) module CIT c) Angle de phase.....	145
Figure IV-21 : Suivi de la température dans l'étuve et au cœur de l'éprouvette en fonction du temps d'immersion.....	150
Figure IV-22 : Influence de la teneur en vide sur la saturation des échantillons.	153
Figure IV-23 : Influence de la teneur en vide a) sur R (air) b) sur r (eau).	153
Figure IV-24 : Evolution des performances en fonction de la teneur en vide.....	154
Figure IV-25 : Evolution de la valeur du module CIT pour différentes teneurs en vide dans la formule à base de Quartzite.	156
Figure IV-26 : Evolution du module résiduel CIT pour les formules à base de Quartzite (à gauche) et de Calcaire 1 (à droite) en fonction du temps d'immersion à 60°C.	157
Figure V-1 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après le BT.	164
Figure V-2 : Comparaison des classements obtenus après le BT avec 3 et 5 ppc de bitume dans le mélange.....	164
Figure V-3 : Evolution des contraintes en rupture issues de l'AASHTO T283-07 sévéré en fonction de la teneur en bitume – Ecrasement à 15°C.....	167
Figure V-4 : Evolution des performances après l'essai AASHTO T283-07 sévéré en fonction de la teneur en bitume.	169
Figure V-5 : Evolution des contraintes en rupture issues de l'essai MIST TSR en fonction de la teneur en bitume – Ecrasement à 25°C.	170
Figure V-6 : Evolution des performances après l'essai MIST TSR en fonction de la teneur en bitume.	170

Figure V-7 : Evolution du module complexe en traction indirecte dans le temps d'immersion pour les formules à base de Quartzite et à base de Calcaire 1.	171
Figure V-8 : Evolution du module complexe résiduel dans le temps d'immersion pour les formules à base de Quartzite et à base de Calcaire 1.	172
Figure V-9 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de l'additivition du bitume.	174
Figure V-10 : Valeur de SRe pour des couples Quartzite/bitume pur ou additivé après une immersion à 65°C.....	175
Figure V-11 : Valeur de SRe pour des couples Gneiss/bitume pur ou additivé après une immersion à 65°C.	176
Figure V-12 : Valeur de SRe pour des couples Diorite/bitume pur ou additivé après une immersion à 65°C.	177
Figure V-13 : Résultats du Boiling Test pour bitume pur et additivé – Echantillons préparés à 150°C avec 3 ppc de bitume.	179
Figure V-14 : Comparaison des surfaces enrobées résiduelles des échantillons foisonnés après immersion avec les valeurs de SRe du système modèle pour une température d'immersion de 65°C – système Quartzite/bitume.	180
Figure V-15 : Comparaison des surfaces enrobées résiduelles des échantillons foisonnés après immersion avec les valeurs de SRe du système modèle pour une température d'immersion de 65°C – système Diorite/bitume.	180
Figure V-16 : Evolution des contraintes en rupture issus de l'AASHTO T283-07 sévéré avec l'additivition du bitume – Ecrasement à 15°C.....	181
Figure V-17 : Evolution des performances après l'essai AASHTO T-283 sévéré avec l'additivition.	182
Figure V-18 : Evolution du module complexe résiduel dans le temps d'immersion pour les formules à base de quartzite à gauche et à base de calcaire 1 à droite.	182
Figure VI-1 : Dispositif expérimental pour la mesure de la Température Bille Anneau (NF EN 1427).	186
Figure VI-2 : Dispositif expérimental pour mesurer la pénétrabilité à l'aiguille (NF EN 1428).	187
Figure VI-3 : Spectre infrarouge.	189
Figure VI-4 : Dispositif pour mesurer le module complexe sur liant bitumineux.	190
Figure VI-5 : Géométrie cône-plan du rhéomètre.....	190
Figure VI-6 : Viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour le bitume 35/50.	191
Figure VI-7 : Principe de la fluorescence.	193
Figure VI-8 : Répartition des éléments Calcium, Potassium et Fer à la surface d'un échantillon de Basalte.	194
Figure VI-9 : Préparation des échantillons pour l'essai Micro Deval.....	195
Figure VI-10 : Tambour de rotation Los Angeles.....	195
Figure VI-11 : Polisseuse Struers.	196
Figure VI-12 : Tensiomètre à gouttes.	197
Figure VI-13 : Capteur Infinite Focus pour l'analyse de la texture des échantillons granulaires.	199
Figure VI-14 : Observation MEB d'un échantillon de Basalte en mode de détection "électrons secondaires" à gauche et « électrons rétro diffusés » à droite.	201
Figure VI-15 : Principe de l'ICP – EOS.	203
Figure VI-16 : Malaxeur utilisé pour la fabrication des enrobés.	205
Figure VI-17 : Presse à Cisaillement Giratoire.	206

Figure VI-18 : Dispositif mis en place pour saturer les éprouvettes avant le conditionnement dans l'eau.	207
Figure VI-19 : Colonne de saturation pour le protocole MIST.	208
Figure VI-20 : Dispositif Essai Duriez (Compression axiale).	210
Figure VI-21 : Evolution de la force en fonction du temps.	210
Figure VI-22 : Dispositif essai ITSr.	211
Figure VI-23 : Schéma de l'appareillage pour mesurer le module IT [NF EN 12697-26, 2018].	213
Figure VI-24 : Forme de l'impulsion imposée à l'échantillon pour le module IT [NF EN 12697-26, 2018].	213
Figure VI-25 : Schéma de l'appareillage pour mesurer le module CIT [NF EN 12697-26, 2018].	214
Figure VI-26 : Protocole expérimental pour l'étude de l'évolution des modules CIT et IT.	214
Figure VI-27 : Schéma de la position des éprouvettes dans la colonne de conditionnement sous pression selon l'essai SATS [NF EN 12697-45, 2018].	215

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Classes granulaires et leur taille associée [Dumont, 2004].	10
Tableau I-2 : Résultats d'études portant sur l'affinité des groupes fonctionnels du bitume avec la surface du granulat [Hefer, 2005].	18
Tableau I-3 : Valeurs de tension superficielle (mN/m) de quelques liquides à 20°C [Ardebrant, 1991].	22
Tableau I-4 : Résultats d'études portant sur la perte d'affinité des groupes fonctionnels du bitume avec la surface du granulat en présence d'eau [Hefer, 2005].	28
Tableau I-5 : Tableau récapitulatif des essais sur matériaux foisonnés.	39
Tableau I-6 : Tableau récapitulatif des essais de tenue à l'eau sur matériaux compactés.	41
Tableau II-1 : Notation des matériaux.	49
Tableau II-2 : Notation et composition des mélanges.	49
Tableau II-3 : Caractérisation générale des bitumes étudiés avant vieillissement.	49
Tableau II-4 : Résultat de l'analyse SAR-AD et des teneurs en asphaltènes.	50
Tableau II-5 : Indices de Pieri moyen et écart type associé obtenus par spectrométrie infrarouge.	51
Tableau II-6 : Données colorimétriques des granulats.	54
Tableau II-7 : Aspect du quartz en lumière non polarisée et polarisée.	54
Tableau II-8 : Résultats de l'analyse des lames minces.	55
Tableau II-9 : Concentration en oxydes de chaque granulat (en % massique).	57
Tableau II-10 : Caractérisation mécanique des granulats.	58
Tableau II-11 : Résultats de mesures de texture par analyse 3D.	59
Tableau II-12 : Granulats testés pour évaluer les performances à l'eau.	60
Tableau II-13 : Aspect de la surface des granulats avant et après 72 heures d'immersion.	61
Tableau II-14 : Concentration en éléments majeurs et traces de lixiviats.	63
Tableau II-15 : Caractérisation du lixiviat.	64
Tableau II-16 : Evaluation de la résistance à l'usure à sec et en présence d'eau par l'essai Micro Deval.	65
Tableau II-17 : Recomposition granulométrique des formules d'enrobés bitumineux.	67
Tableau II-18 : Résultats des essais de la sensibilité à l'eau selon les normes Pr XP T66-043 – 2 et Duriez.	68
Tableau III-1 : Bilan des forces au point triple.	73
Tableau III-2 : Estimation de l'angle de contact à partir de l'équation d'Young en fonction du système.	74
Tableau III-3 : Protocole pour le polissage des granulats imprégnés dans la résine.	75
Tableau III-4 : Evolution du coefficient de variation sur la vitesse de démouillage avec le temps d'immersion.	87
Tableau III-5 : Valeurs de la constante de temps τ et des vitesses de démouillage instantanées initiales en fonction de la température du granulat Quartzite.	91
Tableau III-6 : Observation de la surface du granulat Quartzite après l'essai de démouillage pour deux températures de dépôt (20 et 110°C).	92
Tableau III-7 : Vitesse de démouillage initiale.	95
Tableau III-8 : Liste des matériaux utilisés pour l'étude.	96

Tableau III-9 : Valeur de SRe pour les différents granulats étudiés avec le bitume 35/50, Tg = 110°C et Te = 70°C.....	97
Tableau III-10 : Description des tendances attendues pour les tensions interfaciales et l'angle de contact dans l'eau en fonction de la minéralogie.	100
Tableau III-11 : Bilan des températures et viscosités associées des liants.	103
Tableau III-12 : Influence du niveau d'oxydation du bitume sur les vitesses de démouillage initiales.	104
Tableau III-13 : Bilan des températures et viscosités associées des liants.	105
Tableau III-14 : Données associées aux différents grades de bitume sur le Quartzite.	105
Tableau III-15 : Influence des paramètres d'essai sur le démouillage.	107
Tableau III-16 : Influence de la nature des constituants sur le démouillage.	108
Tableau IV-1 : Présentation des dérogations aux normes pour les préparations des échantillons....	113
Tableau IV-2 : Présentation des conditions d'immersion des essais sur les matériaux foisonnés.	114
Tableau IV-3 : Description étape par étape du traitement d'images.....	116
Tableau IV-4 : Surface enrobée résiduelle après l'essai IS (Pr XP T66-043-2).....	117
Tableau IV-5 : Surface enrobée résiduelle après l'essai BT (ASTM D3625).....	119
Tableau IV-6 : Surface enrobée résiduelle après l'essai RB (NF EN 12697-11-A), 6 heures de roulement.....	119
Tableau IV-7 : Surface enrobée résiduelle après 48 heures d'immersion dynamique.	121
Tableau IV-8 : Ecart entre les résultats des extrema pour les différents essais, pour 5ppc de bitume introduits initialement.....	122
Tableau IV-9 : Caractéristiques des formules.....	128
Tableau IV-10 : Description des essais destructifs sur matériaux compactés.....	130
Tableau IV-11 : Description de l'essai SATS.....	140
Tableau IV-12 : Description des essais non destructifs.	141
Tableau IV-13 : Résultats de l'essai SATS pour la formule à base de Quartzite.	141
Tableau IV-14 : Résultats de l'essai SATS pour la formule à base de Calcaire 1.	142
Tableau IV-15 : Récapitulatif des observations sur les échantillons conditionnés dans l'eau.	147
Tableau IV-16 : Bilan du classement des formules en fonction de la minéralogie pour l'ensemble des essais.	148
Tableau IV-17 : Evolution des résultats de Lottman avec le nombre de cycles de gel/dégel pour une formule à base de Quartzite.....	151
Tableau IV-18 : Caractéristiques des formules pour évaluer l'impact de la teneur en vide.	152
Tableau IV-19 : Influence de la température d'écrasement sur les résultats de l'essai Lottman sévéré.....	155
Tableau V-1 : Evaluation de l'épaisseur du film de bitume pour les mélanges foisonnés.....	163
Tableau V-2 : Ecart entre les résultats des extrema pour le Boiling Test, pour 3 et 5 ppc de bitume introduit initialement.	165
Tableau V-3 : Caractéristiques des formules pour évaluer l'impact de la teneur en bitume.	166
Tableau V-4 : Evaluation de l'épaisseur du film de bitume pour les mélanges compactés.	166
Tableau V-5 : Etat de surface de rupture des échantillons conditionnés dans l'air des formules à base de 4,20 ppc de bitume.....	168
Tableau V-6 : Etat de surface de rupture des échantillons conditionnés dans l'eau des formules à base de 4,20 ppc de bitume.....	168

Tableau V-7 : Bilan sur l'influence de la diminution de la teneur en bitume sur le résultat, le pouvoir discriminant et le classement des performances pour l'ensemble des essais.	173
Tableau V-8 : Caractéristiques des formules utilisées pour tester l'efficacité des dopes.....	174
Tableau V-9 : Schématisation des tensioactifs en fonction de la taille de la tête polaire.	177
Tableau V-10 : Valeur de SRe pour différentes teneurs en additif.	178
Tableau VI-1 : Aspect de minéraux usuels en lumière polarisée et non polarisée.	192
Tableau VI-2 : Protocole de polissage des lames de roche.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau VI-3 : Aspects macroscopique et microscopique d'une lame de basalte au cours du polissage.	197
Tableau VI-4 : Liquides de référence utilisés pour la détermination de l'énergie de surface.	198
Tableau VI-5 : Durée d'immersion des différents échantillons à observer.	200
Tableau VI-6 : Réglages du microscope électronique à balayage.	202
Tableau VI-7 : Présentation des grandeurs mesurées pour les différents essais.....	209
Tableau VI-8 : Bilan des références des essais.	216

INTRODUCTION GENERALE

Les infrastructures routières sont essentielles au maintien du développement économique des états car elles assurent le transport de biens et de personnes dans des conditions de confort et de sécurité. L'enrobé bitumineux, qui est le matériau le plus employé pour la construction des chaussées routières, est un mélange de granulats collés entre eux grâce au bitume qui est un liant organique issu du raffinage du pétrole.

Les performances des mélanges bitumineux se dégradent dans le temps sous l'effet des sollicitations mécaniques et environnementales et peuvent conduire à terme à la ruine de la structure routière. Parmi les facteurs influents, l'eau apparaît comme l'un des éléments fondamentaux à l'origine des mécanismes de dégradation connus à ce jour. En effet, cette eau qui peut prendre différentes formes (gaz, liquide, solide) va conduire à une décohésion progressive de l'enrobé bitumineux jusqu'à l'apparition de pathologies macroscopiques de type « nid de poule ».

L'action de l'eau sur la durabilité des structures et des matériaux routiers est étudiée depuis de nombreuses années. Elle est d'ailleurs prise en compte dans les méthodes de formulation des matériaux routiers. Des essais normalisés sont employés en France et dans le monde pour évaluer en laboratoire le comportement des mélanges. Les résultats d'expériences de chantiers montrent cependant que les essais de laboratoire peinent à prédire le comportement réel sur site. A ce jour, il est difficile d'en connaître les raisons. Ce manque de connaissances techniques et fondamentales est particulièrement contraignant pour les formulateurs et les gestionnaires de réseaux.

Il apparaît alors nécessaire de mener une démarche critique et constructive pour déterminer les atouts et les limites des essais actuels. En fonction des résultats obtenus, un axe de progrès pour la communauté routière serait d'optimiser les essais pour les rendre plus pertinents et discriminants.

Pour limiter l'action destructive de l'eau sur le matériau de chaussée, l'une des solutions consiste à modifier les propriétés physico-chimiques des bitumes en ajoutant des additifs. Ce traitement est particulièrement utilisé avec des fractions minérales réputées sensibles et peu résistantes à l'eau. En effet, la nature minéralogique des granulats apparaît comme déterminante vis-à-vis de la susceptibilité à l'eau du mélange. Les granulats présentant une forte teneur en silice sont plus susceptibles à l'eau que des granulats de type calcaire [Dumont, 2004].

Au-delà des études de formulation, des travaux plus fondamentaux ont été menés afin de mieux comprendre l'évolution de la durabilité du collage entre le bitume et les granulats en présence d'eau. Par exemple, Basu a mis en évidence que le bitume, initialement sous forme de film mince à la surface d'une lame de verre, se déforme en présence d'eau puis adopte progressivement une morphologie de sphère pour minimiser son énergie (l'angle de contact bitume/verre augmente). Dans certaines conditions, l'immersion peut mener à la séparation irréversible de la goutte de bitume et de la lame de verre [Basu, 2000]. Des modèles décrivant la cinétique de retrait de films liquides visqueux à la surface d'un substrat ont été développés. Cependant ces modèles sont valables pour des surfaces modèles, lisses et homogènes chimiquement. Ils ne sont donc pas applicables en l'état aux matériaux routiers, qui ont une morphologie de surface et une composition chimique plus complexes.

La détermination de l'angle de contact a souvent été utilisée pour évaluer les affinités entre un liquide et un substrat. De précédentes études ont essayé de mettre en évidence des liens entre les mesures d'angles de contact (sur matériaux modèles) et les résultats d'essais utilisés en laboratoire [Cruz, 2012][Wistuba, 2012][Boulangé, 2013]. Cependant le lien entre les études fondamentales sur des matériaux plus complexes et les essais utilisés dans le domaine du génie civil restent à établir.

L'objectif de cette thèse est d'abord de comprendre l'évolution du mélange composé de bitume et de granulats en présence d'eau afin d'interpréter l'évolution des performances mécaniques du matériau composite. Une avancée méthodologique sur l'étude de la tenue à l'eau en laboratoire est également attendue. Pour les partenaires industriels, la réussite des travaux menés pendant le projet de thèse passe par l'applicabilité des avancées de la recherche et par l'expérimentation des solutions sur sites réels.

La démarche de travail qui a été utilisée se décline en trois parties :

- Mettre en évidence le retrait du liant bitumineux à la surface du substrat et déterminer les cinétiques de ce phénomène en lien avec la nature des constituants et les conditions d'essai.
- Comparer différents essais normalisés actuels permettant d'évaluer la tenue à l'eau de mélanges enrobés puis de discuter des avantages et des inconvénients des méthodes pour proposer des avancées méthodologiques d'étude en laboratoire.
- Evaluer l'influence de différents paramètres de formulation des mélanges, notamment l'apport de l'additivation du bitume en relation avec la minéralogie des granulats à traiter, grâce à des essais optimisés.

Afin d'apporter une contribution à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés bitumineux et répondre aux questions qui restent en suspens, le mémoire de thèse est organisé en six Chapitres.

Le Chapitre I décrit d'abord les propriétés générales des deux constituants d'un enrobé bitumineux, le bitume et les granulats. Ensuite une approche théorique des interactions existantes entre les matériaux seuls ou en présence d'eau est présentée. Enfin, les différents paramètres influents sur la tenue à l'eau et les méthodes d'évaluation utilisées en laboratoire pour l'évaluer sont développés.

Dans le Chapitre II, les différents résultats de caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude sont présentés. Les résultats concernant les bitumes et les granulats seuls sont d'abord exposés puis des résultats de tenue à l'eau de mélanges sont présentés.

Le Chapitre III présente en détail l'essai de démouillage d'un système modèle mis en place dans le cadre de ce travail de thèse. Cet essai permet de mesurer le retrait d'une goutte de bitume sur une surface minérale polie. Ce Chapitre est complété par la recherche des paramètres influents en prenant en compte la nature des constituants utilisés.

Dans le Chapitre IV, la tenue à l'eau de différents mélanges est étudiée à l'aide d'essais normalisés. Dans une première partie, les résultats de trois essais sur matériaux foisonnés sont comparés puis un classement des essais selon leur capacité à évaluer le démouillage et à bien discriminer des mélanges selon leur susceptibilité à l'eau est réalisé. Dans une deuxième partie, les résultats obtenus à partir de six essais sur matériaux compactés sont comparés pour évaluer l'influence du protocole d'essai sur la tenue à l'eau. Enfin, le nombre de cycles de gel/dégel, la température d'essai et la teneur en vide des

échantillons sont optimisés afin d'augmenter le pouvoir discriminant des essais. Un bilan comparatif des essais est enfin présenté et a permis de retenir une série de quatre essais pour la suite de l'étude.

Le Chapitre V présente les résultats de l'étude de l'influence de la teneur en bitume dans le mélange ainsi que l'additivation du bitume à partir des essais sélectionnés dans le Chapitre IV.

Le Chapitre VI répertorie l'ensemble des protocoles expérimentaux utilisés et développé lors de ce travail.

La conclusion générale reprend l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Elle explicite les contributions majeures de ce travail pour mieux comprendre le comportement d'un enrobé routier en présence d'eau ainsi que les avancées méthodologiques en laboratoire pour l'étude de la tenue à l'eau. Des perspectives à ce travail ont été dégagées et les principaux apports pour les partenaires industriels EUROVIA et INGEVITY sont présentés.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Un enrobé bitumineux est un mélange composé de granulats et d'un liant hydrocarboné, le bitume. C'est le matériau le plus employé pour la construction des chaussées. La durée de vie visée est de vingt ans minimum. La formulation de ces matériaux est donc importante et nécessite différentes étapes. La sélection du bitume et des granulats permet de mettre au point la formule en laboratoire. La qualité et la durabilité du matériau sont évaluées par différents essais normalisés. Lors de l'étape de fabrication par malaxage, le bitume s'étale à la surface du granulat, c'est le phénomène mouillage. Durant cette étape, le bitume interagit avec la surface du granulat menant à des liaisons adhésives entre les deux matériaux. Différents mécanismes d'adhésion de nature mécanique et chimique peuvent expliquer les interactions et les liaisons qui s'établissent entre les constituants au très jeune âge [Hefer, 2005][Caro, 2008].

Après installation, les performances des matériaux routiers se dégradent dans le temps sous l'effet des sollicitations mécaniques et climatiques. Parmi les facteurs influents, l'eau apparaît comme l'un des éléments de premier ordre conduisant à une perte progressive des liaisons entre le bitume et le granulat. Comme précédemment, plusieurs mécanismes permettent d'illustrer l'action de l'eau sur le matériau [Caro, 2008][Kiggundu, 1988][Castaneda, 2007]. Il est donc important de prendre en compte ce phénomène de dégradation lors de l'étape préliminaire de formulation des matériaux en laboratoire.

Dans une première partie de cette synthèse bibliographique, les caractéristiques des constituants de l'enrobé bitumineux et le procédé de formulation du mélange sont présentés. Une approche rationnelle de l'étude de la tenue à l'eau est ensuite exposée. Les notions de mouillage et démouillage y sont notamment définies. Enfin, les différents paramètres influents sur la tenue à l'eau ainsi que les essais normalisés permettant d'évaluer la susceptibilité à l'eau des matériaux sont décrits dans la dernière partie.

2. Les enrobés bitumineux

Dans cette partie, les propriétés du bitume et du granulat sont rappelées. La formulation des enrobés bitumineux est ensuite présentée.

2.1 Constituants du matériau

2.1.1 Le bitume

2.1.1.1 Composition chimique du bitume

Le bitume est un mélange d'hydrocarbures. Il est issu des fractions lourdes obtenues suite à la distillation fractionnée du pétrole brut. L'appellation « liant hydrocarboné » regroupe toutes les substances essentiellement constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Le bitume est un mélange complexe dont il est difficile de déterminer de manière exacte la composition. Cependant, les composants du bitume peuvent être divisés en deux familles : les maltènes et les asphaltènes

[Chambard, 2004][Karlsen, 1991]. La Figure I-1 montre une représentation schématique de la composition du bitume et du procédé de séparation des différents composants.

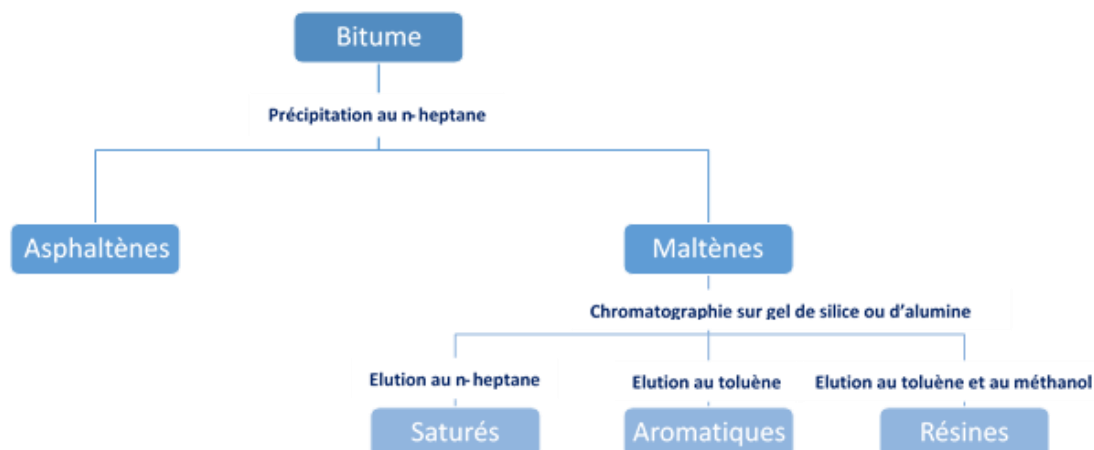


Figure I-1 : Représentation schématique de la composition chimique du bitume et de sa séparation [Chambard, 2004].

La proportion de chaque famille chimique présentée précédemment dépend d'abord de l'origine du brut de bitume mais également de son mode de fabrication. Chaque famille a ses propres caractéristiques [Chambard, 2004][Bissada, 2016][Lesueur, 2009] :

- Les composés dits *Saturés* représentent 5 à 20% des composants du bitume. Ils sont constitués principalement par des hydrocarbures aliphatiques, à chaînes droites ou ramifiées, portant éventuellement des cycles aromatiques. Ce sont des composés non polaires. Cette fraction du bitume contient également des éléments cristallisables. La consistance varie de l'état liquide incolore ou jaunâtre à un état pâteux.
- Les composés dits *Aromatiques* représentent 40 à 65% du bitume. Comme leur nom l'indique, ils sont principalement constitués d'hydrocarbures cycliques. Près d'un tiers des atomes de carbone est inclus dans un noyau aromatique qui peut être lui-même associé à un cycle naphtéinique ou des chaînes linéaires. Ce sont des huiles visqueuses non polaires.
- Les *Résines* représentent 13 à 25 % des composants du bitume. Les molécules sont souvent constituées de plusieurs cycles aromatiques condensés, qui peuvent être porteurs d'hétéroatomes tels que l'oxygène et l'azote ce qui leur donne la particularité d'être polaires. Les résines ont donc des propriétés d'adhésivité très fortes. Cependant, elles sont instables à la lumière et à l'air et s'oxydent donc souvent pour former des asphaltènes.
- Les *Asphaltènes* représentent 5 à 25% du bitume total. Ce sont des composés très polaires et de masse moléculaire plus importante que les maltènes, ce qui les rend insolubles dans le n-heptane. Les asphaltènes sont constitués de nombreux cycles avec un rapport molaire C/H proche de 1, caractéristique des cycles aromatiques condensés. La présence d'hétéroatomes tel que l'oxygène, le soufre et l'azote est non négligeable et on note également des traces de métaux comme le nickel, le vanadium, le fer ou encore le sodium.

Petersen a identifié les principaux groupes fonctionnels du bitume grâce à la spectrométrie infrarouge différentielle. Il a pu mettre en valeur la présence d'aromatiques polycycliques et phéniliques, de sulfide, de sulfoxydes, d'acides carboxyliques et de cétones [Petersen, 1975].

2.1.1.2 Structure colloïdale du bitume

La structure des bitumes est généralement présentée sous la forme d'un système colloïdal où des agglomérats d'asphaltènes forment la phase dispersée et les maltènes la phase continue [Shell, 1995][Lesueur, 2009]. Les résines peptisent les agglomérats d'asphaltènes ce qui permet de stabiliser la suspension [Loeber, 1998].

Pfeiffer et Saal présentent le bitume comme une suspension d'agrégats d'asphaltènes dispersée dans une phase malténique. En effet, les micelles d'asphaltènes sont très polaires et donc insolubles dans les huiles saturées. Les résines forment une couche de solvatation qui stabilise la suspension [Pfeiffer, 1939][Lesueur, 2009].

Yen présente un autre modèle d'organisation moléculaire, semblable au graphite de carbone où les asphaltènes sont plutôt présentés comme un empilement de structures aromatiques polycondensées plus ou moins planes [Yen, 1994]. L'agrégat élémentaire n'est donc plus une micelle mais plutôt un empilement de 5 à 6 feuillet. La cohésion du système est rendue possible grâce à la délocalisation des électrons π des motifs aromatiques. Le modèle est ensuite modifié par Mullins pour corriger les limites notamment concernant la masse moléculaire des asphaltènes [Mullins, 2012]. La Figure I-2 représente les structures des asphaltènes selon le modèle Yen-Mullins.

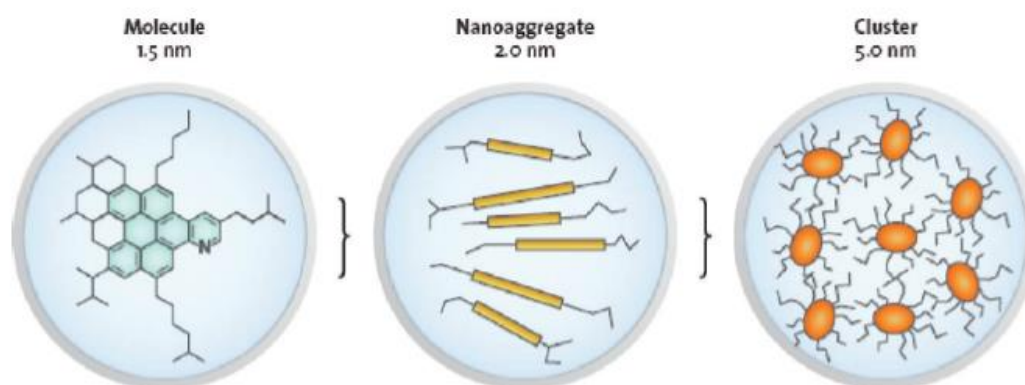


Figure I-2 : Structure dominante des asphaltènes en fonction de leur concentration. La quantité d'asphaltènes augmente de la gauche vers la droite [Mullins, 2012].

Pour de faibles concentrations, le poids moléculaire moyen des asphaltènes serait d'environ 750 g/mol avec des molécules dispersées en solution. A plus haute concentration, ces molécules forment des nano agrégats. Lorsque la concentration en asphaltènes augmente encore, des clusters sont formés.

Le degré d'agrégation dépend donc de la composition chimique du bitume. La stabilité de la structure colloïdale peut être évaluée grâce à l'indice d'instabilité colloïdale noté IC [Chambard, 2004] :

$$IC = \frac{x_{\text{asphaltènes}} + x_{\text{saturés}}}{x_{\text{résines}} + x_{\text{aromatiques}}} \quad \text{Équation I-1}$$

Avec x_i , la fraction massique en espèce i . Les bitumes ayant une structure gel sont définis par un indice IC élevé ayant une mauvaise stabilité colloïdale et au contraire, un indice faible est caractéristique d'une structure sol.

2.1.1.3 Propriétés physico-chimiques du bitume

Propriétés rhéologiques

La rhéologie est l'étude décrivant la dépendance entre la contrainte appliquée à un fluide et la déformation induite. La température et le temps de sollicitation sont les facteurs de premier ordre qui influent sur les propriétés rhéologiques du bitume. On distingue deux domaines de comportement.

Au-dessus d'environ 80°C, le bitume s'apparente à un liquide. La viscosité η (en Pa.s) permet de décrire son comportement rhéologique et est définie comme le quotient de la contrainte σ (en Pa) sur la vitesse de cisaillement du/dt :

$$\eta = \frac{\sigma}{du/dt} \quad \text{Équation I-2}$$

Dans cette gamme de température, le bitume a un comportement newtonien : la viscosité est indépendante du niveau de contrainte et de la vitesse de déformation [Chambard, 2004]. Elle ne dépend que de la température et de manière exponentielle.

En dessous d'environ 80°C, le bitume a une composante élastique non nulle. Il a un comportement dit viscoélastique [Chambard, 2004]. Ce comportement viscoélastique peut être caractérisé par la valeur du module complexe, mesurée à différentes fréquences et à différentes températures.

Vieillessement

Le principal mécanisme de vieillissement des bitumes est induit par l'oxydation de certains composés. En effet, les familles chimiques constituées d'hétéroatomes rendent les molécules sensibles aux UV et à la température en présence de l'oxygène de l'air. L'évolution de la composition chimique s'accompagne d'une augmentation des poids moléculaires des différentes espèces et d'une augmentation de la polarité du milieu. Les huiles vont se transformer en résines qui vont elles-mêmes se dégrader en asphaltènes. Pour cette dernière famille, sous conditions oxydantes, la quantité de noyaux aromatiques augmente. Il en résulte une augmentation de la viscosité du bitume [Chambard, 2004] et une fragilisation du matériau.

Propriétés adhésives

Les propriétés rhéologiques du bitume sont intéressantes pour son utilisation comme adhésif (ou liant) dans la formulation des matériaux routiers. Lors de la fabrication des enrobés à haute température, la faible viscosité du bitume lui permet de facilement envelopper les granulats d'un film mince. Lorsque la température diminue, le bitume se rigidifie, ce qui lui permet d'assurer la stabilité de l'édifice granulaire. La cohésion du bitume, c'est-à-dire sa capacité à résister à la dissociation sous l'effet de sollicitations extérieures, est également une propriété importante pour la durabilité de la chaussée [Chambard, 2004].

Les liaisons avec le granulat sont assurées par les molécules polaires présentes dans le bitume. En effet, le bitume contient des composants fortement polaires comme les asphaltènes ou les acides naphthéniques qui possèdent également des propriétés tensioactives. Ces molécules viennent se placer

à l'interface avec un autre milieu, comme l'eau, ce qui va modifier les propriétés de l'interface. C'est cette propriété qui est utilisée pour la fabrication des émulsions de bitume. Des gouttelettes de bitume sont dispersées dans une phase aqueuse de tensioactifs, qui viennent s'ajouter aux tensioactifs naturels du bitume pour stabiliser la dispersion [USIRF, 2001][Durrieu, 1977]. Les bitumes contiennent également des composés ayant des propriétés acido-basiques grâce aux fonctions portées sur les molécules (acides carboxyliques, sulfoxydes...). Ces fonctions peuvent interagir chimiquement avec la surface des granulats. La cinétique de diffusion et d'adsorption des molécules dépend de la structure du bitume [Jeribi, 2002]. En effet, les composés polaires possédant des hétéroatomes ou des traces de métaux, migrent d'autant plus vers l'interface dans des bitumes ayant une structure sol, avec une forte teneur en résines [Salou, 1998].

2.1.2 Les granulats

Le rôle des granulats est principalement d'assurer une bonne résistance mécanique et une bonne stabilité de la structure. Le choix des matériaux granulaires est principalement basé sur leurs propriétés mais également sur des critères géographiques.

2.1.2.1 Généralités

Les granulats constituent le squelette minéral du matériau routier et représentent près de 95 % de la masse du produit final (et 85 % en volume). Ils regroupent l'ensemble de la matière minérale à savoir les sables, les gravillons et les pierres concassées. Ces différents éléments sont caractérisés par leur taille moyenne ou classe granulaire. Le Tableau I-1 reprend les différentes familles de granulats, où d désigne la taille du plus petit granulat et D la taille du plus gros granulat.

Tableau I-1 : Classes granulaires et leur taille associée [Dumont, 2004].

Nom	Taille caractéristique
Fillers	0/D où $D < 2$ mm avec au moins 70% de passant à 0,063 mm
Sablons	0/D où $D \leq 1$ mm avec moins 70% de passant à 0,063 mm
Sables	0/D où $1 < D < 6,3$ mm
Graves	0/D où $D > 6,3$ mm
Gravillons	d/D où $d \geq 1$ mm et $D \leq 125$ mm
Ballast	où $d \geq 25$ mm et $D \leq 50$ mm

Les matériaux routiers sont constitués d'un mélange des différentes classes granulaires, ce qui permet d'avoir un mélange à une compacité maîtrisée. La teneur en vide ne doit pas être trop élevée pour résister à l'orniérage mais elle ne doit pas être trop faible car les vides sont importants dans la redistribution des charges à travers le matériau. L'ensemble des granulats participe donc à la forte résistance au cisaillement et à la stabilité dimensionnelle des matériaux enrobés [Dumont, 2004].

Les fillers sont particulièrement importants dans les mélanges puisqu'ils absorbent une grande quantité de bitume grâce à leur importante surface spécifique [Autunes, 2016]. L'ensemble fillers-bitume forme le mastic, une pâte rigide qui est à l'origine de la cohésion et de la résistance du mélange [Dumont, 2004].

Il existe en France une grande diversité de matériaux qui se différencient dans leur composition chimique et leurs caractéristiques intrinsèques.

2.1.2.2 Caractéristiques des granulats

Nature pétrographique

Les matériaux utilisés dans le domaine routier sont généralement classés selon leur nature pétrographique. La pétrographie prend en compte la minéralogie ainsi que la manière dont la roche s'est formée et comment les minéraux se sont assemblés. Les minéraux les plus classiquement présents dans les granulats sont le quartz (SiO_2), la calcite (CaCO_3), les feldspaths alcalins (KAlSi_3O_8) et plagioclases ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ou $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et les micas ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2$, $\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ ou $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH,F})_2$).

Généralement, les roches sont classées en deux familles selon leur teneur en SiO_2 (silice, composant principal du quartz). Au-delà de 65%, les roches sont dites acides, alors qu'une teneur inférieure à 55% en SiO_2 est caractéristique d'une roche basique [Dumont, 2004].

Caractéristiques géométriques

Les propriétés géométriques des granulats dépendent de la nature même de la roche mais également des conditions d'exploitation en carrière. En effet, la méthode de fabrication et de fragmentation influence de manière importante la forme et l'angularité des granulats. La Figure I-3 présente différentes formes possibles de roches.

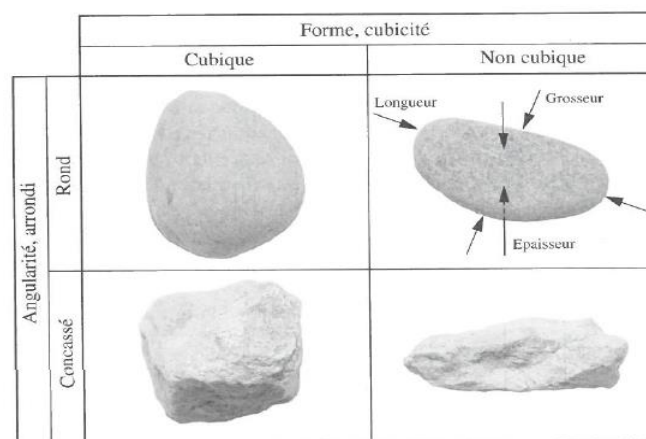


Figure I-3 : Définition de la forme et de la cubicité des granulats [Dumont, 2004].

Les points de contact entre les granulats dans le mélange permettent de redistribuer les charges générées par le trafic routier. Un granulat non cubique a plus de chance de se fragmenter dès l'étape

de fabrication ou lors du compactage. Cependant les matériaux fortement cubiques diminuent la résistance à l'orniérage. Il faut donc sélectionner le granulat en fonction du type de produit routier que l'on veut fabriquer et à sa place dans la structure routière (cf Chapitre I, Paragraphe 2.2) [Dumont, 2004].

A une échelle plus petite, les granulats se différencient également par leur texture de surface. Ils présentent en effet une rugosité et une microrugosité plus ou moins importantes, liées à leur porosité de surface.

Propriétés de surface

Les sites actifs à la surface des granulats sont généralement des composants acido-basiques ou des composants chargés. En effet, la surface des granulats possède des propriétés acido-basiques qui peuvent être mises en évidence par zétamétrie ou par titration acide-base. De nombreuses études montrent l'évolution de la forme des minéraux à la surface en fonction du pH de la phase aqueuse avec laquelle ils sont en contact [Pokrovsky, 2000][Duval, 2002]. L'échange d'ions entre la surface des granulats et l'eau, appelé lixiviation, conduit à une modification des sites réactifs à la surface des granulats. C'est le cas notamment des sites SiOH et CaOH, pour lesquels il est important de connaître leur stabilité au pH puisque ce sont avec eux que les composants du bitume forment des liaisons. La Figure I-4 montre l'évolution des fonctions en surface de matériaux calcaires et siliceux en fonction du pH.

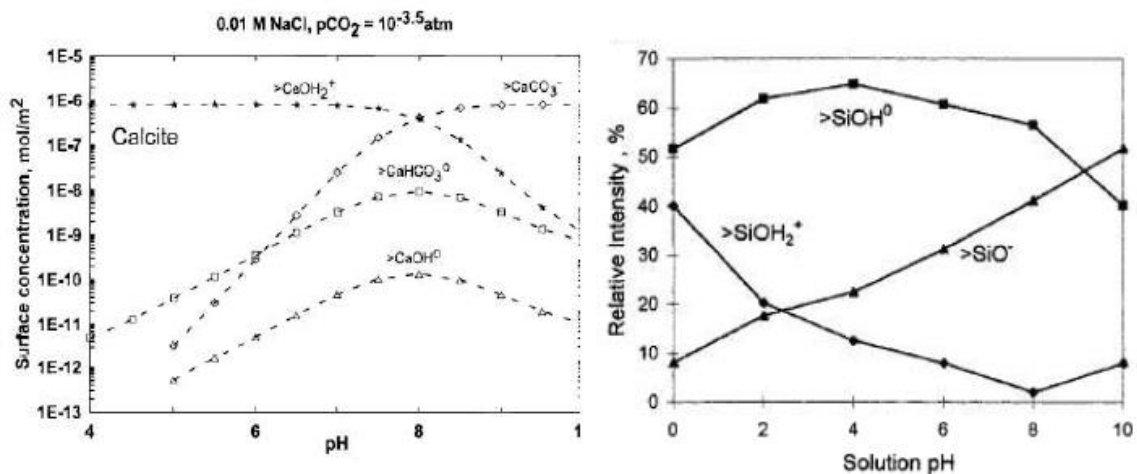


Figure I-4 : Evolution de la forme des sites acido-basiques à la surface des granulats en fonction du pH. Roche calcaire à gauche [Pokrovsky, 2000] et roche siliceuse à droite [Duval, 2002].

La surface des granulats porte également des charges qui sont à l'origine de forces attractives ou répulsives. Les roches sont alors définies comme étant électropositives ou électronégatives, ce qui influence l'adsorption des molécules polaires du bitume, en particulier les asphaltènes [Kokal, 1995]. De même que pour les propriétés acido-basiques, la charge de la surface dépend fortement de la teneur en SiO₂ à la surface [Labib, 1986].

2.2 Formulation de l'enrobé bitumineux

La construction d'une chaussée bitumineuse passe d'abord par le choix des matériaux et la formulation du mélange. La formule et les proportions de chaque matériau dépendent de la fonction et de la localisation de la couche dans la chaussée (Annexe I-1). En effet, une chaussée est une structure constituée de plusieurs couches comme le montre la Figure I-5.

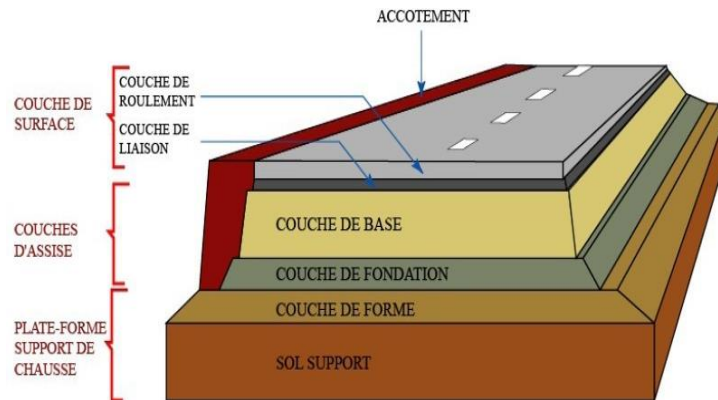


Figure I-5 : Couche type de chaussée [Pouteau, 2004].

Les mélanges qui composent ces couches sont différents. Leur formulation prend en compte la nature et les proportions de leurs composants, la teneur en vide, les performances mécaniques. Les matériaux utilisés dans ce travail visent à être utilisés en couche de roulement ou d'assise.

Différents procédés technologiques existent pour fabriquer les enrobés :

- L'enrobage anhydre (entre 140 et 180°C) et à tiède (entre 110 et 150 °C).
- L'enrobage à froid, principalement à l'émulsion de bitume.

Les différentes techniques d'enrobage sont décrites plus en détail dans l'Annexe I-2. En général, quelle que soit la méthode utilisée, le liant doit avoir une viscosité proche de 0.2 Pa.s (Poise) [Chambard, 2004]. La fabrication des mélanges est réalisée dans des usines d'enrobage. La Figure I-6 montre le schéma classique d'une usine d'enrobage anhydre ou à tiède.

La construction ou l'entretien d'une chaussée nécessite une étude préalable en laboratoire afin de s'assurer de la qualité et de la durabilité du matériau qui compose l'une de ses couches. Les différentes étapes de la méthode de formulation française sont décrites dans l'Annexe I-3. Celles-ci intègrent l'évaluation de la sensibilité à l'eau des mélanges. Historiquement, la France recommande l'essai Duriez pour évaluer l'impact de l'eau sur les matériaux routiers [NF EN 12697-12, 2008]. Aux USA cette évaluation n'est pas systématique. Seules 78% des agences testent leur matériau vis-à-vis de la tenue à l'eau. Dans ce cas, plus de 80% d'entre elles utilisent la résistance en traction indirecte selon la norme AASHTO T283-07 [Committee, 2003][AASHTO T283-07, 2007]. Pour ce qui est de la Finlande, les industriels utilisent également majoritairement des essais de traction indirecte, cependant les conditions d'immersion diffèrent des Etats-Unis [Vuorinen, 2001].

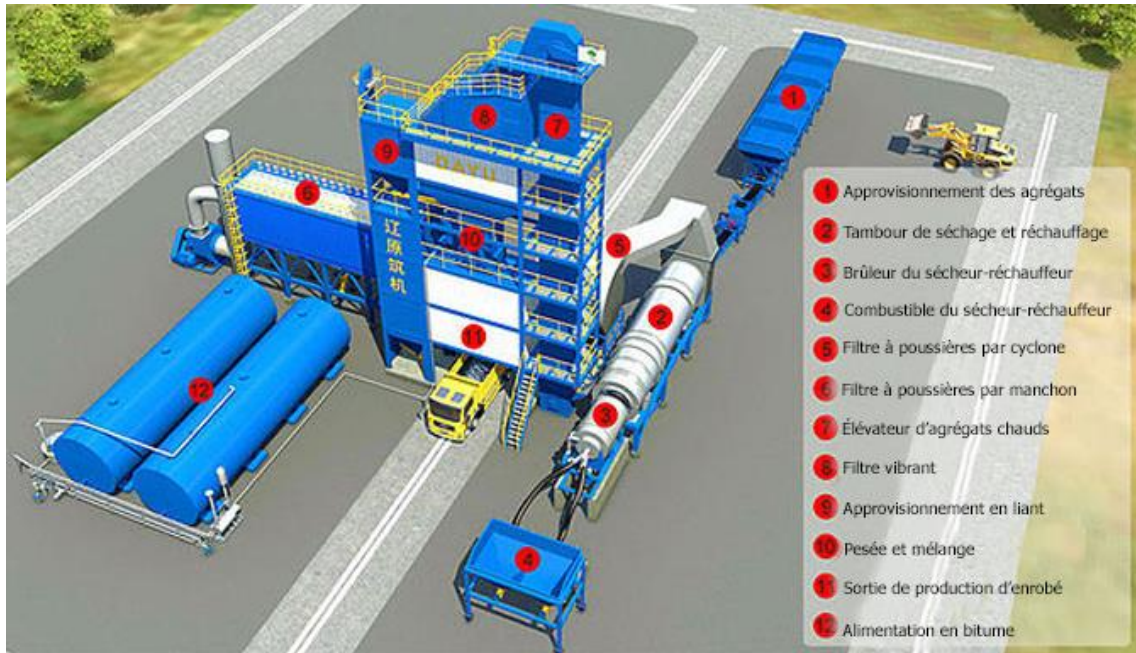


Figure I-6 : Schéma d'une usine d'enrobage anhydre.

3. Approche rationnelle des interactions bitume/granulat seul ou en présence d'eau

Lors de la mise en contact entre le bitume et le granulat, plusieurs interphases sont créées. Ces zones ont des propriétés intrinsèques différentes de celles du bitume et du granulat. La théorie de la couche frontière, qui décrit les assemblages collés, implique que la rupture du lien entre deux matériaux se produit dans une interphase de faible cohésion [Schultz, 1994]. Lorsqu'une contrainte est appliquée au matériau, la rupture peut donc se faire à différents niveaux, comme l'illustre la Figure I-7 :

- Rupture cohésive du liant
- Rupture adhésive à l'interface
- Rupture cohésive du granulat



Figure I-7 : Profils de rupture possibles a) cohésive dans le liant b) adhésive à l'interface c) cohésive dans le granulat.

Les contraintes appliquées sur le matériau sont transmises aux composants et à l'interface bitume/granulat. En général, les granulats qui sont trop tendres et susceptibles de se casser sous les charges imposées par le trafic sont écartés des formulations. Le bitume à température ambiante est suffisamment visqueux pour maintenir la cohésion du mélange granulaire. La qualité du collage entre les deux constituants est donc importante.

L'eau apparaît comme l'un des éléments de premier ordre dans les mécanismes de dégradation des matériaux enrobés. Elle peut être présente dans les ouvrages routiers sous différents états : précipitation, humidité des granulats, remontée d'eaux souterraines par capillarité... Elle peut alors diffuser dans le matériau par les pores qui le composent, entrer en contact avec l'interface bitume/granulat et diminuer la durabilité du collage.

De nombreux travaux portant sur l'étude de la tenue à l'eau ont pour but de comprendre les phénomènes fondamentaux mis en jeu lors de l'adhésion entre le bitume et le granulat d'une part, et la perte d'adhésion en présence d'eau d'autre part [Caro, 2008].

Dans cette partie, la notion de mouillage est d'abord définie. Les mécanismes permettant d'expliquer l'adhésion entre le bitume et le granulat sont ensuite présentés. De la même manière, les mécanismes d'action de l'eau sur le matériau sont décrits. Enfin, les applications de ces approches à caractère fondamental sur l'étude de la tenue à l'eau sont présentées.

3.1 Le mouillage

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide [De Gennes, 2002]. Dans le cas des matériaux routiers, le bitume s'étale sur la matière minérale. Il existe deux régimes de mouillage qui sont schématisés dans la Figure I-8.

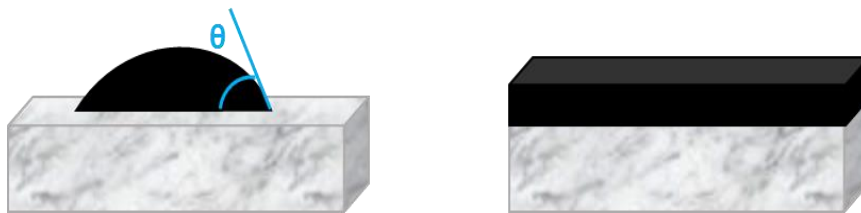


Figure I-8 : Représentation des deux régimes de mouillage d'un bitume sur un granulat : Mouillage partiel à gauche, mouillage total à droite.

Parfois, le bitume ne mouille pas complètement la surface du granulat. Le système tend alors vers un équilibre de mouillage caractérisé par un angle de contact formé au point triple bitume/granulat/air. Si le mouillage est total, l'angle de contact au point triple tend vers 0. Cette notion d'angle de contact est souvent utilisée pour décrire les systèmes bitume/substrat [Rodríguez, 2008][Delfosse, 2012][Boulangé, 2011][Ziyani, 2013][Chen, 2015].

Un bon mouillage du granulat par le bitume est nécessaire lors de la fabrication d'un enrobé. Pour ce faire, le liant doit être à l'état liquide et le substrat minéral doit également être à haute température

pour atteindre la viscosité d'enrobage de 0,2 Pa.s et permettre au bitume de mouiller la surface [Shell, 1995]. Il a été montré que plus la température des matériaux est élevée, plus le mouillage est important [Lesueur, 2001].

L'équilibre de mouillage dépend également des forces d'adhésion mises en place pour lier intimement les deux matériaux.

3.2 Mécanismes d'adhésion

L'adhésion entre le bitume et le granulat est un phénomène complexe qui dépend des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des deux composants. Plusieurs théories peuvent être envisagées pour expliquer le mécanisme d'adhésion bitume/granulat. Ces théories ne sont pas totalement découplées, on peut en effet imaginer qu'elles interviennent en parallèle.

3.2.1 Théorie mécanique

La théorie mécanique semble être la théorie la plus instinctive expliquant l'adhésion entre le bitume et le granulat. Rice et Thelen affirment que la texture de surface du granulat influence majoritairement la qualité de l'adhésion entre les deux matériaux, la liaison étant assurée par un modèle « lock and key » où le bitume vient s'ancrer mécaniquement dans les irrégularités de surface du granulat [Rice, 1958][Thelen, 1958][Kiggundu, 1988]. La force de la liaison dépend donc de l'importance de la porosité et de la rugosité du solide ainsi que de la taille moyenne des aspérités et de leur forme [McBain, 1929].

En plus des caractéristiques des granulats, l'adhésion va également dépendre de la viscosité du bitume [Castaneda, 2007][Nassiet, 2017]. En effet, un bitume plus visqueux remplira moins bien les cavités et l'ancrage mécanique sera donc moins bon. Ce phénomène est illustré dans la Figure I-9.



Figure I-9 : Schématisation d'un ancrage mécanique du bitume sur le granulat. A gauche, le bitume est trop visqueux pour pénétrer dans les pores. A droite, le bitume est assez fluide pour mouiller la surface et remplir les cavités.

Bien que certains scientifiques affirment que la texture du granulat est l'origine principale de l'adhésion entre le bitume et le granulat, d'autres montrent que les interactions chimiques et électrochimiques sont le facteur prédominant [Hefer, 2005].

3.2.2 Théorie chimique

La théorie chimique considère que l'adhésion entre le bitume et le granulat a comme origine les liaisons entre les molécules du bitume et les sites actifs en surface du granulat. Les interactions

peuvent être des liaisons covalentes ou ioniques ou des liaisons de plus faible énergie de type liaisons hydrogènes ou interactions de Van der Waals [Hefer, 2005].

En effet, chacun des matériaux contient des composants réactifs. Le bitume d'abord, est majoritairement constitué de composés non polaires, inertes à cause des nombreuses liaisons C-H et C-C. Ces molécules sont liées entre elles principalement par des interactions types Van der Waals non négligeables aux vues de la taille moyenne des molécules [Hefer, 2005]. Lors de l'étape de fabrication des enrobés, les composés plus polaires qui contiennent des hétéroatomes et des métaux se déplacent vers la surface et peuvent interagir spécifiquement avec les sites actifs des granulats [Petersen, 1982]. Les réactions sont en effet spécifiques puisqu'elles dépendent de la taille du site, de l'orientation et de la nature chimique de la fonction mise en jeu. Bien que les composés polaires du bitume soient peu nombreux, ils contrôlent fortement les interactions avec le granulat. La Figure I-10 représente les principales fonctions réactives des composants du bitume.

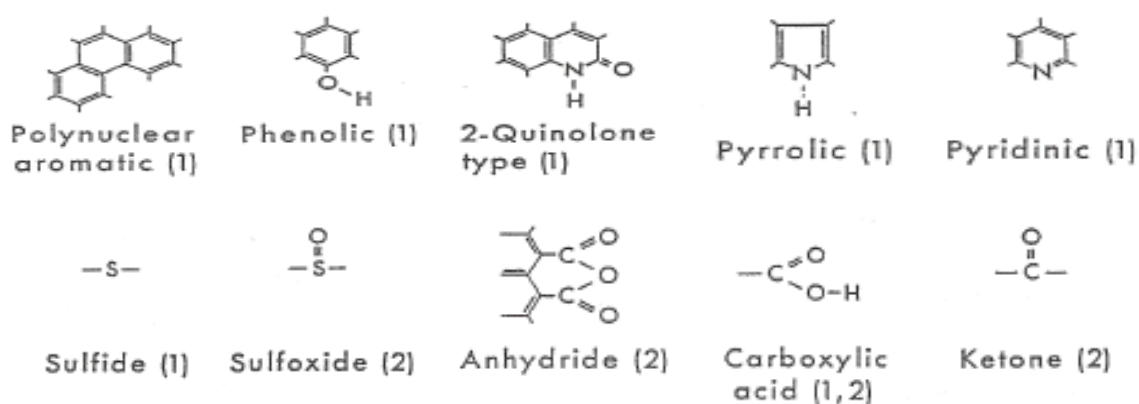


Figure I-10 : Exemple de groupes fonctionnels présents dans le bitume naturellement (1) et/ou après vieillissement du bitume (2) [Petersen, 1986].

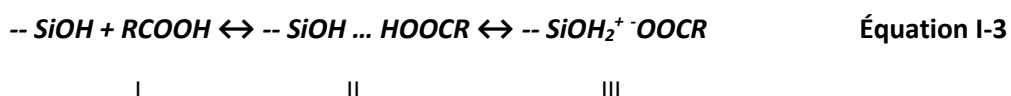
De nombreuses études portent sur la qualification des fonctions chimiquement adsorbées à la surface des granulats. Le Tableau I-2 regroupe les résultats de certaines d'entre elles. Ces études sont généralement couplées à des travaux qui évaluent les groupes fonctionnels les plus facilement désorbés par l'eau. Ce point sera détaillé dans la partie suivante sur l'action de l'eau à l'interface bitume/granulat.

Bien que les interactions dépendent de la nature du granulat, les résultats semblent généralisables. D'après ces travaux, les acides carboxyliques, les anhydrides et les sulfoxydes sont les espèces les plus adsorbées à la surface du granulat. Ce classement s'explique par le fait que les acides carboxyliques et les sulfoxydes sont des molécules monofonctionnelles qui se lient facilement aux sites actifs car il y a peu de gêne stérique.

Tableau I-2 : Résultats d'études portant sur l'affinité des groupes fonctionnels du bitume avec la surface du granulat [Hefer, 2005].

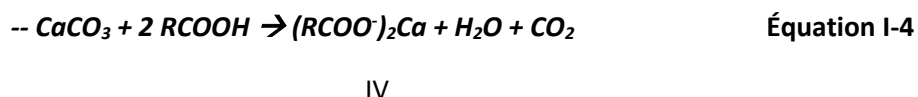
Plancher et al [Plancher, 1977]	Petersen et al [Petersen, 1982]	SHRP (Curtis et al) *
Fonctions chimiques les plus facilement adsorbées (ordre décroissant)		
Acides carboxyliques	Acides carboxyliques	Acides carboxyliques
Anhydrides d'acide	Anhydrides d'acide	Sulfoxides
2-Quinolones	Phénols	Pyridine
Sulfoxides	2-Quinolones	Phénol
Pyridine	Sulfoxides	Pyrrole
Cétones	Cétones	Cétones
	Pyridine	
	Pyrrole	
* Rapportés par Jamieson et al. [Jamieson, 1995]		

Une majeure partie des granulats contiennent du quartz, minéral composé de SiO₂. A la surface de ce minéral, les atomes de silicium peuvent se trouver sous la forme de ponts siloxanes avec les atomes d'oxygène Si-O-Si ou sous la forme de groupements silanols Si-OH [Monredon, 2004]. Ces derniers forment la majorité des sites actifs à la surface des matériaux siliceux [Hefer, 2005][Ardebrant, 1991]. Ils peuvent par exemple réagir avec les acides carboxyliques présents dans le bitume de la manière suivante :



Dans cette réaction chimique, l'acide carboxylique présent dans le bitume et le groupement silanol à la surface du granulat sont attirés de par leur polarité et de par des forces de type liaison hydrogène (représentée par « ... » dans l'espèce II de l'Equation I-3) et forment l'espèce II. L'acide carboxylique se comporte cependant comme un acide faible et ne peut pas donner un proton au groupement silanol. L'équilibre est donc plutôt déplacé vers l'espèce II, l'espèce III étant moins abondante.

Dans le cas de granulats contenant majoritairement de la calcite (carbonate de calcium CaCO₃), une réaction envisageable serait [Hefer, 2005][Logaraj, 2002]:



Le sel de calcium formé (espèce IV) n'est pas hydrosoluble et la réaction est irréversible.

Certains minéraux sont réputés pour former des liaisons fortes avec le bitume, notamment ceux à base d'aluminium, de fer, de magnésium et de calcium. Au contraire, les liaisons formées avec le sodium et le potassium sont faibles [Young, 1990].

Au-delà de la nature pétrographique, la surface spécifique qui est liée au nombre de sites actifs à la surface du granulat, est un paramètre important pour l'adhésion. En effet, Kokal montre que plus la surface spécifique est importante, plus la quantité d'asphaltènes adsorbés à la surface est importante

[Kokal, 1995]. La taille moyenne des pores des granulats a également une influence. En effet, les molécules du bitume ont une taille importante et si les pores granulaires sont trop fins, certains sites actifs peuvent ne pas être accessibles au bitume [Castaneda, 2007].

3.2.3 Théorie électrostatique

La théorie électrostatique considère les phénomènes d'attraction et de répulsion vis-à-vis des charges des différents matériaux [Kiggundu, 1988]. En effet, la surface du granulat peut être définie comme électropositive ou électronégative selon l'arrangement des atomes qui la constituent. Le bitume a également une charge globale qui peut être de même signe ou de signe opposé à celui du granulat. D'après cette théorie, plus la différence de charge entre le bitume et le granulat est grande, plus l'adhésion sera importante [Hefer, 2004].

En 1955, Derjaguin assimile le système à un condensateur plan dont les deux plaques sont représentées par les doubles couches électroniques à la surface des matériaux [Hefer, 2004]. La charge globale dépend de la nature du granulat et du bitume.

La Figure I-11 illustre l'évolution de la charge (appelée potentiel) en fonction de la distance à la surface du granulat.

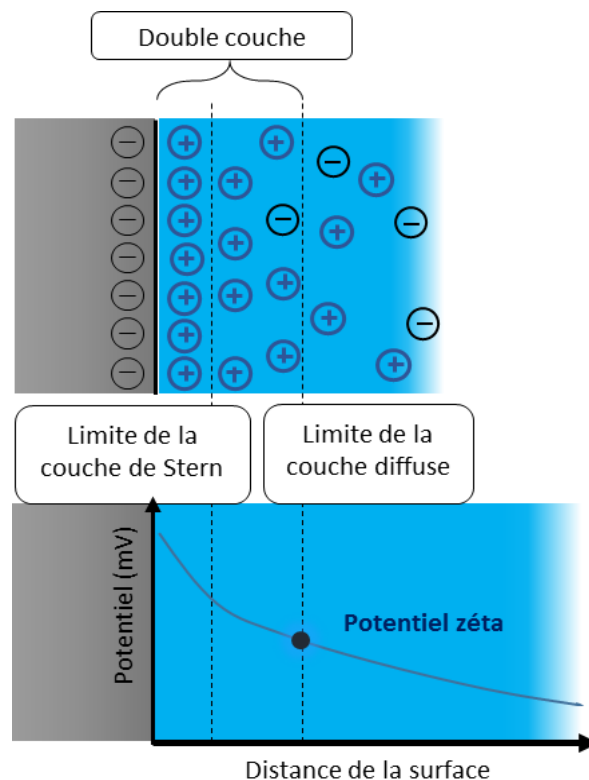


Figure I-11 : Illustration du potentiel zéta.

Près de la surface est définie la couche de Stern qui contient les contre-ions du substrat. La couche diffuse représente la zone où la concentration des ions diminue lorsque l'on s'éloigne de la couche de Stern et de la surface. L'ensemble de la couche de Stern et de la couche diffuse est appelé « double-

couche ». A une certaine distance, les ions deviennent indépendants de la surface chargée. C'est le plan de cisaillement, qui représente donc la limite de la double couche. Le potentiel au niveau de ce plan est appelé potentiel zéta et est assimilé à la charge de surface du granulat.

L'étude de l'évolution du potentiel zéta en fonction du pH permet d'étudier la charge des matériaux et ainsi prévoir la force d'adhésion. Labib notamment a pu construire des diagrammes d'interactions pour un granulat de type granite d'abord, puis un granulat calcaire [Labib, 1986]. Les points isoélectriques sont les pH pour lesquels le potentiel zéta est nul. Plus les points isoélectriques du bitume et du granulat sont éloignés, plus l'adhésion est favorisée.

3.2.4 Théorie thermodynamique

La théorie thermodynamique (ou théorie de mouillage) attribue les forces d'adhésion aux forces intermoléculaires mises en place entre le bitume et le granulat. Des molécules polaires du bitume s'orientent pour interagir avec les minéraux du substrat [Hefer, 2005].

L'importance des forces d'adhésion peut être décrite par des grandeurs thermodynamiques comme le travail d'adhésion qui dépend des énergies de surface des matériaux. Ces différentes notions sont décrites dans les paragraphes suivants.

3.2.4.1 Energie de surface d'un matériau

L'énergie de surface d'un matériau est définie comme l'énergie nécessaire pour créer une nouvelle unité de surface. En effet, la création d'une nouvelle surface induit des mouvements de molécules du milieu vers l'interface. Cependant, les molécules situées dans le milieu subissent des interactions attractives homogènes dans toutes les directions de l'espace avec leurs plus proches voisins. La résultante des forces est donc nulle. Pour les molécules adjacentes à la surface, la résultante est une force dirigée vers l'intérieur. C'est ce phénomène qui explique la forme sphérique des gouttes, la sphère ayant le plus faible rapport surface/volume [Ramond, 2004]. La Figure I-12 illustre ce phénomène.

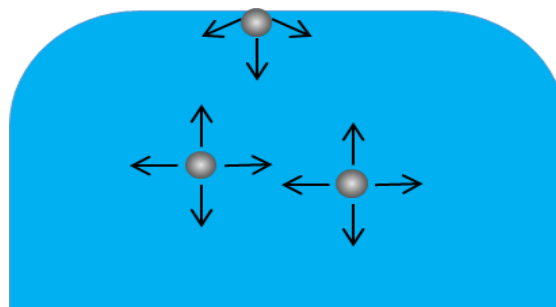


Figure I-12 : Schématisation des forces superficielles.

L'énergie nécessaire dW pour augmenter la surface d'une quantité dS s'écrit :

$$dW = \gamma dS \quad \text{Équation I-5}$$

Où γ est l'énergie de surface du matériau, exprimée en J/m^2 . γ représente également la force par unité de longueur qu'il faudrait appliquer pour maintenir la cohésion de deux molécules identiques.

Classiquement, on parle de tension superficielle ou tension de surface pour les liquides (noté) γ_L alors qu'on parle d'énergie de surface pour les solides (noté γ_S).

Dans les deux cas, γ peut être exprimée sous la forme d'une somme de composantes suivant deux modèles différents. Le premier modèle, imaginé par Van Oss et Good, décompose γ suivant l'équation :

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad \text{Équation I-6}$$

Où γ_i est la tension superficielle d'un liquide ou l'énergie de surface d'un solide, γ_i^{LW} est la composante apolaire dite de Lifshitz-van der Walls et γ_i^{AB} est la composante acide-base [Good, 1991].

La composante γ_i^{LW} rassemble les énergies liées aux forces dispersives de London, aux forces d'induction de Debye et celles liées aux forces d'orientation de Keesom. La composante acide-base regroupe les interactions de type donneur d'électrons – accepteur d'électrons ou donneur de protons – accepteur de protons. Ce terme peut lui-même être décomposé de la manière suivante :

$$\gamma_i^{AB} = 2 \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad \text{Équation I-7}$$

Avec γ_i^+ qui représente les interactions de type acide de Lewis et γ_i^- qui représente les interactions de type base de Lewis.

Une deuxième théorie proposée par Owens et Wendt peut être utilisée pour décomposer la tension superficielle. γ est alors vue comme la somme des interactions polaires et dispersives.

$$\gamma_i = \gamma_i^P + \gamma_i^D \quad \text{Équation I-8}$$

Avec γ_i^P la composante polaire de la tension superficielle d'un liquide ou l'énergie de surface d'un solide et γ_i^D sa composante dispersive [Owens, 1969].

La composante dispersive de la théorie d'Owens et Wendt γ_i^D peut être assimilée à la composante de Lifshitz-van der Walls γ_i^{LW} de la première théorie. En effet, bien que les interactions de Debye et Keesom ne soient pas dispersives, elles sont généralement négligeables devant les interactions de London pour les liquides. La composante polaire est elle assimilée à la composante acide-base de la théorie de Van Oss et Good.

Le Tableau I-3 présente quelques valeurs de tension superficielle de liquides de référence décomposée selon le modèle de Lifshitz-van der Walls. La tension de surface des bitumes est généralement comprise entre 25 et 40 mN/m à haute température [Durrieu, 1977][Lesueur, 2001]. La valeur augmente quand la température diminue. Dans la littérature, l'ordre de grandeur est de 26 mN/m à 150°C, 29 mN/m à 100°C et 33 mN/m à 25°C [Chambard, 2004].

Tableau I-3 : Valeurs de tension superficielle (mN/m) de quelques liquides à 20°C [Ardebrant, 1991].

Liquide	γ_L^{LW}	γ_L^-	γ_L^+	γ_L^T
Décane	23,8	0	0	23,8
Hexa décane	27,5	0	0	27,5
Chloroforme	27,2	0	3,8	27,2
Toluène	28,5	2,3	0	28,5
Eau	21,7	25,5	25,5	72,7

3.2.4.2 Tension interfaciale entre deux matériaux

A l'interface entre deux milieux non miscibles (liquide-solide ou liquide-liquide), le phénomène décrit précédemment intervient également : les molécules situées à l'interface subissent un déséquilibre énergétique qui les orientent vers l'intérieur du volume. La Figure I-13 illustre ce phénomène. De la même manière que précédemment, on définit l'énergie nécessaire à la formation d'une nouvelle surface comme :

$$dW_{12} = \gamma_{12} dS_{12} \quad \text{Équation I-9}$$

Où γ_{12} est cette fois la tension interfaciale entre un milieu 1 et un milieu 2.

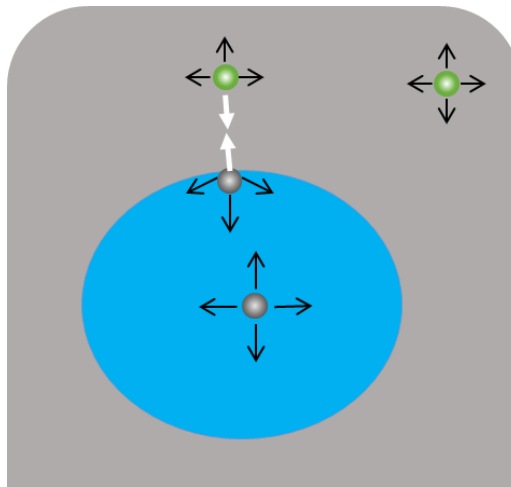


Figure I-13 : Schématisation des tensions interfaciales.

L'équation de Fowkes exprime la tension interfaciale γ_{12} à partir des énergies de surface et de ses composantes polaires et dispersives :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^D \gamma_2^D} - 2\sqrt{\gamma_1^P \gamma_2^P} \quad \text{Équation I-10}$$

Avec γ_1^D et γ_2^D les composantes dispersives et γ_1^P et γ_2^P les composantes polaires respectivement de γ_1 et γ_2 [Fowkes, 1964]. Cette relation prédit bien les résultats dans le cas des hydrocarbures saturés mais fonctionne moins dans le cas des insaturés.

Dans le cas d'une interface entre un granulat solide G et le bitume liquide B, la tension interfaciale peut également être définie à partir de l'angle de contact au point triple à l'équilibre grâce à l'équation d'Young :

$$\gamma_{GV} = \gamma_{GB} + \gamma_{BV} \cos\theta \quad \text{Équation I-11}$$

Où γ_{GV} est l'énergie de surface du granulat G en présence de la vapeur du bitume B, γ_{GB} la tension interfaciale et γ_{BV} la tension interfaciale entre le bitume B et sa vapeur [Young, 1805].

Comme pour tous les solides, la tension interfaciale γ_{GV} n'est pas rigoureusement égale à l'énergie de surface γ_G . En effet, la vapeur au contact du solide est partiellement adsorbée et ce phénomène d'adsorption tend à diminuer l'énergie de surface du solide tel que [Grenfell, 2014] :

$$\gamma_{GV} = \gamma_G - \pi_e \quad \text{Équation I-12}$$

Avec π_e la pression d'étalement à l'équilibre, résultant de l'adsorption de vapeur du liquide à la surface du solide. Il a été montré que la valeur de π_e est proche de zéro et donc négligeable dans le cas d'un liquide ayant une tension de surface élevée qui s'étale sur un solide de faible énergie de surface [Hefer, 2005].

L'équation d'Young dans le cas d'une interface entre le granulat G et le liquide B se simplifie :

$$\gamma_G = \gamma_{GB} + \gamma_B \cos\theta \quad \text{Équation I-13}$$

avec γ_B la tension de surface du bitume B.

3.2.4.3 Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion est une grandeur thermodynamique qui est définie comme étant le travail à fournir pour séparer deux milieux 1 et 2. Lors de la séparation des deux milieux, il y a création d'une surface du milieu 1 et création d'une surface du milieu 2. L'interface entre les deux milieux disparaît. C'est pourquoi Dupré écrit le travail d'adhésion comme étant :

$$W_{12}^A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Équation I-14}$$

Avec γ_1 et γ_2 les tensions de surface respectivement des milieux 1 et 2 et γ_{12} la tension interfaciale.

En utilisant les composantes de la tension superficielle, on peut écrire le travail d'adhésion de deux manières différentes :

$$W_{12}^A = W^{A,P} + W^{A,D} = 2 \sqrt{(\gamma_1^D \gamma_2^D)} + 2 \sqrt{(\gamma_1^P \gamma_2^P)} \quad \text{Équation I-15}$$

Ou

$$W_{GB}^A = W^{A,LW} + W^{A,AB} = 2 \sqrt{(\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW})} + 2 \sqrt{(\gamma_1^+ \gamma_2^-)} + 2 \sqrt{(\gamma_1^- \gamma_2^+)} \quad \text{Équation I-16}$$

Comme précédemment, dans le cas d'une interface entre un granulat solide G et le bitume liquide B, il existe un angle de contact θ au point triple solide/liquide/air. En combinant les équations de Young et de Dupré, on peut alors exprimer le travail d'adhésion en fonction de l'angle de contact avec l'équation dite d'Young-Dupré :

$$W_{GB}^A = \gamma_B (1 + \cos\theta) \quad \text{Équation I-17}$$

Les équations précédentes combinées à celle de Young-Dupré permettent de déterminer les composantes de l'énergie de surface d'un substrat inconnu. Les différentes méthodes de calculs seront présentées dans un prochain paragraphe.

Lorsqu'un troisième milieu est mis en jeu, l'équation de Dupré peut être adaptée et s'écrit alors :

$$W_{132}^A = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12} \quad \text{Équation I-18}$$

Little se base sur cette équation pour décrire le travail de désadhésion W_{GEB}^A dans le cas d'un système granulat/eau/bitume. L'équation écrite avec les composantes de Lifshitz-van der Walls et acide-Base peut être simplifiée [Grenfell, 2014] :

$$\begin{aligned} W_{GEB}^A = & \left(\left(\sqrt{\gamma_G^{LW}} - 4,67 \right)^2 + 2 \left(\sqrt{\gamma_G^{7+}} - 5,05 \right) \left(\sqrt{\gamma_G^{7-}} - 5,05 \right) \right) \\ & + \left(\left(\sqrt{\gamma_B^{LW}} - 4,67 \right)^2 + 2 \left(\sqrt{\gamma_B^{7+}} - 5,05 \right) \left(\sqrt{\gamma_B^{7-}} - 5,05 \right) \right) \\ & - \left(\left(\sqrt{\gamma_B^{LW}} - \sqrt{\gamma_G^{LW}} \right)^2 + 2 \left(\sqrt{\gamma_B^{7+}} - \sqrt{\gamma_G^{7+}} \right) \left(\sqrt{\gamma_B^{7-}} - \sqrt{\gamma_G^{7-}} \right) \right) \end{aligned}$$

$$\text{Équation I-19}$$

Où les valeurs 4,67 et 5,05 correspondent aux racines des composantes de l'eau inscrites dans le Tableau I-3.

L'utilisation de ces expressions est à faire avec précaution. En effet, il a été montré que les tensions de surface des liquides en particulier sont thermo dépendantes. L'obtention des composantes des tensions de surface se fait généralement à température ambiante et non à la température d'utilisation des matériaux (supérieur à 150°C pour l'enrobage anhydre).

3.2.4.4 Coefficient d'étalement

Lors de l'étalement d'un liquide sur un solide, les interfaces liquide/solide et liquide/air augmentent au profit de l'interface solide/air. La Figure I-14 représente l'équilibre des forces au niveau de la ligne triple dans le cas d'un système granulat/air/bitume.

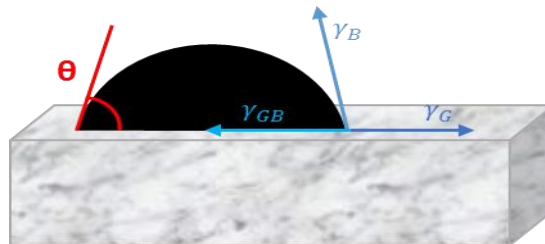


Figure I-14 : Représentation du mouillage d'un solide par un liquide.

Avec γ_G la tension interfaciale entre le granulat et l'air qui est égale à l'énergie de surface du granulat, γ_B la tension interfaciale entre le bitume et l'air qui est égale à la tension superficielle du bitume et γ_{GB} la tension interfaciale entre le bitume et le granulat.

Le coefficient d'étalement S (en J/m^2), qui mesure la différence entre l'énergie de surface du substrat en présence d'air et l'énergie du substrat recouvert par le liquide, est une grandeur qui permet de distinguer les deux régimes de mouillage présentés dans la Figure I-8 à partir des caractéristiques des matériaux.

Le coefficient d'étalement est donc défini par :

$$S = E_{air}^{substrat} - E_{liquide}^{substrat} \quad \text{Équation I-20}$$

$$S = \gamma_G - (\gamma_B + \gamma_{GB}) \quad \text{Équation I-21}$$

- Si $S > 0$ alors $\gamma_G > (\gamma_B + \gamma_{GB})$. L'interface solide/air n'est pas favorable énergétiquement. Le liquide s'étale pour minimiser la tension, le mouillage est total. L'angle de contact est alors nul et la situation finale est un film de bitume d'épaisseur nanoscopique [De Gennes, 2002]. En général, les énergies de surface des substrats minéraux sont élevées par rapport aux tensions de surface du bitume [Lesueur, 2001]. L'étalement du bitume sur les granulats est favorable énergétiquement.
- Si $S < 0$ alors $\gamma_G < (\gamma_B + \gamma_{GB})$. L'interface solide/liquide n'est pas favorable énergétiquement. Le liquide ne s'étale pas totalement et forme une demi sphère ou une calotte sphérique selon le volume de liquide. L'état d'équilibre est caractérisé par un angle θ_E après un temps d'équilibre qui dépend du couple liquide/solide. Cela peut arriver lorsque des molécules d'eau sont adsorbées à la surface du granulat [Lesueur, 2001].

En général, pour des granulats bien séchés et dans des conditions de viscosité favorables, l'angle de contact granulat/bitume est inférieur à 90° . Le bitume fluide a donc une bonne affinité pour les granulats.

3.2.4.5 Tension superficielle critique

Zisman a établi une règle qui permet de prévoir l'étalement d'un liquide sur un solide en fonction d'une grandeur caractéristique du solide appelée tension superficielle critique γ_C [Zisman, 1964]. Ainsi, dans le cas du bitume et du granulat :

- Si $\gamma_B < \gamma_C$, le mouillage sera total
- Si $\gamma_B > \gamma_C$, le mouillage sera partiel

En effet, l'angle de contact est relié à γ_C par la loi de Zisman :

$$\cos(\theta) = 1 + b (\gamma_C - \gamma_B) \quad \text{Équation I-22}$$

b étant un coefficient dépendant du solide et généralement compris entre 0,02 et 0,05 m^2/mJ . Plusieurs études ont montré que cette règle était vérifiée seulement dans le cas de liquides non polaires où la tension superficielle critique était en effet indépendante de la nature du liquide. Donc

plus généralement, γ_C dépend du couple solide/série de liquides, qui prend en compte les interactions moléculaires entre les différents milieux.

La tension superficielle critique caractérise donc les solides mais n'est pas égale à l'énergie superficielle. Elle est cependant systématiquement plus faible que l'énergie superficielle. Lorsque γ_S est faible, la valeur de la tension critique est peu éloignée. L'écart se creuse lorsque la valeur de l'énergie superficielle augmente car l'erreur due à la non prise en compte des interactions moléculaires entre le liquide et le solide devient non négligeable [De Gennes, 2002].

D'après cette règle, il est aisé de dire que plus la valeur de γ_C est élevée, plus un liquide a de chance de mouiller le solide. C'est le cas des surfaces inorganiques sur lesquelles la plupart des liquides courants s'étale. Au contraire, sur des solides ayant des énergies de surface faibles et donc des tensions superficielles critiques faibles, peu de liquides vont s'étaler. C'est cette caractéristique qui explique l'utilisation du Téflon comme revêtement anti-adhésif pour les ustensiles de cuisine puisque sa tension superficielle critique est très faible ($\gamma_C = 18 \text{ mJ/m}^2$).

Il faut faire cependant attention lorsqu'une monocouche de gaz s'adsorbe à la surface du substrat solide, car la valeur de tension critique à prendre en compte n'est plus celle du solide mais celle du liquide qui a sa propre valeur de tension critique de mouillage [Ramond, 2004]. C'est le cas par exemple lorsque des molécules d'eau sont adsorbées à la surface des granulats, comme expliqué dans la partie précédente.

3.3 Mécanismes de dégradation du matériau par action de l'eau

En présence d'eau, la durabilité du collage à l'interface est mise à mal [Nassiet, 2017]. Dans le cas des matériaux routiers, cela s'explique par les fortes interactions existantes entre l'eau et le granulat [Ramond, 2004][Castaneda, 2007]. Les problèmes de tenue à l'eau peuvent être les conséquences de différents phénomènes: l'eau peut abaisser la cohésion du bitume ou du granulat ou l'interaction entre les deux matériaux peut ne pas être favorable en présence d'eau [Castaneda, 2007][Bausano, 2008].

D'après la littérature, il semble que l'eau agisse de manière prépondérante à l'interface entre le bitume et le granulat [Caro, 2008][Castaneda, 2007]. Cependant, d'autres travaux s'accordent sur le fait que plusieurs de ces mécanismes sont mis en jeu simultanément lors de la dégradation [Little, 2003]. L'importance relative de l'un ou l'autre mécanisme par rapport aux autres dépend des matériaux et du climat.

3.3.1 Dégradation à l'interface bitume/granulat

L'eau peut agir directement à l'interface pour séparer les deux constituants. Le bitume initialement étalé à la surface du granulat se retire. Ce phénomène est appelé démouillage. Basu a pu observer ce phénomène de démouillage en immergeant une lame de verre sur laquelle était déposée une goutte de bitume [Basu, 2000].

La goutte de bitume initialement étalée se contracte une fois en présence d'eau (Figure I-15). La rupture est adhésive.

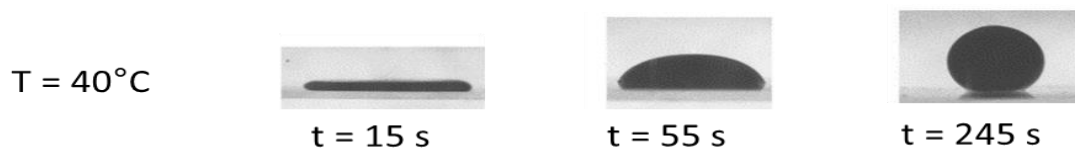


Figure I-15 : Observation du démouillage d'une goutte de bitume sur une lame de verre dans l'eau [Basu, 2000].

Dans la littérature, il existe 4 mécanismes différents permettant d'expliquer comment l'eau atteint l'interface pour rompre les liaisons existantes entre le bitume et le granulat. Ces mécanismes sont décrits dans les paragraphes suivants.

3.3.1.1 Dégradation par détachement

Le détachement est la séparation du film de bitume de la surface du granulat par l'eau, sans rupture préalable du film [Majidzadeh, 1968]. Dans le cas d'un enrobé, il est probable que l'eau provienne des granulats qui auraient été mal séchés avant l'enrobage. L'eau contenue dans les pores se vaporise jusqu'à l'interface. L'eau pourrait également se solubiliser en partie dans le bitume jusqu'à atteindre l'interface bitume/granulat.

Les théories sur l'adhésion permettent facilement de comprendre le mécanisme de perte d'adhésion. La théorie thermodynamique par exemple : plus la diminution d'énergie libre du système est importante, plus le bitume mouille la surface du granulat. L'eau abaissant plus l'énergie libre du système triphasique bitume/granulat/eau, celle-ci va se substituer au bitume pour former un système thermodynamiquement plus stable [Cheng, 2002].

La théorie des liaisons chimiques peut également expliquer le phénomène de démouillage [Hefer, 2005]. Le Tableau I-2 présenté précédemment montre les fonctions chimiques qui sont le plus facilement adsorbées à la surface des granulats. Les acides carboxyliques puis anhydres et les sulfoxydes sont les espèces prépondérantes à l'interface entre les deux matériaux. Le Tableau I-4 présente maintenant les groupes fonctionnels qui sont le plus facilement désorbés de la surface du granulats en présence d'eau.

Les acides carboxyliques et les anhydrides sont aussi les molécules qui sont le plus facilement désorbées par l'eau. Ce classement s'explique par le fait que les acides carboxyliques et les sulfoxides sont des molécules monofonctionnelles qui se lient facilement aux sites actifs car il y a peu de gêne stérique mais qui sont facilement désorbées car il n'y a qu'un seul point d'accroche.

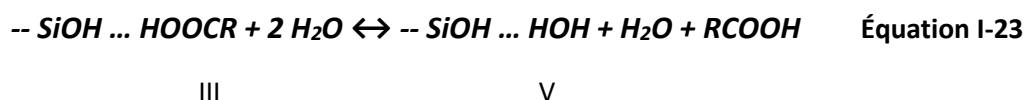
En fonction de la minéralogie, l'eau n'a pas le même impact sur les liaisons formées entre le bitume et le granulat. En effet, comme il a été décrit précédemment dans l'Equation I-4, les acides carboxyliques présents dans le bitume peuvent réagir avec les surfaces calcaires pour former un sel insoluble. La réaction est irréversible. La présence d'eau n'a donc pas d'impact sur la liaison chimique entre le bitume et le granulat.

Tableau I-4 : Résultats d'études portant sur la perte d'affinité des groupes fonctionnels du bitume avec la surface du granulat en présence d'eau [Hefer, 2005].

Plancher et al [Plancher, 1977]	Petersen et al [Petersen, 1982]	SHRP (Curtis et al) *
Fonctions chimiques les plus facilement désorbées (ordre décroissant)		
Acides carboxyliques	Anhydrides d'acide	Sulfoxides
Anhydrides d'acide	2-Quinolones	Acides carboxyliques
Sulfoxides	Acides carboxyliques	Pyrrrole
Pyridine	Pyridine	Cétones
2-Quinolones	Sulfoxides	Pyridine
Cétones	Cétones	Phénol
	Phénol	
	Pyrrrole	

* Reported by Jamieson et al. [Jamieson, 1995]

Dans le cas des surfaces siliceuses, les liaisons hydrogènes entre les groupements silanols et l'eau sont plus fortes que les liaisons hydrogènes formées avec les acides carboxyliques (Equation I-3). La différence de force suppose alors que l'équilibre chimique sera préférable à une interaction granulat/eau selon la réaction de substitution suivante :



3.3.1.2 Dégradation par déplacement

Le mécanisme de déplacement est semblable au détachement, à la différence que dans ce cas, le désenrobage intervient au niveau d'une rupture dans le film de bitume [Tarrer, 1991][Fromm, 1974]. La rupture du film peut être due à un défaut d'enrobage ou à une rupture au niveau des arêtes dans le cas de granulats anguleux.

Le moteur du mécanisme peut être le changement de pH de l'eau à la surface du granulat au niveau du point de rupture du film, puisque les groupes polaires à l'interface vont alors changer de forme. Le changement d'énergie libre à l'interface peut également expliquer le retrait du film de bitume.

3.3.1.3 Pression interstitielle

La pression induite par le trafic peut aggraver les phénomènes de démouillage. En effet, l'eau présente dans les pores, sous l'effet de la pression, mène à une surpression interstitielle qui rompt prématurément le film de bitume ou crée et/ou agrandit les microfissures présentes dans le mastic. Si le film de bitume est rompu, le démouillage est d'autant plus rapide.

Terrel a montré qu'un pourcentage de vide compris entre 5 et 12% est optimal pour observer ce phénomène [Terrel, 1994]. En effet, l'eau peut entrer dans les pores mais ne s'échappe pas naturellement, ce qui conduit à une surpression lors du passage des pneus.

3.3.1.4 Décapage hydraulique

Le décapage hydraulique serait dû aux nombreux cycles de compression/dépression induits par le trafic. Contrairement à la pression interstitielle où l'eau sous pression cause des microfissures au sein du matériau, les cycles auraient comme effet d'arracher le film bitumineux de la surface du granulat, mettant à nue la surface minérale. Ce phénomène est particulièrement observé pour des granulats fortement fillerisés ou présentant de l'argile en surface. L'interface est alors fragile et propice à l'abrasion.

3.3.2 Dégradation de la cohésion du bitume

L'eau peut interagir avec des molécules polaires contenues dans le bitume, notamment les groupements carbonyles [Mingyuan, 2002]. Curtis montre que l'eau peut également diffuser à travers le film de liant [Curtis, 1993]. Cela peut amener à la formation d'une émulsion inverse, c'est-à-dire de gouttelettes d'eau dispersées dans le bitume [Fromm, 1974]. Des études ont montré que le phénomène apparaissait surtout en présence de tensioactifs avec un pouvoir émulsifiant, dans certains cas des additifs. La cohésion du liant est abaissée, ce qui peut amener à une rupture cohésive du matériau. Kiggundu a pu montrer que le taux d'émulsification dépend de la viscosité du bitume et que le mécanisme est réversible en cas de séchage [Kiggundu, 1986].

De plus, la cohésion du liant étant plus faible, l'eau peut plus facilement diffuser jusqu'à l'interface. Un désenrobage par déplacement ou détachement peut alors être observé.

3.3.3 Dégradation de la cohésion du granulat

En général, les granulats sélectionnés pour la formulation d'enrobés bitumineux répondent à des exigences de résistance mécanique minimale.

Cependant, Scott a montré que la durabilité du lien entre le bitume et le granulat est fortement influencée par le pH [Scott, 1977]. Au contact des granulats, la lixiviation d'espèces ioniques des granulats peut faire varier le pH de l'eau. Plus l'eau est acide, plus la dissolution des roches est importante. La cohésion du granulat peut alors diminuer.

Lors de cycle de gel/dégel, le gonflement induit par la gélification dans les pores peut entraîner des ruptures au sein du film de liant mais également dans le granulat.

3.4 Application des approches théoriques à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés bitumineux

Des travaux récents prennent pour base les théories présentées précédemment pour tenter de prévoir l'adhésion, le démouillage et les résultats des essais de tenue à l'eau à partir des propriétés intrinsèques des matériaux [Lyne, 2013][Grenfell, 2014][Liu, 2014]. D'autres études visent à modéliser

le phénomène de démouillage pour étudier la cinétique du retrait du film de bitume à la surface du granulat [De Gennes, 2002][Basu, 2000].

3.4.1 Prédiction de la dégradation des matériaux

Dans les années 90, le Strategic Highway Research Program (SHRP) a permis de récolter un grand nombre de données sur la problématique de la tenue à l'eau, en élargissant les travaux à d'autres domaines de la science. Des études s'appuient notamment sur la théorie chimique de l'adhésion et tentent d'identifier des sites d'adsorption possibles en caractérisant les structures moléculaires du bitume et la chimie de surface [Lee, 1990][Tarrer, 1991][Jeon, 1992][Curtis, 1993]. Chacun des matériaux a des propriétés intrinsèques qui peuvent influencer sur les forces des liens et leur résistance à l'action de l'eau. Cependant, dans le cas des matériaux routiers, il a été montré que l'influence de la nature du granulat est plus importante que celle de la nature du bitume [Bagampadde, 2006]. Dans beaucoup de ces travaux, la conclusion souligne l'importance d'étudier le couple bitume/granulat et non pas les matériaux chacun de leur côté [Terrel, 1994].

De nombreuses études s'appuient sur la théorie thermodynamique pour prévoir le démouillage. Dans une récente étude, l'adhésion entre le bitume et le granulat est estimée à partir des interactions dispersives de Van der Waals [Lyne, 2010][Lyne, 2013]. La composante dispersive peut être obtenue à partir de l'indice de réfraction [Van Oss, 1988]. Cette nouvelle approche a permis de classer les granulats en fonction de leur résistance au démouillage. En effet, les granulats ayant un indice de réfraction supérieur à 1,6 montrent une faible susceptibilité à l'eau. Il a également été montré que l'indice de réfraction dépend de la composition minéralogique, en particulier la présence de métaux alcalins semble importante pour assurer une bonne résistance à l'eau [Cordon, 1979]. En parallèle, des travaux s'attachent à mettre en relation les phénomènes d'adhésion et les mesures d'angles de contact [Chaudhury, 1992][Chaudhury, 1996][Chung, 2005][Shah, 2003][Hefer, 2004][Bhasin, 2006][Howson, 2011][Hirsh, 2009]. Certains ont montré que les mesures d'angles de contact permettent de s'intéresser de manière exclusive aux phénomènes d'adhésion, sans prendre en compte d'autres phénomènes. Des méthodes de dépôts de gouttes d'eau sur du bitume ou de gouttes de bitume sur des substrats modèles (verre, Téflon) ont été développées pour étudier les interactions entre les matériaux [Wistuba, 2012]. L'évolution de l'angle de contact d'une goutte de bitume sur des substrats modèles en présence d'eau a été étudiée pour observer le démouillage [Wistuba, 2012][Delfosse, 2012]. Cependant le manque de reproductibilité des méthodes développées et le manque de définition des images pour en extraire l'angle limitent leur utilisation. Le travail de Ullgren porte plus particulièrement sur l'étude de l'adhésion entre le mastic et le granulat plutôt que sur l'interface bitume/granulat, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas de formule présentant une teneur en vide importante [Ullgren, 2004][Mo, 2010]. Kringos a étudié également le comportement adhésif/cohésif du mastic et a conclu que l'énergie de surface et le mécanisme thermodynamique ne sont pas suffisants pour décrire la tenue à l'eau de l'interface [Kringos, 2008].

Enfin, des travaux ont porté sur la mise en relation des caractéristiques intrinsèques des matériaux avec les résultats des essais normalisés sur matériaux foisonnés permettant d'évaluer la tenue à l'eau [Radenberg, 2016][Bausano, 2008]. Radenberg a par exemple exprimé la surface résiduelle enrobée des granulats après l'essai Rolling Bottle [EN 12 697 – 11, 2013] en fonction de caractéristiques physico-chimiques du granulat de la manière suivante :

$$U_{48h} = 149,11 - 1,63 Ca + 0,08 Q + 0,53 Z$$

Avec U_{48h} , la surface résiduelle enrobée après 48h de roulement, Ca la teneur en sel soluble à base de carbonate de calcium, Q la teneur en quartz et Z le potentiel zeta du granulat [Radenberg, 2016].

3.4.2 Etude de la cinétique

La dynamique des mouvements a été utilisée pour essayer de modéliser le déplacement du film de bitume à la surface d'un substrat minéral [De Gennes, 2002]. En effet, la loi de Newton permet de dire que la somme des forces qui s'appliquent à un point est égale à sa masse multipliée par son accélération. Cependant dans le cas des liquides, il est nécessaire de diviser le matériau en unité de volume, chaque élément subissant des forces différentes.

La dynamique de la ligne triple dépend donc de phénomènes à très faible échelle à l'interface et d'un phénomène d'écoulement du fluide à plus grande échelle. Lors du déplacement, une force moteur (FM), qui est parallèle au sens de déplacement du fluide, est opposée aux forces visqueuses volumiques qui sont perpendiculaires au sens de déplacement. Il existe donc un gradient de vitesse au sein du fluide, avec une vitesse quasi nulle au contact du support. La Figure I-16 illustre ce résultat.

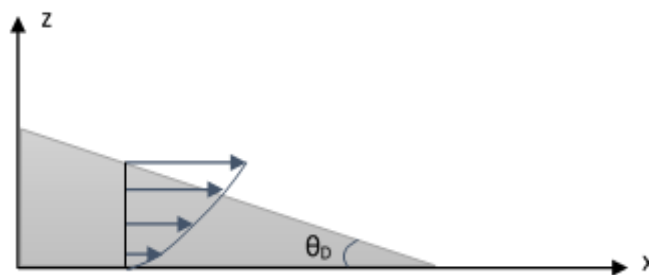


Figure I-16 : Modèle mécanique du démoillage : gradient de vitesse.

L'équation complexe qui en résulte peut se simplifier dans le cas d'une étude à l'interface par l'approximation de lubrification (à l'interface, une des longueurs caractéristiques est généralement très faible devant les deux autres longueurs). De plus, le terme inertiel qui dépend de la vitesse de déplacement est généralement négligeable devant le terme visqueux, car la vitesse est très faible. En se basant sur ces approximations, de nombreuses études tentent de décrire l'angle dynamique de contact au point triple θ_D d'un liquide inerte sur une surface modèle. Hoffman a été l'un des premiers à travailler sur la modélisation de l'angle de contact au point triple et l'exprime en fonction du nombre capillaire Ca [Basu, 2000] :

$$\theta_D = f_{Hoff}(Ca) \quad \text{Équation I-24}$$

Avec $Ca = \frac{\mu v}{\gamma_L}$ (sans dimension) où γ_L est la tension de surface du liquide, μ sa viscosité et v la vitesse de déplacement de la ligne triple.

Dans d'autres études, ce modèle a été utilisé comme base pour décrire l'évolution de l'angle de contact dans le cas du mouillage ou du démoillage.

3.4.2.1 Démouillage visqueux

En particulier, le démouillage par retrait d'un film de polymère suite à une nucléation a été étudié dans plusieurs travaux [Brochart-Wyart, 1991][Redon, 1994][Bacri, 1996][De Gennes, 2002]. Redon a mis en place une expérience de démouillage en créant un film d'alcanes métastables déposé sur des surfaces modèles. Le film est rompu par aspiration. Il met alors en place 3 lois de démouillage :

- La vitesse de déplacement du film est constante dans le temps.
- Il y a formation d'un bourrelet autour du trou formé qui collecte le liquide au fur et à mesure.
- La vitesse de déplacement du film s'exprime à partir de l'angle de contact au point triple à l'équilibre par l'expression suivante :

$$v = k \gamma_L \frac{\theta_e^3}{\mu} \quad \text{Équation I-25}$$

Avec k une constante, γ_L la tension de surface du liquide et μ sa viscosité. Cette dernière loi est valable lorsque l'épaisseur du film est très faible par rapport à l'épaisseur critique e_c de démouillage à partir de laquelle la vitesse de démouillage est nulle :

$$e_c = 2 \kappa^{-1} \sin \frac{\theta_E}{2} \quad \text{Équation I-26}$$

Dans le cas d'un démouillage total ($\theta_e = 180^\circ$), Shull exprime la vitesse de démouillage de la manière suivante [De Gennes, 2002] :

$$v = k \gamma_L \left(1 + \frac{\gamma_{SL} - \gamma_S}{\mu}\right) \quad \text{Équation I-27}$$

Cependant ces expressions de vitesse théoriques ne peuvent être valables que dans le cas de matériaux modèles, chimiquement homogènes et non rugueux. Dans le cas de surfaces sales ou rugueuses par exemple, l'angle d'équilibre n'est pas unique mais est compris entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée ; c'est le phénomène d'hystérèse.

3.4.2.2 Démouillage visqueux élastique

Martin a montré que dans le cas de films ultra visqueux percés, l'ouverture est cette fois décrite par une loi exponentielle [Martin, 1994] :

$$R = R_0 e^{\frac{t}{\tau}} \quad \text{Équation I-28}$$

Avec $\tau = \frac{\eta e}{\gamma}$ une constante de temps, η la viscosité du fluide visqueux, γ sa tension de surface et e l'épaisseur du film.

Le démouillage ne se fait pas par la formation d'un bourrelet car le fluide est trop visqueux. La vitesse de démouillage n'est pas constante.

Les cas étudiés précédemment concernent essentiellement le démouillage par perçage d'un film métastable. Basu a apporté une nouvelle vision du démouillage en étudiant le démouillage d'un film de bitume d'une lame de verre lorsque celui-ci est exposé à l'eau [Basu, 1997]. Cette fois encore, le démouillage ne se fait pas par formation d'un bourrelet et il souligne que la vitesse de démouillage

n'est pas constante. Pour calculer la vitesse de déplacement de la ligne, il utilise l'approximation de lubrification et propose un bilan des forces au point triple bitume/substrat/eau :

- Forces visqueuses : $F_v = \frac{3\mu_B}{\theta_d} \frac{dR}{dt} \ln(\varepsilon_d^{-1})$
- Forces de rétraction : $F_r = \gamma_{BE}(\cos \theta_e - \cos \theta_d)$

Avec μ_B la viscosité du bitume, θ_d l'angle de contact à un temps donné t , R le rayon de la surface de contact bitume/granulat, ε_d^{-1} , γ_{BE} la tension interfaciale bitume/eau et θ_e , l'angle de contact à l'équilibre. Pour son modèle, Basu fait l'hypothèse que les forces de gravitation et les forces inertielles sont négligeables. En supposant que les forces visqueuses soient égales aux forces de rétraction, le modèle proposé par Basu s'écrit donc :

$$\frac{3\mu_B}{\theta_d} \frac{dR}{dt} \ln(\varepsilon_d^{-1}) = \gamma_{BE}(\cos \theta_e - \cos \theta_d) \quad \text{Équation I-29}$$

Basu vérifie son équation dans le cas du démouillage d'un film de bitume sur des matériaux modèles (verre et téflon). Cependant comme précédemment, ces expressions de vitesse ne peuvent être valables que dans le cas de matériaux homogènes, ce qui n'est pas le cas de surfaces granulaires utilisées en technique routière.

4. Tenue à l'eau des enrobés

La partie précédente était consacrée aux mécanismes fondamentaux d'adhésion entre le bitume et le granulat et l'étude de l'effet de l'eau sur ce lien. Il apparaît que le démouillage est le mécanisme prépondérant de dégradation du matériau.

A l'échelle industrielle, cette pathologie est connue depuis de nombreuses années. Pour évaluer la résistance des matériaux à la dégradation induite par l'eau, de nombreux essais routiers existent et sont pour la plupart normalisés. Deux approches complémentaires sont utilisées. La première consiste à mélanger des granulats et des liants sans les compacter et à évaluer optiquement la qualité d'enrobage du mélange avant et après une immersion dans une phase aqueuse [AASHTO T182-84, 2002][ASTM D3625, 2005][XP T 66-043, 2006]. La seconde approche vise à soumettre les produits routiers (en général compactés) à des sollicitations mécaniques et environnementales sensées être représentatives des contraintes subies lors des conditions de service. On peut citer par exemple les essais Duriez et ITSr [NF EN 12967-12, 2008] et les essais AASHTO [AASHTO T283-07, 2007][AASHTO T324, 2010]. La question de la représentativité des essais permettant de prédire en laboratoire le comportement réel se pose également. En effet un rapport récent montre par exemple que le matériau qui a été désigné le meilleur en laboratoire n'est pas celui présentant le meilleur comportement sur chaussée [Schram, 2012].

Dans cette partie, les facteurs influençant l'action de l'eau sur les enrobés bitumineux sont d'abord décrits. Puis différents essais utilisés en laboratoire (au niveau international) pour prédire la susceptibilité d'un mélange à l'eau sont présentés.

4.1 Facteurs qui influencent l'effet de l'eau sur les mélanges bitumineux

Selon la littérature, les facteurs influençant la tenue à l'eau des enrobés bitumineux sont nombreux. En effet, la courbe granulométrique, la teneur en bitume, la teneur en vide ou la température de fabrication sont autant de paramètres impactant la durabilité de l'interface bitume/granulat. Ils peuvent influencer directement sur le lien à l'interface entre les deux constituants et la durabilité du collage en présence d'eau.

4.1.1 Facteurs liés à la formulation

4.1.1.1 Propriétés du granulat qui influencent l'action de l'eau sur les mélanges

Le choix des matériaux est le premier facteur influant la tenue à l'eau de l'enrobé. Il a en effet été montré dans plusieurs travaux que la nature du granulat influence grandement la durabilité de l'interface bitume/granulat vis-à-vis de l'action de l'eau [Bagampadde, 2006][Porot, 2015][Amelian, 2014][Grönniger, 2010]. Deux grandes familles minéralogiques sont généralement mises en évidence :

- Les granulats basiques (de type calcaire) présentent une interface avec le bitume peu susceptible à l'eau.
- Les granulats acides (de type quartzite) présentent une interface avec le bitume très susceptible à l'eau.

Cependant, le calcaire est une roche plutôt tendre [Tourenq, 1966][Hamlat, 2013]. La résistance aux chocs et à l'usure est plus faible que pour les roches acides. Ces granulats résistent peu aux frottements lors du passage des véhicules. La nature de la roche doit donc être bien adaptée à la couche et au milieu dans lequel l'enrobé sera utilisé.

L'état de surface du granulat est également un paramètre influent. L'état de propreté de surface des granulats doit être connu car il peut altérer les liaisons formées entre les deux matériaux et modifier la tenue à l'eau de l'interface. De plus, les poussières ou les argiles polluants la surface sont des composants qui favorisent la rétention d'eau. Lesueur a montré que l'enrobage du granulat était moins thermodynamiquement favorable dans ces conditions [Lesueur, 2001].

Enfin, le bitume s'étale plus facilement sur une surface lisse que sur une surface texturée. Cependant, les aspérités du granulat offrent une surface de contact avec le liant plus importante et peut favoriser l'ancrage mécanique [Castaneda, 2007][Hefer, 2005]. La résistance à l'eau peut augmenter.

4.1.1.2 Propriétés du bitume qui influencent l'action de l'eau sur les mélanges

Des études montrent également que la nature du bitume a un impact d'une part sur l'adhésion avec le granulat et d'autre part sur la durabilité du collage en présence d'eau.

Lors de l'étape d'enrobage, le bitume est chauffé à haute température et sa viscosité est très faible. Les constituants les plus polaires (asphaltènes, composants tensioactifs) du bitume vont migrer à

l'interface granulat/bitume et former des liaisons avec les composants de la surface des granulats. Lorsque la température est plus faible, la viscosité élevée du bitume peut empêcher les agrégats d'asphaltènes de migrer vers l'interface.

De la même manière, Jada montre alors que le travail d'adhésion, qui qualifie la force d'adhésion entre deux matériaux, dépend de la concentration en résines (notée R) et de la concentration en asphaltènes (notée A). Cette force est plus faible pour un rapport R/A faible [Jada, 2002]. En effet, dans ce cas, le bitume est plus consistant et les asphaltènes ont du mal à migrer vers l'interface pour former des liaisons avec le granulat.

4.1.1.3 Propriétés du mélange

Lors de la formulation du matériau, augmenter la teneur en bitume améliore la tenue à l'eau de l'interface [Andersland, 1955]. En effet, une teneur en bitume élevée implique une épaisseur de bitume à la surface du granulat plus grande. La migration de l'eau jusqu'à l'interface est alors ralentie. Cependant dans le cas des mélanges granulaires enrobés, la teneur en bitume ne peut pas être trop élevée pour respecter des performances mécaniques de résistance à l'orniérage.

Le squelette granulaire a également un impact sur la résistance à l'eau. Plus particulièrement, la teneur en fines et leur géométrie semblent avoir un impact important sur la qualité du mastic, qui est le mélange bitume/fillers qui lie les granulats entre eux. Pour une même quantité de bitume, une augmentation de la teneur en fillers est accompagnée d'une augmentation de la viscosité du mastic. L'eau aura donc plus de mal à désenrober les granulats [Apeageyi, 2015]. L'impact de la composition chimique des fines sur la tenue à l'eau du mélange peut être difficile à évaluer [Autunes, 2016].

Enfin, la teneur en vide va également avoir un impact sur les résultats des essais. En effet, des études montrent notamment que plus la teneur en vide est importante, plus la résistance à l'eau des matériaux diminue, l'eau pénétrant plus facilement dans le réseau de porosité du matériau [Behiry, 2013]. Terrel définit un pessimum de porosité compris entre 5 et 12% de vide [Terrel, 1994][Vu, 2017].

4.1.2 Facteurs liés à la mise en œuvre

Comme il a été décrit précédemment, les tendances actuelles tendent à développer des méthodes plus économes en énergie, pour lesquelles la température des granulats lors de la phase d'enrobage est abaissée. Il a cependant été montré que diminuer la température d'enrobage diminue la résistance à l'eau du couple bitume/granulat [Some, 2014][Bhasin, 2006][Delfosse, 2012].

Suite à l'étape d'enrobage, le mélange peut être conservé à haute température pendant un certain temps avant compactage. Cette exposition à la température permet aux molécules du bitume de continuer à migrer à l'interface pour former des liaisons avec le granulat. Cependant, le bitume étant en couche mince et chaud, celui-ci va plus rapidement vieillir et se durcir. Il sera plus sensible à la fissuration et donc le mélange peut être plus sensible à l'eau [Chambard, 2004].

4.1.3 Optimisation de la tenue à l'eau

Traditionnellement, le choix des matériaux pour un chantier est principalement basé sur ses propriétés intrinsèques mais dépend également de critères géographiques, qui permettent un gain économique et pratique. Il arrive que les essais préalables montrent une sensibilité à l'eau du couple bitume/granat. Des améliorations techniques du procédé peuvent permettre d'améliorer la durabilité du matériau. Des additifs peuvent également être utilisés.

4.1.3.1 Optimisation du procédé

Dans le cas de granulats trop poussiéreux, un nettoyage préalable des granulats permet d'éliminer ces composants. Cette technique demande cependant de grande quantité d'eau et est difficilement réalisable à l'échelle industrielle.

La température des matériaux doit être bien adaptée. En effet, la viscosité du liant doit être suffisamment faible pour permettre un bon enrobage des granulats. De plus, cela permet d'éliminer les traces de molécules d'eau adsorbées à la surface des granulats.

Enfin, le pré-enrobage est généralement utilisé dans le cas des enduits superficiels. Cela consiste à former un film épais de bitume autour des granulats avant le processus d'enrobage [Rychen, 2010].

4.1.3.2 Ajout de dopes

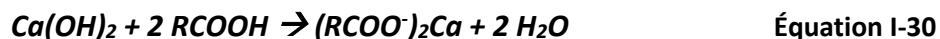
Il est aujourd'hui courant d'avoir recours aux additifs pour améliorer la durabilité des matériaux routiers [Paul, 1995]. Le choix de l'additif est principalement lié au matériau et au mécanisme d'action de l'additif. En effet, les dopes ne sont pas universels et l'efficacité d'un dope pour un couple bitume/granat donné ne peut pas être généralisée [Chambard, 2004]. Il convient donc d'adapter l'additif au cas par cas. Les additifs peuvent être d'origine minérale, sous forme de poudre, ou d'origine chimique, généralement sous forme liquide ou visqueuse. Quel que soit le type d'additifs, ils doivent répondre à différentes exigences :

- Bonne adhésion au granulat grâce aux fonctions chimiques réactives
- Bonne stabilité thermique vis-à-vis des températures classiques de travail du bitume
- Ne pas affecter les propriétés du bitume
- Toxicité, corrosivité et odeur minimale
- Coût bas

Additifs minéraux

L'additif minéral majoritairement utilisé est la chaux sous sa forme hydratée. En effet, la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) est une poudre inorganique et fortement basique qui est ajoutée aux granulats avant l'étape d'enrobage pour améliorer la durabilité du lien entre le bitume et le granulat en présence d'eau. Plusieurs études montrent l'intérêt de la chaux hydratée dans l'amélioration de la tenue à l'eau des matériaux bitumineux [Gorkem, 2009][Lesueur, 2010][Abuawad, 2015][Nazirizad, 2015].

La chaux se fixe à la surface des granulats et sa forte basicité amène les composants polaires du bitume à se lier à la surface des granulats pour former un sel insoluble de la manière suivante [Hefer, 2005] :



Little a montré que la réaction préférentielle des acides carboxyliques du bitume avec la chaux permet de limiter leurs interactions avec les surfaces siliceuses. Celles-ci sont alors libres d'interagir avec des fonctions aminées, moins polaires, mais qui forment des liaisons plus fortes avec les silanols Si-OH [Little, 2003][Lesueur, 2010].

Enfin, la chaux rigidifie également le mastic. En plus de diminuer la susceptibilité à l'eau du matériau, elle améliore les performances mécaniques notamment la résistance à l'orniérage et la fatigue.

Le ciment peut également être utilisé, bien que son mécanisme d'action ne soit pas encore bien compris [Bagampadde, 2004].

Additifs chimiques

Les additifs chimiques sont ajoutés directement dans le bitume avant l'enrobage ou dans le malaxeur. En général, il s'agit de molécules tensioactives qui ont la particularité d'avoir une chaîne hydrocarbure hydrophobe et une tête fonctionnelle polaire, comme indiquée sur la Figure I-17. La chaîne hydrophobe possède une bonne affinité avec le bitume et la tête polaire réactive du tensioactif lui permet de se placer rapidement à l'interface (Figure I-18).

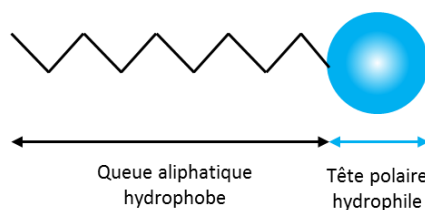


Figure I-17 : Schéma d'un tensioactif.

Leur rôle est d'améliorer l'affinité entre le bitume et le granulat en formant des liaisons entre la tête polaire des tensioactifs et les sites actifs à la surface des granulats. On parle alors de dopes d'adhésivité. Le mécanisme d'action est très dépendant de la nature chimique de la tête polaire et de sa réactivité vis-à-vis de la surface du granulat. Le choix du tensioactif doit donc prendre en compte cette compatibilité.

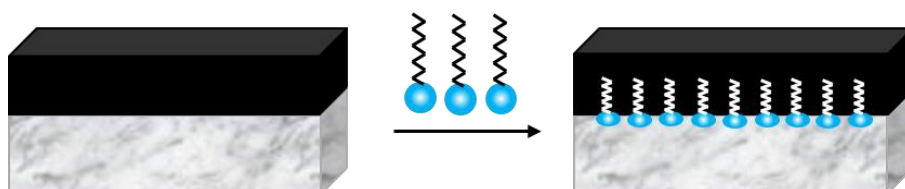


Figure I-18 : Action des tensioactifs.

La tête polaire des tensioactifs peut être anionique, non ionique, cationique ou zwitterionique. Dans le cas de dopes d'adhésivité, les tensioactifs cationiques sont utilisés, car l'interaction avec la surface des granulats qui est électronégative est bonne. La majorité des additifs sont donc des amines ou des dérivés d'ammoniac (amines grasses, diamines, amidoamines) [Corté, 2004]. Dans le cas de matériaux siliceux, qui présentent naturellement une forte susceptibilité à l'eau, Ardebrant et Pugh schématisent l'interaction entre les têtes amines et les fonctions silanol du quartz de la manière suivante [Ardebrant, 1991] :



L'efficacité de la tête amine est induite par la paire d'électrons libres de l'atome d'azote qui réagit fortement avec le groupe silanol qui joue le rôle d'acide [Bagampadde, 2004]. Une autre hypothèse est que les amines jouent le rôle de bases de Lewis qui se chargent grâce aux composants acides présents dans le bitume pour former des ions ammonium quaternaires. L'additif chargé permet alors de diminuer la tension de surface du bitume et l'adhésion avec le granulat est facilitée.

Les additifs peuvent être purs ou dilués si leur viscosité est trop élevée. En général, la teneur en additifs dans le bitume ne dépasse pas 0,7 %.

Hormis les amines, des agents couplants silanes peuvent également être ajoutés au bitume. Cependant, bien que ces substances soient efficaces à un dosage très faible, leur coût reste plus élevé que les amines. A la surface d'un matériau siliceux par exemple, la fixation se fait par formation d'une nouvelle liaison siloxane (Figure I-19). La surface devient moins hydrophile.

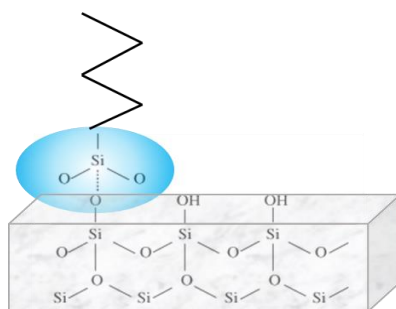


Figure I-19 : Surface siliceuse modifiée par un agent couplant silane.

Les tensioactifs peuvent également avoir des têtes phosphates ou être de type acides gras. Dans ce dernier cas, ils sont plus réactifs avec les surfaces calcaires [Chambard, 2004].

4.2 Essais de tenue à l'eau

De nombreux travaux ont porté sur l'évaluation en laboratoire de l'interface bitume/granulat. Dès 1933, Riedel et Weber mettent au point un test pour mesurer la tenue à l'eau d'un mélange bitumineux. Le principe est d'immerger des échantillons dans une eau bouillante concentrée en carbonate de sodium, pour accélérer l'observation du phénomène de démoillage. La lecture du résultat se fait visuellement [Rieder, 1933]. D'autres essais basés également sur une évaluation visuelle des échantillons après immersion se développent. Les différences entre les essais sont principalement

liées aux conditions d’immersion. En 1965, Mathews compare différentes techniques d’essais sur échantillons compactés en mettant en évidence les avantages et inconvénients de chacune d’elles [Mathews, 1965]. Il met en valeur que la majorité des essais ne sont pas en corrélation avec ce qui est observé sur chantier. En parallèle, des méthodes non destructives basées sur les ondes sonores ou la micro calorimétrie sont utilisées pour détecter les pertes d’adhésion à l’interface [Andersland, 1955][Ensley, 1973].

Aujourd’hui, deux approches normalisées sont utilisées. La première vise à évaluer le retrait du liant de la surface du granulat. L’ensemble des essais consiste à travailler sur un échantillon de granulats foisonnés (non compactés) pour une première évaluation simple du démouillage d’un couple granulat/bitume. La seconde approche vise à évaluer les pertes de performances mécaniques. Dans ce cas, des échantillons compactés sont soumis à des sollicitations mécaniques et environnementales sensées être représentatives des contraintes subies lors des conditions de service. Les paragraphes suivants décrivent les principaux essais dans chacune des catégories.

4.2.1 Essais sur matériaux foisonnés

4.2.1.1 Description des essais

Les essais évaluant le démouillage sur des granulats foisonnés sont nombreux et divers. Généralement, les essais consistent à mélanger des granulats d’une fraction granulaire donnée (6/10 ou 8/11 selon les pays) et le liant sans les compacter. Après une phase d’immersion, l’opérateur peut évaluer visuellement la qualité d’enrobage du mélange. Le Tableau I-5 répertorie une partie des essais existants (normalisés ou issus de travaux de recherches) [Airey, 2002][Solaimanian, 2003].

Tableau I-5 : Tableau récapitulatif des essais sur matériaux foisonnés.

Essais	Norme/Référence	Conditions d’immersion	Lecture du résultat
Immersion statique (EU)	AASHTO T182-84 ASTM D1664	16 à 18 heures à 25°C	Evaluation visuelle de la surface enrobée résiduelle dans l’eau
TWIT (Total Water Immersion Test)	[Whiteoak, 1990]	48 heures à 25°C	Evaluation visuelle de la surface enrobée résiduelle dans l’eau
Immersion statique (Europe)	Pr XP T66-043-2	24 heures à 60°C	Evaluation visuelle et comparaison avec des schémas types
Immersion statique (Europe)	NF EN 12 697 – 11 (B)	48h à 19°C	Comptage de granulats désenrobés
Rolling Bottle Test (Europe)	NF EN 12 697 – 11 (A)	Immersion dynamique à T° ambiante (6 à 72h)	Evaluation visuelle de la surface enrobée résiduelle
Boiling test	ASTM D3625	10 minutes dans l’eau bouillante	Evaluation visuelle de la surface enrobée résiduelle
Désenrobage à l’eau bouillante	EN 12 697 – 11 (C)	1 à 10 minutes dans l’eau bouillante	Titrage à l’acide
Ancona Stripping test	[Bocci, 1993]	45 minutes dans l’eau bouillante	Evaluation visuelle de la surface enrobée résiduelle

Les modes opératoires varient principalement dans la durée et la température d'immersion. En France, l'immersion statique à basse ou haute température selon les normes NF EN 12 697 – 11 (B) et Pr XP T66-043-2 est employée.

4.2.1.2 Limites des essais

Dans le cas des essais sur matériaux foisonnés, l'inconvénient commun aux différentes méthodes citées est que l'estimation de la surface des granulats enrobée après immersion est visuelle et donc très subjective [Grönniger, 2010][Källén, 2013][Morgenstern, 2010][Renken, 2010][Grönniger, 2008]. Des essais croisés montrent que pour les essais de Rolling Bottle, pour un couple granulat/bitume identique, les résultats obtenus peuvent varier de 25 à 70% [Porot, 2015]. Les déviations standards les plus élevées, de 13 à 19%, sont obtenues pour des pourcentages de surface enrobée résiduelle faible [Porot, 2015].

De nombreux travaux portent donc sur l'optimisation de la lecture du résultat par un traitement d'images [Amelian, 2014][Grönniger, 2010][Hamzah, 2014][Kallén, 2016][Lamperti, 2015]. La majorité de ces techniques d'analyse sont basées sur les différences de colorimétrie entre le bitume et les granulats. Sur des images en noir et blanc, les pixels sont tous caractérisés par une valeur de teinte de gris comprise entre 0 (noir) et 255 (blanc). L'imposition d'une valeur limite L (comprise entre 0 et 255) permet de distinguer les pixels plus clairs (entre L et 255) correspondants au granulat, des pixels plus foncés (entre 0 et L) correspondants au bitume. Amelian a par exemple choisi la valeur limite L = 65 [Amelian, 2014]. Cette valeur dépend de la qualité d'éclairage de l'échantillon qui doit être bonne pour distinguer au mieux les granulats du bitume lorsqu'ils sont foncés. Cependant, un éclairage trop important et direct apporte des reflets sur le bitume. Amelian prétraite donc ses images pour éliminer les reflets. La finesse du résultat et la répétabilité du traitement dépendent de la qualité de la photographie de départ [Grönniger, 2010]. D'autres ont choisi une approche différente de la colorimétrie en se basant sur le fait que le bitume ne réfléchit pas la lumière de la même manière que le granulat [Kallén, 2016]. Cette méthode serait donc indépendante de la colorimétrie des granulats.

Afin d'évaluer l'importance des conditions d'immersion, certaines études comparent différents essais pour des couples bitume/granulat donnés [Jorgensen, 2002][Renken, 2010][Liu, 2013]. Jorgensen a publié en 2002 les résultats d'un essai croisé de Boiling Test [ASTM D3625, 2005] et Rolling Bottle Test [NF EN 12 697 – 11 (A), 2013]. Ses conclusions montrent que le Boiling Test permet seulement d'identifier les mauvais couples bitume/granulat alors que le Rolling Bottle permet de classer les différents couples. Plus tard, Liu montre que le Boiling Test et le Rolling Bottle sont assez sensibles pour différencier les couples bitume/granulat contrairement à l'immersion statique à température ambiante selon la norme NF EN 12 697 – 11 (B) et introduit une corrélation entre les résultats de tenue à l'eau et l'énergie de surface des granulats, seulement pour les comportements extrêmes (très susceptibles ou très peu susceptibles à l'eau). Paliukaitė qui a également comparé ces trois mêmes tests arrive à la même conclusion : l'essai Rolling Bottle semble plus approprié que l'essai d'immersion statique qui ne permet pas de différencier différentes minéralogies de granulats [Paliukaitė, 2016]. Il observe également qu'une immersion à très haute température n'offre pas des résultats répétables.

4.2.2 Essais sur matériaux compactés

4.2.2.1 Description des essais

L'ensemble de ces essais vise à évaluer les propriétés des mélanges après immersion dans l'eau (qui sont éventuellement comparées aux performances des matériaux conservés à l'air) dans des conditions variables de temps (de un à plusieurs jours) et de températures (de 18°C à 60°C et parfois des cycles de gel/dégel). Au regard des procédures de fabrication et de conception des corps d'épreuves, des géométries des éprouvettes utilisées et des sollicitations appliquées, l'offre est dense. Le Tableau I-6 répertorie une partie des essais existants [Airey, 2002][Solaimanian, 2003].

Tableau I-6 : Tableau récapitulatif des essais de tenue à l'eau sur matériaux compactés.

Essais	Norme	Description	Lecture du résultat
Duriez	EN 12 697 – 12 (B)	7 jours à 18°C	Ratio des résistances en compression axiale
Stabilité Marshall (Europe)	EN 12 697 – 34	40 minutes à 60°C	Valeur de la stabilité en compression diamétrale
Stabilité Marshall (EU)	AASHTO T245-15	48 heures à 60°C	Valeur de la stabilité en compression diamétrale
Test Compression Immersion	AASHTO T165-02 ASTM D1075	24h à 60°C ou 4 jours à 49°C	Ratio des résistances en compression axiale
Lottman	[Lottman, 1982]	15h à -18°C puis 24h à 60°C	Ratio des résistances en traction indirecte
Tunicliff et Root	[Tunicliff, 1982]	24h à 60°C	Ratio des résistances en traction indirecte
Lottman modifié	AAHSTO T283-07	15h à -18°C puis 24h à 60°C	Ratio des résistances en traction indirecte
Hamburg Wheel-Track Test (EU)	AASHTO T324	Orniérage dans l'eau à 50°C	Profondeur d'orniérage
Hamburg (Europe)	EN 12 697 - 22	Orniérage dans l'eau à 60°C	Profondeur d'orniérage
Essai en traction indirecte ITSR	EN 12 697 – 12 (A)	72h à 40°C	Ratio des résistances en traction indirecte
Essai SATS	EN 12 697 - 45	Surpression avec vapeur d'eau	Ratio des modules de rigidité en traction indirecte
MIST ITSR Test	ASTM D7870	3500 cycles de pression /dépression à 50 ou 60°C	Ratio des résistances en traction indirecte
Essai Freeze-Thaw Pedestal Test	[Kennedy, 1982]	15 heures à -12°C / 9 heures à 49°C	Observation de l'apparition de fissures
Flow Number	AASHTO TP 79-15	3500 cycles de pression/dépression à 50 ou 60°C	Nombre de cycles de chargements avant fluage

La grande majorité de ces essais sont destructifs. Cependant de nombreux chercheurs ont travaillé sur le développement de méthodes d'évaluation de la sensibilité à l'eau basées sur des essais non destructifs, notamment l'évolution du module de rigidité au cours d'une immersion statique. Les

principaux avantages sont de limiter le nombre d'échantillon et de travailler sur un même échantillon au cours du temps.

4.2.2.2 Limites des essais

Les essais présentés varient dans la préparation des éprouvettes, le conditionnement mais également le type de sollicitation. Historiquement, les essais sont donc plutôt destructifs.

La question de la représentativité des essais permettant de prédire en laboratoire le comportement réel se pose [Hicks, 1994][Aschenbrener, 1995][Schram, 2012][Lancaster, 2016]. En effet, les nombreux essais normalisés disponibles en France et à l'International permettant d'évaluer en laboratoire le comportement du mélange peigné à prédire son comportement sur site. L'essai Lottman (traction indirecte) a été remis en cause à plusieurs reprises notamment par Aschenbrener qui déclare qu'une formule peut atteindre la valeur limite requise suite à l'essai mais montrer des dégradations importantes sur site [Aschenbrener, 1995]. Plus tard, Schram généralise ce constat pour plusieurs essais et montre que le matériau qui a été désigné le meilleur en laboratoire n'est pas celui présentant le meilleur comportement sur chaussée [Schram, 2012]. Dans son étude, Schram classe cinq formules d'une part selon les performances sur le terrain et d'autre part selon leur performance par rapport à différents essais. Il met ensuite au point un indice qualifiant la pertinence de l'essai par rapport au classement des performances sur chantier. Il en ressort que la plupart des essais ne sont pas pertinents pour évaluer la perte d'adhésion en présence d'eau en conditions réelles sur site. D'après cette étude, les paramètres d'essais les plus représentatifs sont la valeur du Flow Number (AASHTO TP 79-15) pour les échantillons immergés ayant subi des cycles de gel/dégel et le ratio de traction indirecte, avec un conditionnement des éprouvettes immergées selon le protocole MIST (Moisture Induced Sensitivity Test).

Ce manque de corrélation peut s'expliquer par le fait que la plupart des essais actuels s'intéressent à d'autres aspects que l'adhésion, notamment en sollicitant fortement la cohésion granulaire. Cela pourrait expliquer le classement faussé des performances des matériaux et la mauvaise corrélation avec la réalité sur chantier. Bagampadde par exemple teste des échantillons en traction indirecte après 7 jours d'immersion à 40°C (dérivé de la norme AASHTO T283-07 ou EN 12 697 – 12 (A)) [Bagampadde, 2006]. Ses résultats montrent qu'un matériau très siliceux présente de bonnes performances, ce qui n'est pas en accord avec la littérature.

Sur la base de ce constat, des travaux ont été menés avec pour objectifs de mieux discriminer les matériaux entre eux avec des conditions d'immersion plus sévères, notamment par l'utilisation de cycles de gel/dégel [Mauduit, 2010][Pan, 2017][AASHTO T324, 2010], des températures d'essais plus élevées [Some, 2014][Rowe, 2015] ou des durées d'immersion plus longues [Behiry, 2013]. LaCroix va plus loin et tente d'optimiser un essai en comparant trois tests existants [LaCroix, 2016]. Il conclut que l'inclusion d'un cycle de gel/dégel dans le conditionnement des éprouvettes permet de jouer sur la perte d'adhésion à l'interface alors que le conditionnement MIST avec des cycles de pression/dépression à haute température joue sur la perte de cohésion du bitume. Il conseille donc un essai alliant les deux conditionnements, avec un cycle de gel/dégel et un traitement sous pression à haute température. Cependant toutes ces méthodes restent des méthodes destructives basée sur l'évaluation ponctuelle des dégradations des échantillons. Le suivi temporel des mélanges immergés

dans l'eau par des méthodes non destructives est particulièrement intéressant pour suivre la dégradation évolutive du matériau dans l'eau [Castaneda, 2007][Varveri, 2014].

De nombreuses études portent donc sur des méthodes non destructives pour évaluer la sensibilité à l'eau des enrobés bitumineux [Schmidt, 1972][Ishai, 1977][Allen, 1994][Castaneda, 2007][Lachance-Tremblay, 2017]. Schmidt et Allen évaluent la perte des performances grâce à la chute du module résilient avec le temps d'immersion, soit en traction indirecte soit en compression. En effet, les deux études montrent que la valeur du module diminue avec le conditionnement en immersion dans l'eau. Schmidt montre que cette diminution du module est réversible en cas de séchage. Allen fait le même constat et ajoute que des cycles d'immersion/séchage peuvent produire des dégradations plus importantes que des cycles de gel/dégel. Dans une autre étude, Ishai conclut que le conditionnement dans l'eau à haute température pouvait mener à une hausse du module après 24 heures d'immersion avant d'observer une chute pour des temps de conditionnement plus longs. Plus récemment, Castaneda montre les limites de l'utilisation du module résilient. En effet, les mesures présentent une forte dispersion. Il conseille l'utilisation du module complexe pour le suivi des dégradations des éprouvettes immergées. En effet, les mesures sont plus répétables et les mécanismes mis en jeu plus faciles à identifier.

Les études portant sur une comparaison des méthodes destructives et non destructives sont peu nombreuses. Bagampadde a comparé l'essai de référence américain AASHTO T283-07 à des mesures de modules résilients humides. Il conclut que le ratio seul ne permet pas d'interpréter correctement les résultats et met en évidence que les performances des matériaux secs dépendent essentiellement du bitume alors que les performances des matériaux conditionnés dépendent plus de la nature du granulats. Cependant, il trouve une bonne corrélation entre les deux essais [Bagampadde, 2006]. Bausano arrive plus tard à la même conclusion [Bausano, 2008].

Au-delà des conditions d'essais, l'impact de la géométrie et de la compacité des échantillons sur les résultats d'essais de tenue à l'eau a également été étudié [Drouadaine, 2012][Behiry, 2013]. Les études montrent notamment que plus la teneur en vide est importante, plus la résistance à l'eau des matériaux diminue. Le conditionnement des éprouvettes influence également le résultat, avec une dégradation plus importante des échantillons les plus saturés en eau [Behiry, 2013][Gharbi, 2018]. Ces résultats sont en accord avec une étude de Terrel qui montre qu'un pourcentage de vide compris entre 5 et 12% est optimal pour observer l'effet de l'eau sur les matériaux routiers [Terrel, 1994]. En effet, au-delà de 12% de vide, les pores deviennent interconnectés et l'eau peut plus facilement s'écouler dans le matériau, avec un gradient de pression imposé par le trafic. En deçà, les pores ne sont pas connectés et le matériau est assez imperméable pour ne pas être saturé en eau.

Pour finir, d'autres travaux comparent et tentent de trouver des corrélations entre les essais sur matériaux foisonnés et compactés. Les travaux de Wistuba et al. par exemple tentent d'évaluer les avantages et inconvénients de différentes méthodes. Les résultats montrent qu'en général, les essais sur granulats foisonnés testés sont difficiles à mettre en place au quotidien, de par la préparation des échantillons ou l'interprétation des résultats mais que les essais de tenue mécanique ont également leur limite car ils différencient mal les phénomènes d'adhésion et de cohésion [Wistuba, 2012]. Besamuca compare différents essais dans le but de mettre en place une méthode simple d'évaluation de la tenue à l'eau mais conclut qu'il n'existe pas de méthode simple de par la complexité du phénomène et du grand nombre de paramètres en jeu. Il souligne également le risque des essais qui

évaluent la tenue à l'eau par un ratio de performances en indiquant qu'il est important de regarder également les valeurs absolues. En effet, si les performances des matériaux secs sont mauvaises et que le conditionnement à l'eau n'est pas assez sévère, le ratio sera artificiellement élevé [Besamuca, 2012]. Enfin, Amelian a mis en évidence une bonne corrélation, vis-à-vis de l'influence de la minéralogie, entre le Boiling Test et l'essai AASHTO T283-07 ou le ratio des modules résilients, alors que la corrélation est mauvaise entre le Boiling Test et l'essai Marshall [Amelian, 2014].

5. Bilan de la synthèse bibliographique

L'adhésion entre le bitume et le granulat est un phénomène complexe qui dépend des propriétés physico-chimiques des deux matériaux. Dans de bonnes conditions de mouillage, des interactions se forment entre les deux matériaux pour former un mélange cohésif et résistant aux sollicitations mécaniques liées au trafic et aux sollicitations climatiques.

Lorsqu'une charge est appliquée au matériau, la rupture peut être cohésive (dans le bitume ou le granulat) ou adhésive (à l'interface). En conditions de service, le mélange est exposé à l'eau qui peut agir à plusieurs niveaux : diminuer la cohésion du liant et/ou du granulat ; rompre les liaisons adhésives entre le bitume et le granulat : le bitume se retire de la surface du granulat, c'est le démouillage.

Les conséquences de l'action de l'eau sont fréquemment observées à l'échelle du matériau modèle (déplacement d'un film de bitume sur une lame de verre) et à l'échelle du matériau réel (perte de performances mécaniques). Cependant les essais fondamentaux actuels ne permettent pas d'étudier la cinétique du démouillage sur des substrats plus complexes. Les corrélations entre les deux échelles restent donc méconnues.

D'après les modes d'action de l'eau sur le mélange, la durabilité du collage entre le bitume et le granulat semble dépendre fortement de la nature minéralogique du granulat et de la température de l'eau aux vues de la thermo-dépendance de la rhéologie du bitume. Cependant la lecture des performances mécaniques et de leur évolution dans l'eau peuvent être faussées par des conditions opératoires mal définies ou non adaptées.

Plusieurs questions se posent alors. Le retrait d'un film de bitume à la surface d'un substrat minéral peut-il être modélisé ? Comment la minéralogie et les conditions opératoires impactent le retrait du film de bitume ? A l'échelle de l'enrobé compacté, quelle est l'influence des paramètres expérimentaux (tels que la température de l'eau, la température d'essai) sur la chute de performance dans l'eau ? Les protocoles expérimentaux ont-ils une influence sur la quantification de ces dégradations ? Enfin, quelles sont les solutions pour optimiser les couples bitume/granulat les plus susceptibles à l'eau ?

Pour répondre à ces différentes questions, les objectifs de ce travail de thèse sont :

- De développer un essai permettant de modéliser le démouillage d'un film de bitume sur une surface minérale.
- D'évaluer l'impact de différents paramètres sur la cinétique de démouillage.
- De comparer les essais normalisés actuels et évaluer leurs avantages et inconvénients.
- D'optimiser un essai en laboratoire pour évaluer la sensibilité à l'eau d'un matériau routier.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES MATERIAUX

1. Introduction

Ce Chapitre II regroupe les résultats de caractérisation des constituants et des mélanges (foisonnés et compactés). Les protocoles et méthodes de caractérisation, les essais normalisés et les matériels utilisés sont détaillés dans le Chapitre VI.

Ce chapitre est divisé en trois parties : dans un premier temps, les résultats de caractérisation des bitumes sont présentés, puis ceux des différents granulats utilisés. Enfin, les propriétés de mélanges foisonnés et compactés sont exposées. Pour ces derniers, les résultats de tenue à l'eau issus de deux normes européennes largement employées en France sont donnés : l'immersion statique d'un mélange foisonné selon le projet de norme Pr XP T66-043-2 et la résistance à l'eau d'un mélange compacté selon l'essai Duriez [EN 12 697 – 12 (B), 2008].

2. Présentation des matériaux de l'étude

Afin de déterminer l'influence de la nature des matériaux sur les interactions bitume/granat et leurs évolutions dans l'eau, deux bitumes de grade différent et sept granulats issus de différentes carrières ont été choisis.

En ce qui concerne les liants, un bitume dur de grade 35/50 et un autre de grade 70/100 (deux grades classiquement utilisés en France) ont été sélectionnés. Le bitume 35/50 a subi deux protocoles de vieillissement différents :

- Le premier noté RTFOT suivant la norme EN 12607-1 qui simule le vieillissement du liant lié au jeune âge lors du malaxage en centrale.
- Le second noté RTFOT PAV en deux étapes : suivant la norme NF EN 12607-1 puis suivant la norme NF EN 14 769. Cette dernière simule le vieillissement du liant subi dans les 5 à 10 ans après la mise en service.

De la même manière, des granulats de nature minéralogique différente ont été sélectionnés : trois calcaires, un basalte, un gneiss, un quartzite et une diorite. Ces différentes minéralogies sont représentatives de la diversité pétrographique française. Pour l'ensemble du travail, la notation présentée dans le Tableau II-1 a été adoptée.

Pour l'étude sur les mélanges dans ce Chapitre II, seuls un des Calcaires (le Calcaire 1) et le Quartzite ont été employés. Pour étudier l'impact de la minéralogie, le même bitume 35/50 est utilisé dans les deux mélanges. La composition des mélanges est présentée dans le Tableau II-2.

La tenue à l'eau des mélanges a été étudiée d'abord à partir d'échantillons foisonnés, avec l'essai Pr XP T66-043-2 et ensuite compactés, avec l'essai EN 12 697 – 12 (B).

Tableau II-1 : Notation des matériaux.

Bitume		Granulat	
Matériau	Notation	Matériau	Notation
35/50	B – D	Calcaire 1	C1
70/100	B – M	Calcaire 2	C2
35/50 vieilli en RTFOT	B – D RTFOT	Calcaire 3	C3
35/50 vieilli en RTFOT et PAV	B – D RTFOT PAV	Basalte	B
		Diorite	D
		Quartzite	Q
		Gneiss	G

Tableau II-2 : Notation et composition des mélanges.

Notation du mélange	Bitume	Granulat
Mélange C1	B – D	C1
Mélange Q	B – D	Q

3. Caractérisations physico-chimiques des bitumes

Deux bitumes de grade différent, communément utilisés pour la construction des routes en France, sont sélectionnés dans cette étude. Les caractéristiques conventionnelles des bitumes non vieillis sont répertoriées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Caractérisation générale des bitumes étudiés avant vieillissement.

Bitume	B – D	B – M
Grade	35/50	70/100
Pénétrabilité à 25°C (1/10 mm)	35	72
Température Bille/Anneau (°C)	52,8	46,8

La pénétrabilité à l'aiguille à 25°C a été déterminée à partir de la norme NF EN 1426 et la température Bille/Anneau selon la norme NF EN 1427. Les protocoles sont décrits dans le Chapitre VI.

D'après les valeurs de pénétrabilité à l'aiguille et de Température Bille/Anneau, le bitume 70/100 est bien plus mou que le bitume 35/50. Les propriétés chimiques et rhéologiques des bitumes sont décrites dans les paragraphes suivants.

3.1 Caractérisation chimique

Les deux bitumes ont été caractérisés par l'analyse des fractions SARA et en spectrométrie infrarouge. Ces deux méthodes permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique des bitumes et leur niveau d'oxydation qui pourront par la suite contribuer à l'interprétation des résultats obtenus sur la tenue à l'eau d'un couple bitume/granulat.

3.1.1 Fractions SARA

Les fractions SARA des bitumes non vieillis ont été déterminées par la méthode SAR-AD (pour Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes Determinator) développée par le Western Research Institute [Schabron, 2010][Boysen, 2013]. Les maltènes regroupent les saturés (notés S), les aromatiques et les résines. Les asphaltènes (notés A) sont subdivisés en trois fractions selon leur solubilité dans les solvants associés : le cyclohexane noté CyC₆, le toluène et un mélange Méthylène/Méthanol (noté CH₂Cl-MeOH). Le rapport des teneurs en saturés sur celle des asphaltènes (noté S/A) est également calculé.

La teneur en asphaltènes a également été déterminée au sein du laboratoire MIT (IFSTTAR) selon un protocole d'essai interne IFSTTAR basé sur la norme NF T60-115. Les bitumes avant et après vieillissement ont été analysés par cette méthode.

L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Résultat de l'analyse SAR-AD et des teneurs en asphaltènes.

Composants		B – D	B – D RTFOT	B – D RTFOT PAV	B – M	
Maltènes	Saturés (S)	%	13,5	-*	15,4	
	Naphtalènes Saturés	%	6,4	-	5,3	
	Aromatiques 1	%	21,5	-	21,6	
	Aromatiques 2	%	34,3	-	34,4	
	Résines	%	16,4	-	15,9	
Asphaltènes	CyC ₆	%	1,7	-	1,4	
	Toluène	%	6,1	-	5,9	
	CH ₂ Cl-MeOH	%	0,1	-	0,1	
	Total Asphaltènes (A)	%	7,9	-	7,4	
Rapport S/A	%	169	-	-	209	
Asphaltènes selon le protocole d'essai IFSTTAR	Asphaltènes	%	11,8	14,2	18,0	11,0

* L'analyse SAR-AD a été effectuée seulement sur les bitumes B-D et B-M.

Bien que les deux bitumes soient de grade différent, leur composition chimique est très proche. Cela peut s'expliquer par le fait que ces deux bitumes sont issus de la même raffinerie. Le rapport S/A est plus faible pour le bitume 35/50 que pour le bitume 70/100. Aux vues de l'ensemble de l'analyse de la composition chimique, la teneur en Saturés et le rapport S/A sont les seules différences qui pourraient expliquer la dureté plus importante du bitume 35/50.

La teneur en asphaltènes obtenue par le protocole IFSTTAR est également comparable pour les deux bitumes. Elle est plus élevée que celle de l'analyse SAR-AD. Cette tendance a déjà été observée dans une autre étude [Le Guern, 2010]. Cela peut s'expliquer par les différences de polarité des solvants utilisés dans les protocoles.

Enfin la teneur en asphaltènes est plus élevée pour les bitumes ayant subi un protocole de vieillissement. Ces résultats sont en accord avec le fait que le vieillissement du bitume est induit par l'oxydation d'une fraction des maltènes en asphaltènes [Chambard, 2004]. Par définition, les asphaltènes sont des molécules très polaires [Chambard, 2004][Bissada, 2016][Lesueur, 2009]. La teneur en asphaltènes est donc un indicateur du niveau de vieillissement du bitume et de sa polarité.

3.1.2 Spectroscopie infrarouge

Les analyses par infrarouge permettent de déterminer un indice sulfoxyde, proportionnel à la quantité de liaisons S=O dans le bitume, et un indice carbonyle, proportionnel à la quantité de liaisons C=O. La méthode de calcul de ces indices, notés indices de Pieri, est présentée dans le Chapitre VI. Les indices de Pieri pour l'ensemble des bitumes sont présentés dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Indices de Pieri moyen et écart type associé obtenus par spectrométrie infrarouge.

	B – D	B – D RTFOT	B – D RTFOT PAV	B – M
Indice Sulfoxyde	5,6 ± 0,6	10,1 ± 0,6	16,0 ± 0,2	6,9 ± 0,5
Indice Carbonyle	-0,6 ± 0,4	0,9 ± 0,2	3,7 ± 0,1	-0,7 ± 0,3

Les indices carbonyles des deux bitumes non vieillis sont semblables. L'indice sulfoxyde du bitume 70/100 est sensiblement plus élevé que celui du bitume 35/50. Cela signifie que le bitume mou contient plus de liaisons S=O qui sont des liaisons fortement polaires [Le Guern, 2010]. L'indice sulfoxyde semble permettre de différencier les deux bitumes.

Les valeurs des indices sont plus élevées pour les bitumes après vieillissement. Ces résultats sont en accord avec l'enrichissement en asphaltènes mesuré précédemment. Les indices infrarouges peuvent également être utilisés comme indicateur du niveau de vieillissement et de la polarité du bitume [Le Guern, 2010].

3.2 Caractérisation rhéologique

Le bitume est un matériau visco-élastique avec des propriétés rhéologiques qui dépendent fortement de la température. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour la fabrication des enrobés. A haute température, le bitume a un comportement de liquide visqueux. Lors du mélange des matériaux, le bitume est suffisamment fluide pour parfaitement enrober les granulats. Il est également assez fluide pour rendre le mélange malléable lors de la mise en place et de l'étape de compactage. A basse température, le bitume a un comportement élastique. Après installation, le mélange granulaire traité au bitume est assez rigide pour supporter le trafic et éviter les phénomènes de fluage et d'orniérage, sans pour autant être trop fragile pour éviter les fissurations.

La viscosité dynamique du bitume a été mesurée sous contrainte oscillatoire à différentes températures et différentes fréquences. L'étude rhéologique des bitumes a été réalisée avec le rhéomètre Metravib entre -20 et 60°C et avec le rhéomètre Kinexus de Malvern entre 80 et 160°C. Les conditions d'essais sont données dans le Chapitre VI. La Figure II-1 représente l'évolution de la viscosité du bitume 35/50 entre -20 et 160 °C.

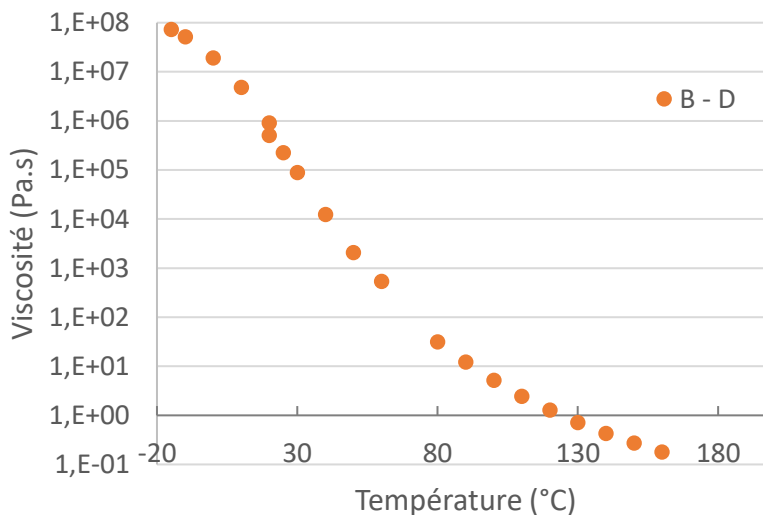


Figure II-1 : Evolution de la viscosité du bitume 35/50 pour une fréquence oscillatoire de 1Hz.

La viscosité du bitume dépend de manière exponentielle de la température. Pour le bitume 35/50, pour une fréquence de 1Hz, la viscosité du bitume 35/50 est de $7,3 \cdot 10^7$ Pa.s à -15°C, de 31,2 Pa.s à 80°C et de 0,2 Pa.s à 160°C (Figure II-1).

Pour cette étude, le bitume sera surtout utilisé à moyenne et haute température. La viscosité des deux bitumes avant vieillissement ainsi que celle des deux bitumes vieillis sont mesurées dans cette gamme de température entre 80 et 160°C. Dans cette gamme de température, les bitumes étudiés se comportent comme un fluide newtonien. On peut les caractériser en mesurant une viscosité dynamique. A des températures inférieures à 80°C, la viscosité du bitume est trop élevée et le liquide n'est pas newtonien.

L'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la température est présentée dans la Figure II-2.

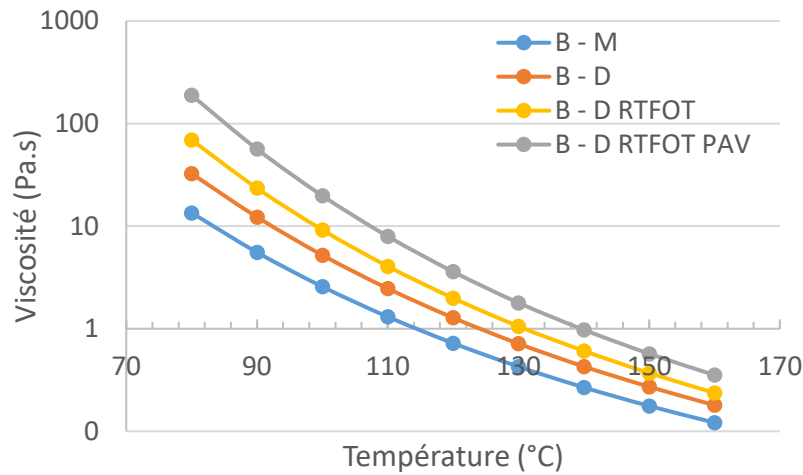


Figure II-2 : Evolution de la viscosité des bitumes avec la température.

Quelle que soit la température, la viscosité du bitume 70/100 est plus faible que celle du bitume 35/50. Par exemple à 110°C, la viscosité du bitume 35/50 est d'environ 2,5 Pa.s contre 1,3 Pa.s pour le bitume 70/100. La différence est d'autant plus importante que la température diminue. A 80°C, la viscosité du bitume 35/50 est de 31,2 Pa.s contre 11,6 Pa.s pour le bitume 70/100. Cette tendance est en accord avec le fait que le bitume 70/100 est dit plus « mou » que le bitume 35/50.

De plus, le vieillissement du bitume après RTFOT puis RTFOT + PAV s'accompagne d'un durcissement de celui-ci. A 80°C, la viscosité du bitume passe de 31,2 Pa.s à 54,2 Pa.s après RTFOT et 164,5 Pa.s après RTFOT et PAV. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Chambard, 2004].

Dans ce travail, l'influence de la nature du bitume sur la tenue à l'eau est étudiée. Pour éliminer l'impact de la viscosité du bitume, les essais sont réalisés à équiviscosité. Par exemple, pour la mise en contact entre le bitume et le granulat, la viscosité du bitume à atteindre est fixée à 0,2 Pa.s. D'après la Figure II-2, le bitume 35/50 doit être chauffé à 150°C et le bitume 70/100 doit être chauffé à 140°C.

4. Caractérisations des substrats minéraux

Dans cette partie les résultats concernant la caractérisation minéralogique, les propriétés mécaniques des granulats ainsi que les propriétés de surface sont présentés. Le comportement des granulats en présence d'eau est aussi étudié.

4.1 Caractérisation minéralogique

La composition minéralogique des granulats a été déterminée par microscopie optique en lumière polarisée sur des lames minces ainsi qu'en micro fluorescence X. Une analyse colorimétrique des granulats a également été effectuée. Les résultats de colorimétrie sont utilisés pour mettre en place un protocole de traitement d'images par la suite.

4.1.1 Caractérisation colorimétrique

Les données du Tableau II-6 ont été obtenues par mesure de colorimétrie. Le protocole de mesure est présenté dans le Chapitre VI. Trois coefficients sont obtenus par cette analyse : L^* , a^* et b^* . Ceux-ci définissent respectivement la clarté (valeur comprise entre 0 (noir) et 100 (blanc)), une teinte sur un axe vert – rouge et un axe bleu – jaune (valeur comprise entre -127 et 128).

Tableau II-6 : Données colorimétriques des granulats.

	Quartzite	Gneiss	Basalte	Calcaire 1	Calcaire 2	Calcaire 3	Diorite
L^*	52,8	47,3	35,2	41,5	73,5	42,5	45,2
a^*	0,6	0,3	0,2	0,7	0,6	0,7	- 0,8
b^*	3,2	1,6	1,7	0,1	5,4	0,4	1,0

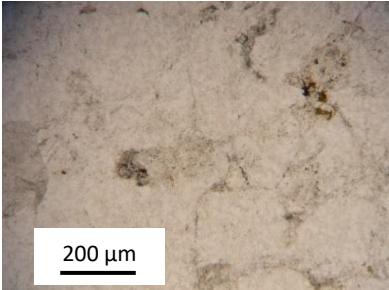
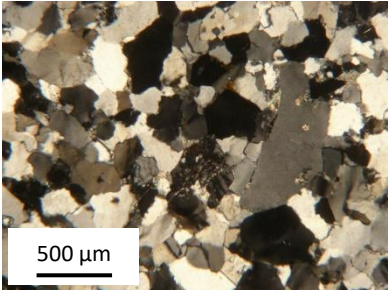
Pour la mise en place du protocole de traitement d'images devant déterminer le pourcentage de surface résiduelle enrobée, une valeur limite de L^* est déterminée.

Les valeurs de a^* ne varient pas significativement quel que soit le granulat. Les valeurs de b^* sont légèrement plus élevées pour le Quartzite et le Calcaire 2, ce qui est synonyme d'un granulat qui tend vers le jaune. Enfin, les valeurs de L^* varient fortement d'un granulat à l'autre. En général, les granulats sont plutôt clairs avec une valeur de L^* élevée. Le Basalte est le granulat le plus sombre avec $L^* = 35,2$.

4.1.2 Observation des lames minces

La composition minéralogique des granulats a d'abord été déterminée par observation de lames minces de 30 μm d'épaisseur en microscopie optique sous lumière polarisée. L'aspect des minéraux évolue selon l'angle du polariseur. Le Tableau II-7 montre par exemple l'évolution de l'aspect du quartz principalement composé de silice SiO_2 .

Tableau II-7 : Aspect du quartz en lumière non polarisée et polarisée.

Minéral	Composition chimique	Aspect en lumière non polarisée	Aspect en lumière polarisée
Quartz	SiO_2		

Sous lumière non polarisée, le quartz est beige clair et uniforme. Sous lumière polarisée, les teintes vont du noir au gris clair, avec des contours nets. L'aspect d'autres minéraux classiquement observés dans des substrats minéraux sous lumière non polarisée et polarisée est présenté dans le Chapitre VI.

Le Tableau II-8 résume les résultats de l'analyse des lames minces de l'ensemble des granulats de l'étude.

Tableau II-8 : Résultats de l'analyse des lames minces.

Granulats	Texture	Composition minéralogique	Porosité
Basalte	Microlithique avec phénocristaux	<i>Phénocristaux:</i> Clinopyroxène (de type augite) 4% Olivine serpentinisée 6% (altération par hydratation) <i>Matrice:</i> Feldspaths (plagioclase) 60% Olivine en grande partie altérée 15% Oxydes de fer et titane 5% Verre	Nulle
Calcaire 1	Grainstone	Calcite (équigranulaire et fibreuse) 84% Dolomite 1% Fossiles 15%	Nombreuses vacuoles visibles + perforations à l'intérieur des fossiles
Calcaire 2	Cristalline	Calcite (équigranulaire et fibreuse) 94% Dolomite 5% Fossiles 1%	Nombreuses vacuoles
Calcaire 3	Grainstone	Calcite 77% Boue carbonatée 6% Fossiles foraminifères 12% (avec remplissage en quartz, calcite et boue carbonatée) <i>Fractures:</i> Calcite équigranulaire 5%	Nombreuses vacuoles visibles + perforations observables aux contours
Diorite	Porphyrique	Quartz (matrice) 65-70% Feldspaths (orthose, plagioclase) 16% Chlorite 9% Minéraux opaques (zircons et autres oxydes de fer) 5%	Nulle
Gneiss	Litée	<i>Lits blancs:</i> Quartz 60 % Feldspaths (plagioclase, microcline) 30% <i>Lits noirs:</i> Micas noirs 9 % dont certains chloritisés (hydratation de la biotite = chlorite) avec inclusion de zircon (auréoles de désintégration autour) Minéraux opaques (oxydes de fer) 1%	Nulle
Quartzite	Cristalline	Quartz 94% Feldspaths (microcline) 2-3% Micas blancs 1-2% Minéraux opaques (oxydes de fer) 1%	Porosité intergranulaire très légère

Cette analyse a été effectuée au sein du laboratoire Eurovia de Carquefou. Les pourcentages présentés sont issus d'une évaluation visuelle. Un lexique définissant le vocabulaire utilisé est présenté dans l'Annexe II-1.

L'observation des lames minces permet de mettre en évidence la forte teneur en quartz du Quartzite sous forme de grains soudés. A l'inverse, les trois Calcaires sont riches en calcite sous forme granulaire ou fibreuse, ainsi qu'en fossiles. De la boue carbonatée est fortement présente dans le Calcaire 3.

Les autres granulats sont plus hétérogènes en terme de minéraux. Le Basalte présente une matrice microlitique, c'est-à-dire composée de minéraux de très petite taille, principalement des feldspaths plagioclases, des olivines et des oxydes de fer et de titane dispersés dans une pâte amorphe, le verre. Dans cette matrice sont dispersés des phénocristaux, de plus grosse taille, principalement des olivines altérées, appelées serpentines. Le Gneiss présente une texture dite litée, avec une alternance de lits blancs et noirs. Les couches blanches sont principalement composées de quartz et de feldspaths alors que les lits noirs sont composés de biotite plus ou moins hydratée. Enfin, la Diorite présente divers phénocristaux (feldspaths, chlorite) dispersés dans une matrice de quartz. Cette différence de texture s'explique par une cristallisation en deux temps : une cristallisation rapide avec une forte chute de la température donne lieu à de petits cristaux alors qu'une cristallisation lente, avec un refroidissement lent donne de grands cristaux.

4.1.3 Analyse micro fluorescence X

La composition chimique des granulats a été déterminée par micro fluorescence X. Cette technique permet d'identifier les éléments chimiques constituant les différentes roches. Le principe plus détaillé de l'analyse est décrit dans le Chapitre VI. Les diffractogrammes du Calcaire 1 et du Quartzite sont présentés en Figure II-3 en exemple.

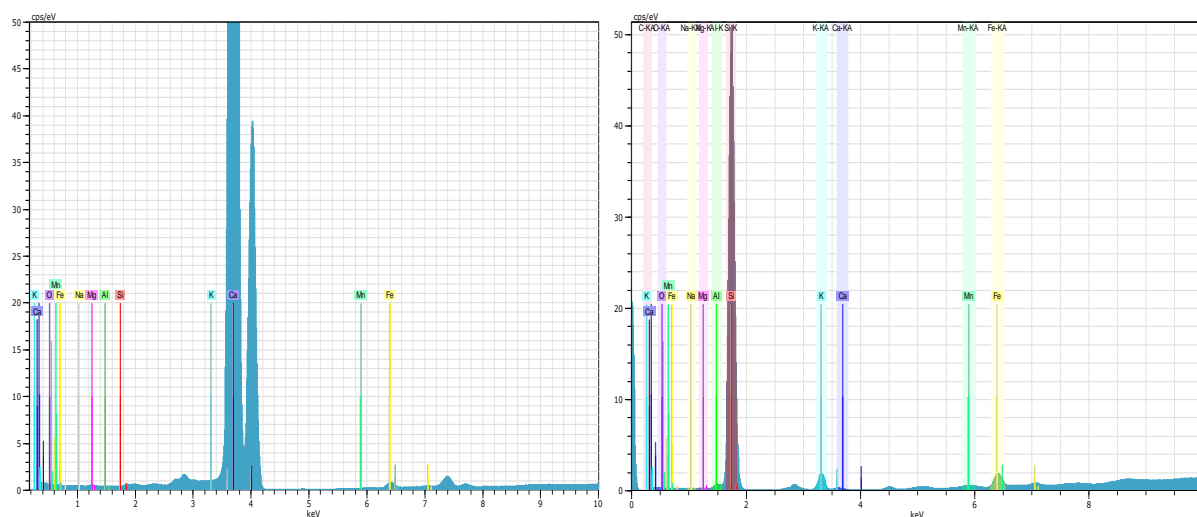


Figure II-3 : Diffractogrammes du Calcaire 1 (à gauche) et du Quartzite (à droite).

Sur le diffractogramme du Calcaire 1, le pic le plus important est centré autour de 3,65 keV ce qui est caractéristique du calcium Ca. L'aire sous le pic est proportionnelle à la quantité de noyaux présents à

la surface. D'autres éléments sont identifiés mais en quantité beaucoup plus faible. Sur le diffractogramme du Quartzite, le pic principal est centré autour de 1,7 keV, ce qui est caractéristique du silicium Si.

A partir des éléments chimiques trouvés dans les granulats, il est possible de déterminer le pourcentage massique en oxydes correspondant à chaque élément par recomposition stœchiométrique. Les résultats pour les différents granulats sont répertoriés dans le Tableau II-9. Seul le Calcaire 2 n'a pas été caractérisé.

Tableau II-9 : Concentration en oxydes de chaque granulat (en % massique).

GRANULATS	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaCO ₃
	%	%	%	%	%
BASALTE	5,07	16,78	51,03	2,74	12,64
CALCAIRE 1	1,73	0,17	0,03	0	97,75
CALCAIRE 2	-	-	-	-	-
CALCAIRE 3	0,57	0,59	3,00	0,07	95,35
DIORITE	0,19	11,65	63,35	10,95	3,21
GNEISS	0,00	12,50	75,40	8,89	0,83
QUARTZITE	0,00	0,97	98,08	0,87	0,00

A partir des résultats précédents et de la définition de l'acidité d'un granulat en fonction de la teneur en silice (Chapitre I, Paragraphe 2.1.2.2), le Quartzite et le Gneiss sont minéralogiquement considérés comme des granulats acides (teneur en silice supérieure à 65%), la Diorite est considérée comme un granulat acido-basique et les Calcaires et le Basalte sont considérés comme des granulats basiques [Dumont, 2004].

4.2 Caractérisation mécanique

Les principes des tests de résistance à l'usure (Micro Deval) et de résistance au choc (Los Angeles) sont décrits dans le Chapitre VI. Pour les deux essais, le résultat est le pourcentage de roche réduite à une taille inférieure à 1,6 mm, soit par des petites charges abrasives (Micro Deval) soit par des boulets d'acier (Los Angeles). Les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau II-10.

Les résultats de résistance au choc sont relativement proches pour tous les granulats. Le Quartzite, le Gneiss et la Diorite montrent les pourcentages de fractions fragmentées les plus faibles (inférieurs à 21%). Le pourcentage est supérieur à 24% pour les Calcaires et le Basalte. Ces résultats s'expliquent par la dureté des granulats qui est la résistance du matériau à s'opposer à la pénétration d'un poinçon. En général, la dureté des minéraux est déterminée par rayage sur l'échelle de Vickers. Plusieurs études ont montré que la dureté des matériaux à base de calcite est plus faible (environ 110 kg/mm²) que celle des matériaux à base de quartz (1280 kg/mm²) [Tourenq, 1966][Hamlat, 2013].

Tableau II-10 : Caractérisation mécanique des granulats.

GRANULATS	Micro Deval (%)	Los Angeles (%)
BASALTE	11,9	26
CALCAIRE 1	9,8	25
CALCAIRE 2	17,0	24
CALCAIRE 3	22,2	28
DIORITE	6,0	21
GNEISS	5,3	20
QUARTZITE	4,7	16

Les résultats de résistance à l'usure suivent la même tendance, avec des résultats significativement plus élevés pour le Calcaire 2 et le Calcaire 3 (supérieurs à 15%).

4.3 Caractérisation de surface

4.3.1 Energie de surface

Les essais sont réalisés sur des lames de roches polies, carottées dans des blocs de roche. Le protocole de préparation d'échantillons et de mesures est présenté dans le Chapitre VI. Le principe repose sur le dépôt de gouttes de liquide de référence sur des substrats polis. Seul le Calcaire 2 n'a pas été caractérisé. Les valeurs d'angles de contact liquide/substrat sont présentées dans l'Annexe II-2. Tous les angles sont inférieurs à 90°C, ce qui indique que les substrats minéraux sont hydrophiles.

Les énergies de surface des granulats ont été déterminées selon la méthode de calcul d'Owens-Wendt-Rabel-Kaeble (Chapitre VI). Les énergies de surface totales ainsi que leur composante polaire et dispersive sont représentées dans la Figure II-4. Le pourcentage de la partie polaire est également indiqué.

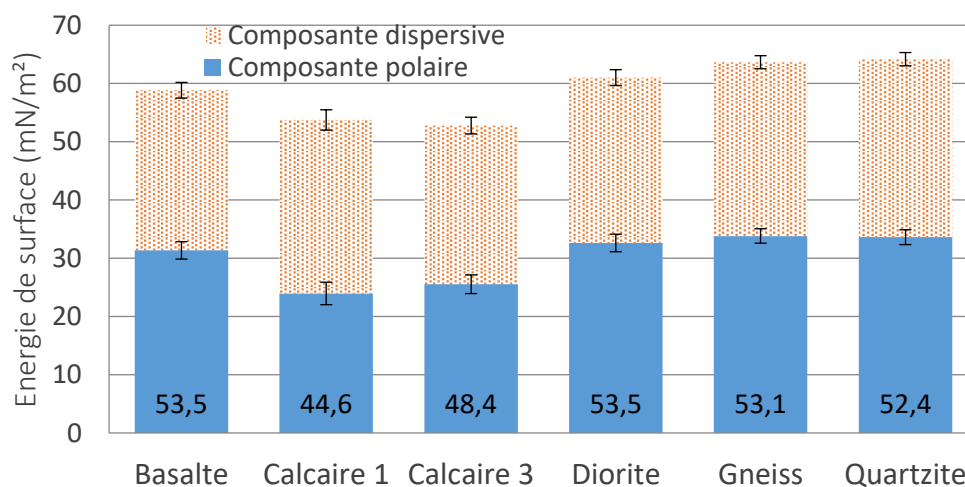


Figure II-4 : Energie de surface des granulats.

Les composantes polaires sont dominantes pour tous les granulats exceptés les deux Calcaires où les composantes dispersives sont plus élevées. Les granulats acides ou acido-basiques sont donc plus polaires que les granulats basiques. Ce résultat s’explique par la présence de liaisons Si-O fortement polarisables, où la différence d’électronégativité entre l’atome de silicium (1,9) et l’atome d’oxygène (3,4) sur l’échelle de Pauling est importante. Cette tendance avait déjà été soulignée dans de précédents travaux [Boulangé, 2011].

De même, les énergies de surface globales sont proches, exceptées celles des Calcaires qui sont légèrement plus faibles.

4.3.2 Evaluation de la texture

D’après la littérature, la texture de surface du granulat peut influencer la force d’adhésion et la résistance au démouillage [Chambard, 2004]. Pour différencier l’impact de la minéralogie et de la texture, trois Calcaires de carrière différente ont été utilisés. Des granulats 6/10 issus des carrières, concassés puis criblés sont analysés.

D’après les caractérisations précédentes, les compositions chimiques de surface des trois Calcaires sont proches. Une évaluation de la texture de la surface des trois Calcaires a été effectuée grâce à un appareil qui réalise des mesures 3D de la surface des échantillons permettant de calculer la rugosité. Le Tableau II-11 présente les différents paramètres obtenus. Le Quartzite a également été analysé pour comparaison.

Tableau II-11 : Résultats de mesures de texture par analyse 3D.

Nom de l’étudiable	Unité	C1	C2	C3	Q
Longueur des axes - Z	µm	745,6	949,6	2184,3	954,7
Min – Z	µm	-256,7	-43,7	-1213,4	-806,6
Max – Z	µm	488,6	905,9	970,9	148,1
Ra	µm	9,8	8,1	10,8	12,9
Sa	µm	112,0	147,3	439,6	180,2

Les profils ainsi que la recombinaison en 3D de la surface des granulats sont présentés dans l’Annexe II-3. La longueur selon l’axe Z représente la différence de hauteur entre le point le plus haut et le point le plus bas du profil analysé. Plus cette grandeur est élevée, plus la surface du granulat est texturée. D’après cette grandeur, le Calcaire 3 est significativement plus texturé que les autres granulats. A l’inverse, le Calcaire 1 semble légèrement plus lisse. Il est à noter que cette grandeur n’est déterminée que sur un profil du granulat.

Les coefficients Ra et Sa sont plus représentatifs de l’ensemble de la surface. En effet, la grandeur Ra est la rugosité moyenne arithmétique du profil et Sa la largeur de la gaussienne centrée autour de la valeur de Ra.

L'écart sur les valeurs de Ra est faible. La valeur de Sa est significativement plus élevée pour le Calcaire 3, ce qui confirme que le granulat est moins lisse.

4.4 Comportement des granulats en présence d'eau

Pour comprendre l'évolution de l'enrobé en présence d'eau, l'impact de l'eau sur les granulats seuls a d'abord été étudié. Les granulats ont été immergés pour plusieurs essais :

- Essai 1 : Des lames de granulat sont immergées dans l'eau distillée et à des temps donnés (30 min, 1h, 2h, 6h, 48h, 72h) un échantillon est sorti puis séché pour observer la surface de la lame au Microscope Electronique à Balayage. Le but est d'observer l'évolution de la structure et de la composition de surface avec le temps d'immersion.
- Essai 2 : Des granulats 6/10 sont immergés dans l'eau distillée sans agitation. Le pH et la conductivité de la solution sont mesurés en fonction du temps d'immersion.
- Essai 3 : Des granulats 6/10 sont immergés dans l'eau distillée puis agités pendant 24 heures à 10 tr/min. Après agitation, différents prélèvements sont faits pour mesurer le pH, la conductivité, les résidus secs et caractériser les ions libérés dans la solution.
- Essai 4 : Des essais d'usure sont réalisés à sec. Les résultats sont comparés avec les essais Micro Deval dans l'eau pour évaluer l'évolution de la résistance à l'usure en présence d'eau.

Le Tableau II-12 présente les granulats testés pour les différents essais.

Tableau II-12 : Granulats testés pour évaluer les performances à l'eau.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
Granulats testés			Quartzite	Quartzite
			Gneiss	Gneiss
	Quartzite	Quartzite	Calcaire 1	Calcaire 1
	Calcaire 3	Calcaire 1	Calcaire 2	Calcaire 2
	Basalte	Basalte	Calcaire 3	Calcaire 3
			Basalte	Basalte
		Diorite	Diorite	

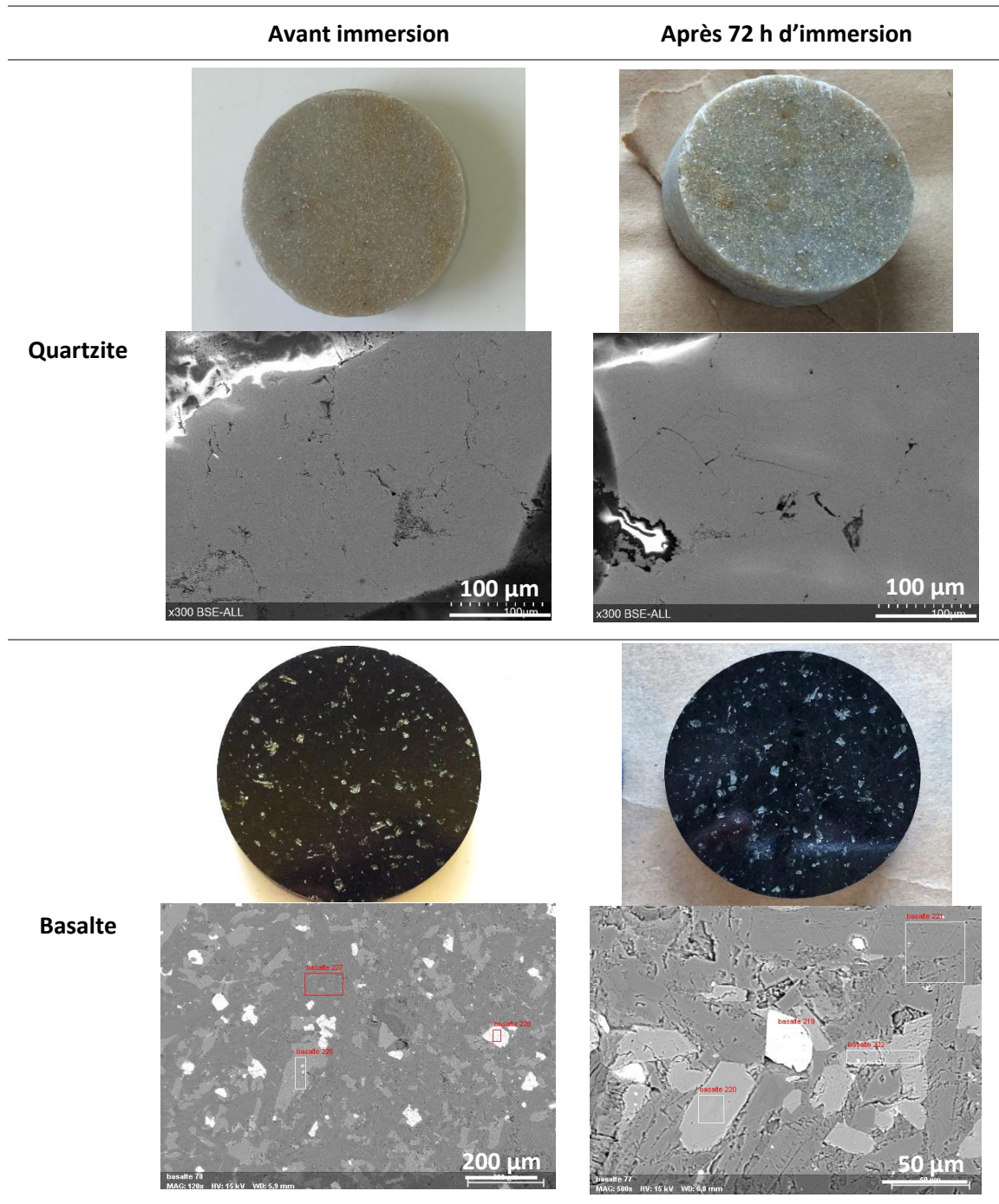
4.4.1 Essai 1 : Observation de la surface et de la composition des granulats après immersion

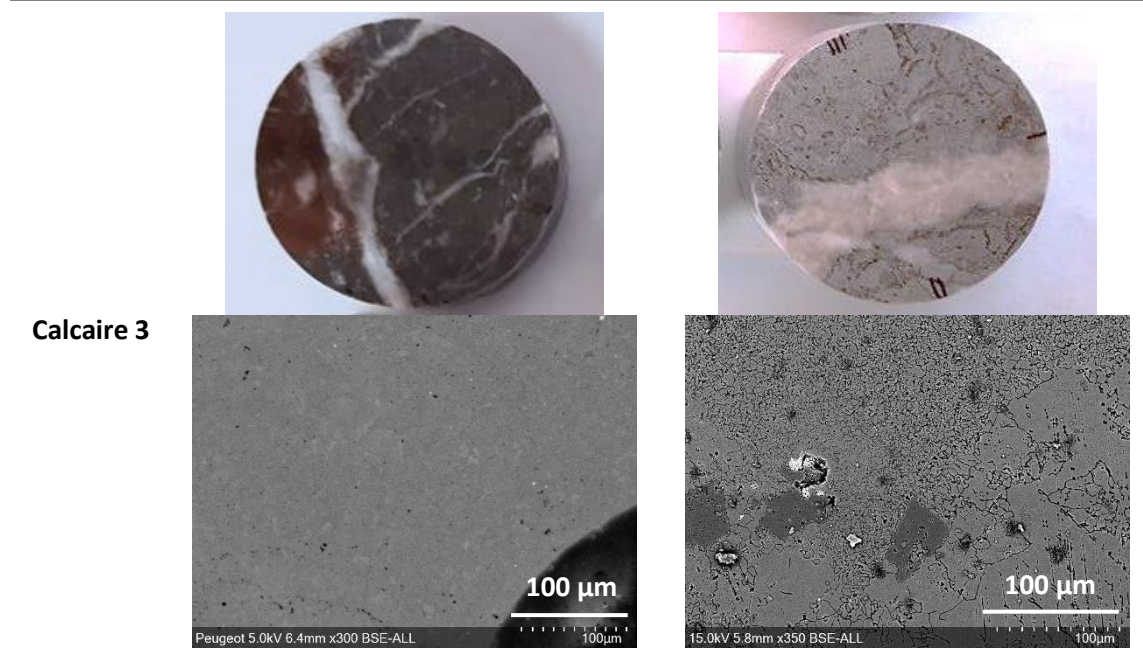
Les granulats sont d'abord observés macroscopiquement. Les photographies des échantillons avant immersion et après 72 heures d'immersion sont présentées dans le Tableau II-13. La surface des granulats est également observée au MEB avant et après immersion. Les clichés d'observation pour les échantillons avant immersion et après 72 heures d'immersion sont également présentés dans le Tableau II-13.

Dans le cas du Quartzite et du Basalte, l'aspect des échantillons n'a pas changé, même après 72 heures. Dans le cas du Calcaire 3, le granulat initialement poli et très brillant se ternit et s'éclaircit.

Aucune modification de la surface n'a été observée pour le Quartzite, ni macroscopiquement, ni au MEB.

Tableau II-13 : Aspect de la surface des granulats avant et après 72 heures d'immersion.





Dans le cas du Basalte, bien que l'aspect macroscopique des échantillons n'ait pas évolué, l'observation au MEB de la surface après immersion montre des signes d'altération : des craquelures et des cavités apparaissent à la jonction de certains minéraux. Il semble que ces observations soient le signe d'une dissolution partielle de certains minéraux. Une analyse élémentaire ponctuelle a été réalisée sur les minéraux montrant des signes d'altération. D'après la recombinaison minérale effectuée par le logiciel d'analyses, les feldspaths semblent être plus sensibles à l'eau, bien que les signes d'altération soient peu présents.

Enfin, la surface du Calcaire 3 montre une très forte altération après 72 heures d'immersion. De nombreuses micro-fissures sont présentes en surface signe d'une forte dissolution de la surface. L'analyse élémentaire montre que la calcite CaCO_3 est fortement altérée alors que les cristaux de dolomite (qui ont une forme de losange caractéristique et qui sont plus sombres) ne sont pas altérés.

4.4.2 Essai 2 : Evolution du pH et de la conductivité en immersion sans agitation

Le pH et la conductivité de l'eau distillée en contact avec les granulats ont été mesurés en fonction du temps d'immersion dans l'eau pour le Quartzite, le Basalte et le Calcaire 1. La Figure II-5 montre l'évolution des valeurs avec le temps d'immersion.

Au début de l'essai, le pH de l'eau est à 6,2 quel que soit le granulat, ce qui correspond au pH de l'eau distillée. Après quelques minutes, une augmentation de pH des solutions contenant le Basalte et le Calcaire 1 est déjà observable tandis que le pH de celle contenant le Quartzite reste constant. En parallèle, la conductivité augmente faiblement dans le cas du Quartzite et plus fortement pour le Basalte et le Calcaire 1. L'augmentation de la conductivité s'explique par le relargage d'ions et l'augmentation de la concentration en ions dans la solution. Après 200 heures d'immersion, le pH se

stabilise à une valeur d'équilibre alors que la conductivité continue à augmenter car la dissolution des ions n'est pas terminée.

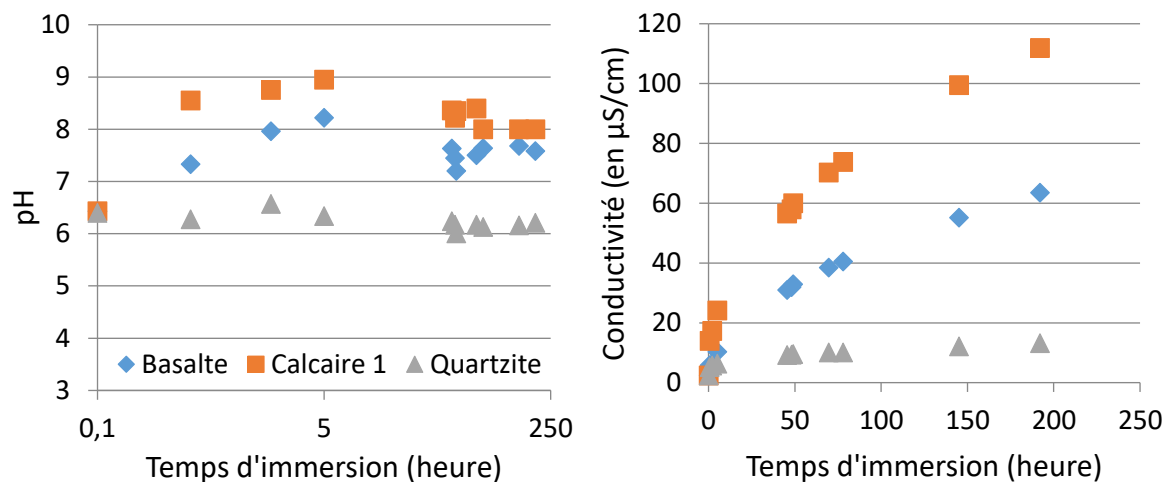


Figure II-5 : Suivi du pH et de la conductivité des solutions.

4.4.3 Essai 3 : Analyse du lixiviat après immersion avec agitation

Le relargage des ions en solution a été étudié par spectroscopie d'émission optique couplée par induction de plasma ou ICP-OES.

La technique d'ICP-OES a été utilisée pour obtenir les concentrations en éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Si) et en éléments traces (Ba, Mn, Mo, Sr), exprimées en mg/L de lixiviat. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-14.

Tableau II-14 : Concentration en éléments majeurs et traces de lixiviat.

Granulats	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Sr	Ti	Si	Total
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Basalte	0,6	tr	5,3	0,230	1,0	1,71	0,005	tr	1,7	0,0524	0,013	3,20	13,8
Calcaire 1	tr	tr	4,8	tr	0,1	5,04	tr	tr	0,3	0,0190	tr	0,15	10,4
Calcaire 2	tr	tr	7,0	0,006	tr	0,26	tr	tr	tr	0,0153	tr	0,11	7,4
Calcaire 3	tr	0,013	15,2	tr	0,4	1,23	tr	0,004	1,1	0,2035	tr	0,19	18,3
Diorite	0,7	tr	3,1	0,129	1,1	0,60	0,002	tr	1,0	0,0125	0,009	1,72	8,5
Gneiss	0,7	tr	5,9	0,048	1,6	0,74	0,004	0,020	1,2	0,0081	0,004	2,44	12,7
Quartzite	tr	0,023	0,3	0,042	0,3	0,03	0,003	tr	tr	0,0013	0,003	1,47	2,1

* tr = traces

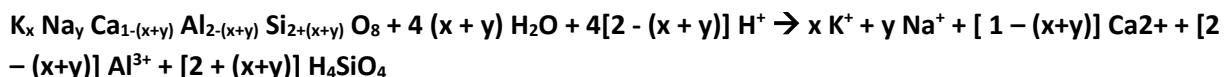
De manière générale, le calcium est fortement soluble en solution. La concentration est d'autant plus élevée dans le cas du Calcaire 3. Il est issu de la calcite CaCO_3 qui compose majoritairement ces roches. D'après la littérature, CaCO_3 n'est pas assez soluble dans l'eau pour expliquer le relargage des ions [Aylward, 1966]. En réalité, il semble que le CO_2 présent dans l'air ambiant soit dissout dans l'eau, ce

qui forme de l'acide carbonique H_2CO_3 . Or, l'acide carbonique réagit avec la calcite pour donner du bicarbonate de calcium, qui est très soluble dans l'eau [Dehouck, 2012].

L'équation de dissolution s'écrit :



Dans le cas du Basalte, du Gneiss et de la Diorite, le calcium peut être issu des feldspaths d'équation globale : $K_x Na_y Ca_{1-(x+y)} Al_{2-(x+y)} Si_{2+(x+y)} O_8$. L'équation générale de dissolution s'écrit :



Équation II-3

Cette équation est en accord avec le fait que des ions potassium et aluminium ont été identifiés dans l'eau pour le Basalte, la Diorite et le Gneiss. Cela confirme également les résultats d'observation des lames minces. La faible teneur en sodium dans le lixiviat semble indiquer que les feldspaths observés sont majoritairement calciques et potassiques et non sodiques.

A l'inverse du calcium, la concentration en silicium dans le lixiviat des Calcaires en solution est quasi nulle. Bien que le Quartzite soit essentiellement composé de silice SiO_2 , la concentration en silicium dans le lixiviat est plus faible que dans le cas du Gneiss ou du Basalte. Cela est dû au fait que la structure cristalline de SiO_2 est très stable et ainsi, les espèces sont peu solubles. Les plagioclases contiennent également des atomes de silicium qui sont moins stables donc plus solubles.

Une partie du lixiviat a également été prélevée et les valeurs de pH et conductivité sont présentées dans le Tableau II-15.

Tableau II-15 : Caractérisation du lixiviat.

GRANULATS	pH	Conductivité	Résidus secs
		$\mu S/cm$	mg/L
Basalte	$9,0 \pm 0,1$	$48,6 \pm 0,8$	30 ± 1
Calcaire 1	$9,5 \pm 0,1$	$69,2 \pm 3,4$	31 ± 8
Calcaire 2	$9,2 \pm 0,1$	$33,8 \pm 1,8$	7 ± 2
Calcaire 3	$8,8 \pm 0,3$	$103,8 \pm 7,5$	59 ± 7
Diorite	$8,4 \pm 0,6$	$28,1 \pm 11,7$	27 ± 10
Gneiss	$9,0 \pm 0,1$	$46,8 \pm 2,9$	25 ± 4
Quartzite	$4,6 \pm 0,1$	$6,4 \pm 1,0$	11 ± 4

L'eau ajoutée aux granulats pour l'essai de lixiviation est de l'eau pure ayant un pH d'environ 5,1. Le pH est légèrement plus faible que pour l'essai précédent car l'eau n'est pas issue du même réseau de

purification. En général, le pH après agitation est autour de 9, excepté dans le cas du Quartzite. Ces résultats sont en accord avec le fait que le relargage des ions est moins important pour le Quartzite. Les tendances sont également comparables aux valeurs de pH obtenues dans l'Essai 2 (Figure II-5). Dans le cas des Calcaires, l'augmentation du pH s'explique pas le relargage des ions HCO_3^- en solution (Equation II-2).

La conductivité des solutions suit la même tendance, avec un relargage plus important dans le cas des Calcaires 1 et 3. Comme pour le pH, les tendances sont les mêmes que pour l'Essai 2.

Une partie du lixiviat a été filtrée à 45 μm puis le filtre est séché à 100°C. Le résidu sec récupéré sur le filtre est pesé. Le résidu sec issu de l'essai de lixiviation varie de 7 à 59 mg/L. Le Calcaire 3 semble s'user de manière très importante alors que le Quartzite présente une valeur très faible. Le Calcaire 2 présente la valeur la plus faible.

4.4.4 Essai 4 : Evolution de l'usure des matériaux par l'eau

L'essai Micro Deval est également effectué dans l'air et est comparé avec celui réalisé dans l'eau. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-16.

Tableau II-16 : Evaluation de la résistance à l'usure à sec et en présence d'eau par l'essai Micro Deval.

GRANULATS	MD à sec (MDS)	MD dans l'eau (MDE)
	%	%
Basalte	2,8	11,9
Calcaire 1	4,6	9,8
Calcaire 2	6,4	17,0
Calcaire 3	5,0	22,2
Diorite	2,1	6,0
Gneiss	2,1	5,3
Quartzite	3,1	4,7

Pour les essais d'usure, une première observation macroscopique des échantillons après les essais Micro Deval à sec et dans l'eau est faite. Les photographies de l'ensemble des échantillons sont présentées dans l'Annexe II-4. En général, au toucher, les roches sont moins rugueuses après l'usure dans l'eau qu'après l'usure à sec.

La comparaison de l'aspect des échantillons après les essais avec les granulats avant les essais permet de voir que les échantillons sont usés quels que soient les conditions (dans l'eau ou sec) et le granulats. Le Quartzite est la roche qui semble être la moins impactée par la charge abrasive dans l'air ou dans l'eau car les granulats sont moins arrondis. Les observations pour le Gneiss sont semblables.

Au contraire, le Calcaire 2 semble beaucoup plus affecté par les essais et tout particulièrement dans l'eau. En effet, lorsque l'essai est réalisé dans les conditions humides, les granulats après l'essai présentent des bords arrondis et leur couleur est plus claire. Cette observation n'est pas en accord avec les résultats issus de l'Essai 3 où les résidus secs étaient plus faibles pour le Calcaire 2.

Concernant le Basalte, les Calcaires 1 et 3 et la Diorite, ceux-ci présentent des caractéristiques intermédiaires. A sec, les faces des granulats sont lisses mais les arêtes sont peu arrondies. Dans l'eau les arêtes sont cette fois nettement arrondies.

Quel que soit le granulat, le coefficient MDE est supérieur au MDS. Cela signifie que la résistance à l'usure dans l'eau est plus faible que dans l'air.

L'évolution des coefficients Micro Deval confirme les premières observations visuelles. Le Calcaire 2 apparaît comme la roche ayant le plus grand coefficient MDS (6,4 %), tandis que la Diorite et le Gneiss sont plus résistants (2,1 %). L'écart entre les extrema est d'autant plus important en condition humide avec 22,2 % pour le Calcaire 2 et 4,7 % pour le Quartzite.

L'écart entre MDE et MDS est très faible dans le cas du Quartzite, ce qui signifie que l'eau influence très peu la résistance à l'usure de ce granulat. En revanche, la différence est très élevée dans le cas des Calcaire 2 et 3 et du Basalte. L'eau est donc un facteur qui diminue fortement la résistance à l'usure pour ces granulats.

5. Tenue à l'eau des mélanges

Les granulats utilisés pour l'étude de la tenue à l'eau des mélanges sont le Quartzite et le Calcaire 1. Ils sont issus des mêmes carrières que les granulats décrits précédemment. Ils ont été choisis compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques très différentes, notamment leur teneur en silice qui influe sur la polarité.

5.1 Composition des formules pour les mélanges compactés

Les granulats sélectionnés sont disponibles sous trois coupes granulométriques, différentes selon les carrières. Une analyse granulométrique a été effectuée sur chaque classe granulaire selon la norme NF EN 933-1 pour obtenir la distribution granulométrique. Cet essai permet en effet de fractionner la matière minérale grâce à une colonne de tamis classés du plus fin (au plus bas, 63 μm) au plus grossier (le plus haut). La quantité de particules fines (inférieure à 63 μm) est également déterminée.

Les masses volumiques de chaque fraction sont également déterminées à partir de la norme NF EN 1097-6. L'ensemble des résultats est présenté dans l'Annexe II-5.

A partir des analyses, une courbe granulométrique est recomposée pour chaque minéralogie de granulat. Ces courbes sont présentées dans la Tableau II-17.

Tableau II-17 : Recomposition granulométrique des formules d'enrobés bitumineux.

	Quartzite	Calcaire 1
MVRg en kg/dm³	2,634	2,739
Tamis en mm	%	%
0,063	6,7	6,9
0,125	9,2	8,3
0,25	11,7	10,1
0,5	15,0	13,1
1	20,1	18,9
2	30,3	29,8
3,15	41,4	41,2
4	47,7	47,4
5	55,3	53,7
6,3	63,3	63,3
8	80,1	80,5
10	95,6	94,9
12,5	100	100

Le pourcentage d'élément passants reste inchangée quelle que soit la formule étudiée. Pour évaluer seulement l'influence de la minéralogie, la teneur en bitume est fixée.

5.2 Tenue à l'eau des essais normalisés actuels

Pour évaluer l'impact de la minéralogie sur la tenue à l'eau du mélange, les deux essais classiquement utilisés en laboratoire en France sont effectués : l'immersion statique à haute température selon le projet de norme Pr XP T66-043-2 et l'essai Duriez EN 12 697 – 12 (B).

Pour le premier essai, 100 g de granulats 6/10 sont mélangés avec 5 g de bitume à 150°C puis le mélange est immergé à 60°C pendant 24 heures. La surface résiduelle recouverte est ensuite évaluée visuellement à partir du guide de lecture présenté dans la norme.

Pour l'essai Duriez, les différentes fractions granulaires (Tableau II-17) et le bitume dur B – D sont également mélangés à 150°C puis compactés. Deux lots d'éprouvettes homogènes sont créés, un lot est conservé à l'air à 18°C avec 50% d'humidité relative et l'autre est immergé dans l'eau à 18°C après avoir été saturé sous vide (Chapitre VI). Après 7 jours, les éprouvettes sont écrasées en compression axiale à 18°C. La moyenne des résistances à la rupture est calculée pour chaque lot puis le rapport humide/sec est calculé. La norme indique qu'un rapport de performances supérieur à 70% est significatif d'un matériau non susceptible à l'eau.

L'ensemble des résultats issus des normes est présenté dans le Tableau II-18.

Tableau II-18 : Résultats des essais de la sensibilité à l'eau selon les normes Pr XP T66-043 – 2 et Duriez.

Essais	Paramètre de l'essai			Résultats	
	Classe granulaire (mm)	Teneur en bitume 35/50 (ppc)	Mélange à base de Quartzite (%)	Mélange à base de Calcaire 1 (%)	Classement
Pr XP T66-043-2	6/10	5,00	< 50	50	Mélange Q < Mélange C1
Duriez	0/10	5,49	101,7	86,4	Mélange C1 < Mélange Q

Pour la formule à base de Quartzite, la teneur en vide moyenne sur 12 échantillons est de 12,4 % alors qu'elle est de 10,6 % sur 12 échantillons de la formule à base de Calcaire 1. Les valeurs absolues des résistances des lots secs et conditionnées seront décrites dans un prochain Chapitre.

Pour l'essai d'immersion statique, le mélange avec le Calcaire 1 présente un pourcentage de surface résiduelle recouverte plus élevé que pour le mélange avec le Quartzite. Cela signifie que le mélange à base de Calcaire 1 est moins susceptible à l'eau. Pour l'essai Duriez, bien que la performance des deux formules soit supérieure à 70 %, celle du mélange à base de Calcaire 1 est plus faible. Cela indique que les dégradations sont plus importantes au sein des éprouvettes conditionnées dans l'eau. Ce résultat n'est pas en accord avec les résultats de l'essai précédent et avec la littérature.

De plus, bien qu'elle soit significative, la différence de performances entre les deux formules est faible aux vues des caractéristiques physico-chimiques (nature minéralogique et résistances à l'usure et au choc) très différentes des granulats utilisés. Cela indique que les essais sont peu discriminants pour évaluer des différences entre les formules.

6. Bilan sur la caractérisation des matériaux

Les différentes caractéristiques physico-chimiques des bitumes puis des granulats ont été mesurées.

Deux bitumes de grade différent semblent se différencier par leur teneur en saturés et le rapport S/A, caractéristique de la polarité du bitume. Le bitume 35/50 (B – D) a subi des protocoles de vieillissement, ce qui induit une évolution de la composition chimique et du comportement rhéologique du bitume. La teneur en asphaltènes et les indices sulfoxydes et carbonyles obtenus en infrarouge sont des indicateurs du niveau de vieillissement du liant qui s'accompagne d'une augmentation de la polarité du bitume.

Sept granulats issus de carrières différentes sont utilisés dans cette étude. Ceux-ci sont représentatifs de la diversité minéralogique en Europe de l'Ouest. Les différences de composition minéralogique induisent des propriétés de surface et de résistance mécanique différentes. Plus la teneur en silice est importante, plus la polarité de surface est élevée. De la même manière, la résistance à l'usure et au choc est d'autant plus grande que la teneur en silice est importante.

Au contact de l'eau, les granulats Calcaires s'hydrolysent de manière importante. Cela se traduit par un fort relargage d'ions en solution et a pour conséquence d'accélérer l'usure du matériau et de dégrader la surface du granulat. Les granulats siliceux semblent moins impactés par l'eau.

Deux granulats, le Quartzite et le Calcaire 1 ayant des propriétés bien distinctes ont été sélectionnés pour formuler des mélanges avec le bitume 35/50. L'effet de l'eau sur ces mélanges a été évalué en employant deux essais conventionnels :

- L'essai sur mélange foisonné Pr XP T66-043-2 : le mélange à base de Calcaire 1 montre un pourcentage de surface enrobée après immersion plus élevé que celui à base de Quartzite.
- L'essai sur mélange compacté Duriez EN 12 697 – 12 (B) : le mélange à base de Calcaire 1 montre cette fois une performance plus faible que celui à base de Quartzite, signe que les dégradations au sein des éprouvettes immergées sont plus importantes.

Les granulats utilisés présentent des propriétés physico-chimiques très différentes. Cependant les résultats obtenus pour les deux essais sont proches.

Les résultats posent plusieurs questions :

- Les essais utilisés sont – ils suffisamment discriminants pour différencier un grand nombre de formules ?
- Pourquoi le classement des performances n'est pas identique pour les deux essais ?

CHAPITRE III
ETUDE DU DEMOUILLAGE
D'UNE GOUTTE DE BITUME
SUR GRANULATS POLIS

1 . Introduction

Kiggundu et Robert définissent la dégradation des matériaux routiers en présence d’eau comme étant la perte des liaisons adhésives entre le bitume et la surface du granulat et/ou la perte de résistance cohésive du bitume [Kiggundu, 1988]. Cette perte d’adhésion est un phénomène complexe qui est influencé par des paramètres chimiques, physiques et mécaniques. De nombreuses recherches portent sur ce domaine et peuvent être divisées en trois axes : l’identification des mécanismes de dégradation, le développement et l’amélioration des méthodes d’essais permettant de contrôler et/ou prévoir la sensibilité à l’eau des matériaux et le développement de méthodes numériques permettant de prédire l’évolution du mélange en présence d’eau à partir des caractéristiques physico-chimiques de la formule.

Selon D.N. Little, le démouillage est l’un des mécanismes principaux de dégradation des matériaux routiers en présence d’eau [Little, 2003]. Phénomène inverse du mouillage, il est défini comme le retrait du film de bitume à la surface du granulat suite à la rupture par l’eau des liaisons adhésives entre les deux matériaux. Ce mécanisme est celui observé lors d’essais normalisés conventionnels sur des matériaux foisonnés comme le Boiling Test (ASTM D 3625) ou lors de l’essai d’immersion statique selon la norme Pr XP T66-043-2. Ces essais sont classiquement utilisés en laboratoire pour formuler des matériaux.

Pour cette étude, la démarche utilisée consiste à mettre en place un modèle physique constitué d’un système bitume/granulat/eau à géométrie maîtrisée pour identifier et quantifier le démouillage. L’interface est simplifiée en polissant le granulat, cela permet de minimiser l’impact de la morphologie de surface et maximiser l’influence des interactions chimiques entre le bitume et le substrat.

Dans une première partie, la méthodologie expérimentale permettant l’étude du démouillage d’une goutte de bitume sur un substrat poli est présentée.

Dans la deuxième partie, l’influence de la température du granulat lors de la phase de mouillage et des conditions thermiques lors de l’immersion dans l’eau sur le phénomène de démouillage est étudiée.

Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, cette méthodologie est appliquée pour quantifier l’influence de la nature des constituants sur la cinétique du démouillage.

2. Description du dispositif expérimental d’étude du démouillage d’une goutte de bitume sur un substrat

Ce paragraphe décrit étape par étape la mise en place d’une nouvelle méthode d’évaluation du démouillage sur un système modèle, développée lors de cette étude. Elle est basée sur l’évolution de la surface de contact entre une goutte de bitume et un substrat minéral poli et plan, en présence d’eau (Figure III-1).

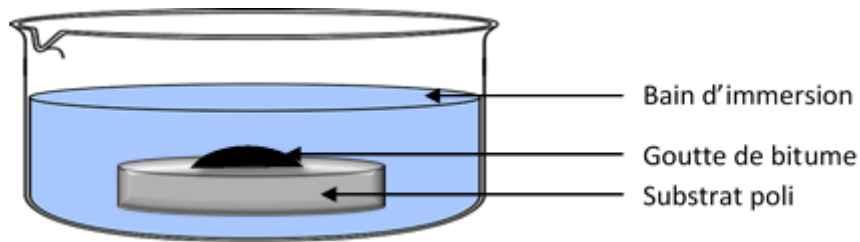


Figure III-1 : Schéma de principe de la méthode d’étude du démoillage.

La goutte initialement étalée a atteint dans l’air un équilibre (point triple immobile) défini à partir d’un bilan des forces du système. Lorsque l’échantillon est immergé dans l’eau, le système évolue spontanément vers un nouvel état d’équilibre car les forces appliquées au système ne sont plus les mêmes. Ce changement dans les forces mises en jeu au point triple est le moteur du phénomène de démoillage.

Le Tableau III-1 présente les différentes forces mises en jeu. Celles-ci peuvent être surfaciques ou volumiques.

Tableau III-1 : Bilan des forces au point triple.

	Interface dans l’air	Interface dans l’eau
Forces surfaciques	Les forces liées à la tension de surface du bitume/air Les forces d’adhésion à l’interface bitume/granulat L’énergie de surface du granulat	Les forces liées à la tension interfaciale bitume/eau Les forces d’adhésion à l’interface bitume/granulat L’énergie interfaciale granulat/eau
Forces volumiques	Les forces visqueuses Les forces de gravité	Les forces visqueuses Les forces de gravité La poussée d’Archimède

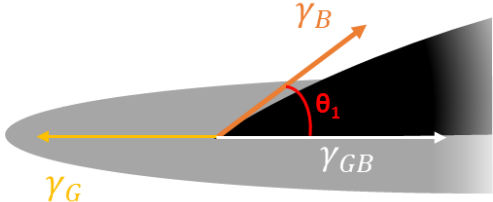
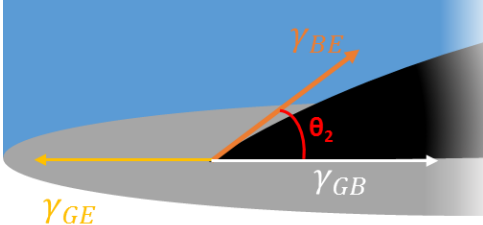
Dans le cas du démoillage, le changement d’équilibre qui fait suite à la présence d’eau dans le système est lié au fait que la tension du bitume/air évolue en tension interfaciale bitume/eau et l’énergie de surface du substrat en énergie interfaciale substrat/eau. Le coefficient d’étalement peut être utilisé dans le système bitume/granulat/eau pour prévoir le déplacement ou non de la ligne de contact au point triple (Chapitre I, Paragraphe 3.2.4.4) :

- Si $\gamma_{GE} > (\gamma_{BE} + \gamma_{GB})$, l’interface eau/granulat n’est pas favorable : la ligne de contact ne bouge pas.
- Si $\gamma_{GE} < (\gamma_{BE} + \gamma_{GB})$, l’interface eau/granulat est plus favorable que l’interface bitume/granulat, bien que le bitume soit le premier étalé à la surface du granulat. La ligne de contact recule sous l’action de l’eau, c’est le démoillage.

Avec γ_{GE}, γ_{BE} et γ_{GB} respectivement les tensions interfaciales granulat/eau, bitume/eau et granulat/bitume.

Le Tableau III-2 présente les informations nécessaires pour comprendre comment va évoluer le système.

Tableau III-2 : Estimation de l’angle de contact à partir de l’équation d’Young en fonction du système.

	Dans l’air	Dans l’eau
Bilan des forces au point triple		
Expression de l’angle de contact	$\cos \vartheta_1 = \frac{\gamma_G - \gamma_{GB}}{\gamma_B}$	$\cos \vartheta_2 = \frac{\gamma_{GE} - \gamma_{GB}}{\gamma_{BE}}$
Ordre de grandeur issu de la littérature	$\gamma_G \sim 50 - 250 \text{ mJ/m}^2$ * (entre 20 et 25°C) $\gamma_B \sim 30 - 40 \text{ mN/m}$ * (entre 20 et 25°C) $\gamma_G > \gamma_{BG}$	$\gamma_E = 72,8 \text{ mN/m}$ (entre 20 et 25°C) $\gamma_{BE} \sim 50 - 60 \text{ mN/m}$ (entre 20 et 25°C) $\gamma_{GE} < \gamma_{BG}$ $\gamma_{BE} < \gamma_E$
Ordre de grandeur de l’angle de contact	$\cos \theta > 0$ et tend vers 1 θ faible	$\cos \theta < 0$ $\theta > 90^\circ$

* [Lesueur, 2001][Grenfell, 2014][Jolicoeur, 2006][Boulangé, 2013].

D’après les expressions des angles de contact et les ordres de grandeurs connus pour la tension de surface du bitume et les énergies de surface des substrats minéraux, il semble qu’en présence d’eau, l’angle de contact au point triple soit plus élevé que dans l’air. Lorsque l’échantillon est immergé dans l’eau, la goutte de bitume se contracte pour atteindre un nouvel équilibre. Nous définissons alors ce phénomène comme étant le démouillage spontanée, c’est-à-dire induit par le changement d’équilibre thermodynamique. De précédents travaux se sont basés sur l’évolution de l’angle de contact d’une goutte de bitume sur des substrats modèles en présence d’eau pour étudier le démouillage [Wistuba, 2012][Delfosse, 2012][Basu, 2000]. Ici, le substrat étant plus hétérogène, c’est la surface qui est mesurée plutôt que l’angle de contact.

2.1 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est réalisée en 8 jours. Ce temps est nécessaire afin de veiller à la reproductibilité des systèmes bitume/granat. Chaque étape de préparation est présentée sur la Figure III-2 et détaillée dans les paragraphes suivants.

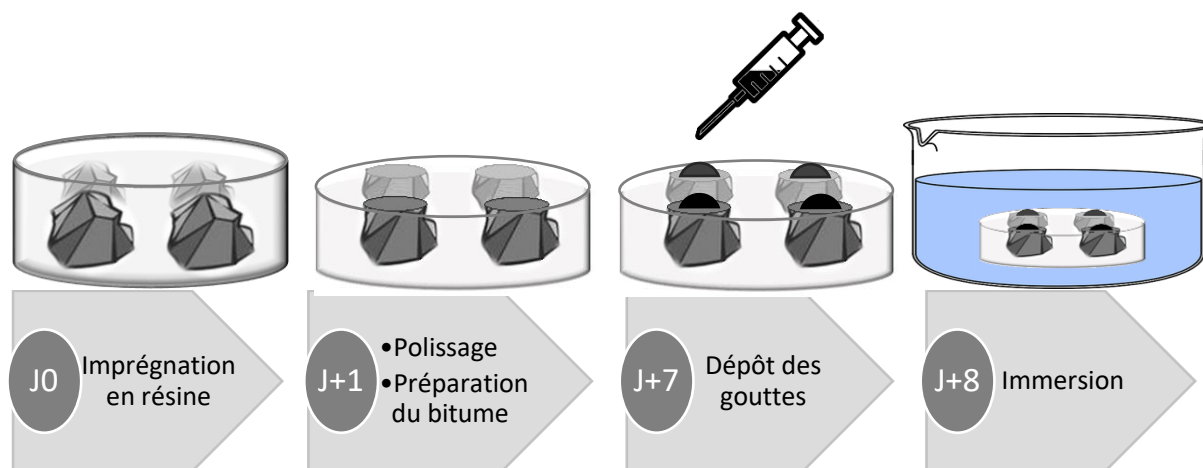


Figure III-2 : Description de la méthode expérimentale du premier jour (J0) au 9ème jour (J+8).

2.1.1 Imprégnation et polissage

Les substrats granulaires sont préparés de manière rigoureusement identique pour s’affranchir de l’influence de la macro structure du granulat sur le résultat final. Une attention particulière est portée aux conditions de conservation pour que la surface des échantillons après polissage ne soit pas polluée. Ainsi, aucune pollution n’influence l’étalement du bitume lors du dépôt.

La première étape consiste à immerger quatre granulats 10/14 préalablement lavés et séchés dans une résine époxy. Après durcissement de la résine (12 heures minimum), l’échantillon est poli selon le protocole présenté dans le Tableau III-3 qui requiert deux étapes successives : le prépolissage et le polissage. Ce processus de polissage laisse apparaître quatre surfaces planes minérales d’environ 1,5 cm².

Tableau III-3 : Protocole pour le polissage des granulats imprégnés dans la résine.

	Drap utilisé	Lubrifiant	Durée de polissage (min)	Vitesse de rotation (rpm)
Prépolissage	MD Piano 220	Eau	8	250
	MD Piano 1200	Eau	8	200
	MD Piano 4000	Eau	8	200
Polissage	MD Dac	Suspension diamantée 6 µm	6	150
	MD Dac	Suspension diamantée 3 µm	6	150
	MA Nat	Suspension diamantée ¼ µm	2	100

La diminution de la vitesse de rotation permet de limiter l’arrachement de minéraux à la surface du granulat. A la fin de chaque étape, les échantillons sont nettoyés à l’eau puis séchés au sèche-cheveux à froid. L’état de surface des granulats est contrôlé par microscopie à lumière réfléchie afin de s’assurer que l’état de surface soit uniforme et que l’étape suivante de polissage puisse commencer. Les

échantillons sont ensuite conservés à température ambiante dans un dessiccateur, afin d’éviter de rayer ou de contaminer la surface.

Des mesures de texture de surface ont également été effectuées afin de mesurer l’évolution du profil de la surface avant et après le protocole de polissage décrit précédemment. La Figure III-3 présente le profil de la surface après sciage et après polissage pour le Calcaire 1 qui est un granulat tendre et pour le Quartzite qui est un granulat plus dur. Le profil est réalisé sur 4 mm avec un point relevé tous les 0,88 μm .

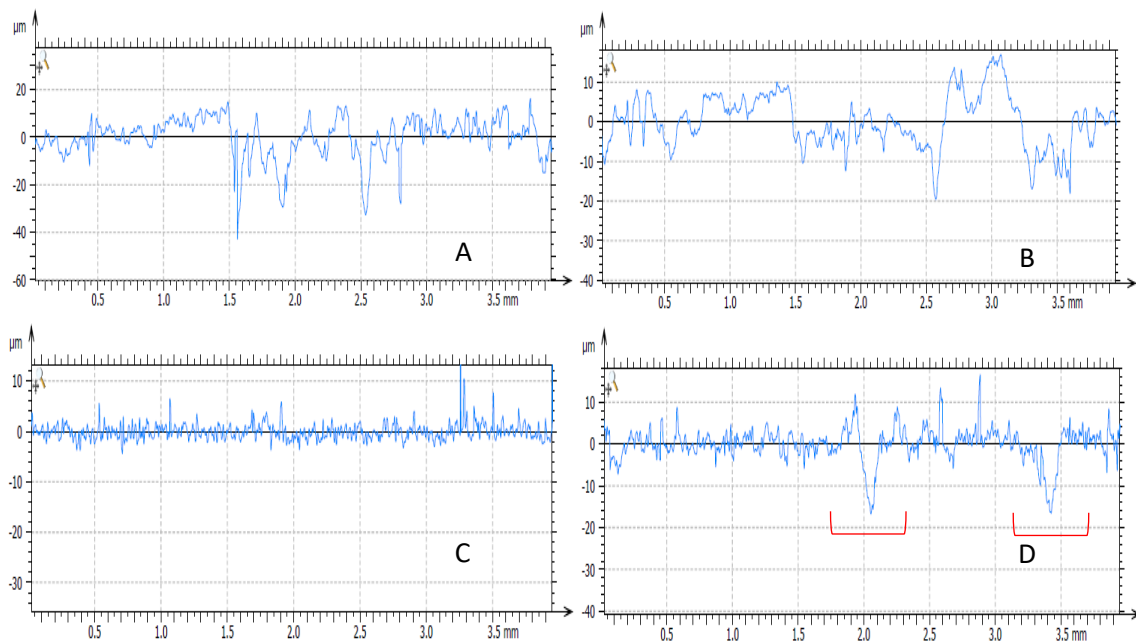


Figure III-3 : Profil des surfaces de granulats, A : Calcaire 1 après sciage, B : Quartzite après sciage, C : Calcaire 1 après le protocole de polissage, D : Quartzite après le protocole de polissage.

Le polissage permet de réduire très largement les irrégularités de surface. Les différences de niveau entre les arêtes et les creux sont d’environ 60 μm pour le Calcaire 1 et 40 μm pour le Quartzite. Après le polissage, les différences sont d’environ 10 μm pour le Calcaire 1 et 15 μm pour le Quartzite. La Figure III-3 D montre deux creux autour de 2 et 3,5 mm plus importants que les autres (15 μm de profondeur). Ces irrégularités correspondent aux joints de grains qui sont observés au microscope à balayage électronique (Figure III-4). Ces mesures permettent de confirmer que quel que soit le granulat, hormis la porosité intrinsèque, la texture et les irrégularités sont équivalentes et l’impact sur le démouillage est négligeable.

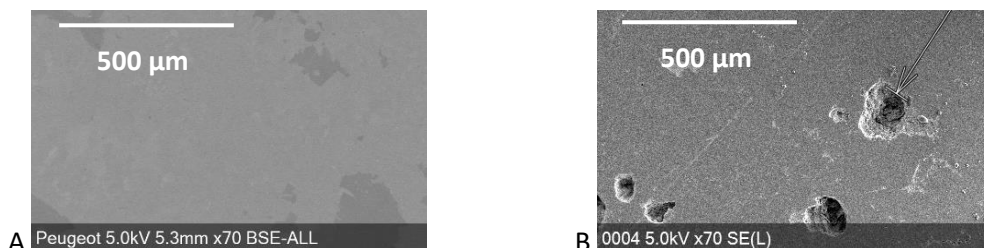


Figure III-4 : Image au microscope à balayage électronique de la surface du granulat poli A : Calcaire 1, B : Quartzite.

2.1.2 Dépôt des gouttes

A la suite de l'étape de polissage, le bitume est préparé et conditionné sous forme d'échantillons cylindriques de 9 mm de diamètre et d'environ 15 mm de haut. Les échantillons de bitume sont préparés à l'avance pour ne pas les surchauffer le jour du dépôt des gouttes. Pour cela, environ 60 g de bitume sont chauffés à 150°C pendant 20 minutes, afin de le fluidifier sans pour autant le vieillir prématurément. Des mesures infrarouges confirment que le vieillissement dans ces conditions est négligeable. Le liant est versé dans des moules en silastène qui sont ensuite placés immédiatement à -18°C. Ceci permet de refroidir rapidement le liant et d'éviter une sédimentation des fractions les plus lourdes vers le fond de l'échantillon.

Le temps de repos entre le polissage et le dépôt des gouttes a été fixé à 6 jours afin d'avoir le même état d'oxydation à la surface des granulats polis. 6 jours après le polissage et la préparation du liant, une goutte de bitume est déposée sur chaque granulat, soit au minimum 4 gouttes par minéralogie. Un tensiomètre thermorégulé a été utilisé pour maîtriser les températures des constituants et le volume du bitume déposé sur la surface des granulats. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure III-5. Les granulats polis ont été placés en étuve à la température de dépôt (T_g) 3 heures avant l'opération de dépôt des gouttes (de 20 à 110 °C). Une seringue en verre de capacité de 10 mL et une aiguille en métal de 2,1 mm de diamètre sont chauffées à la température du bitume (T_b) 3 heures avant le dépôt. L'échantillon cylindrique de bitume congelé est introduit dans la seringue chauffée 15 minutes avant l'essai afin de limiter le vieillissement du liant.

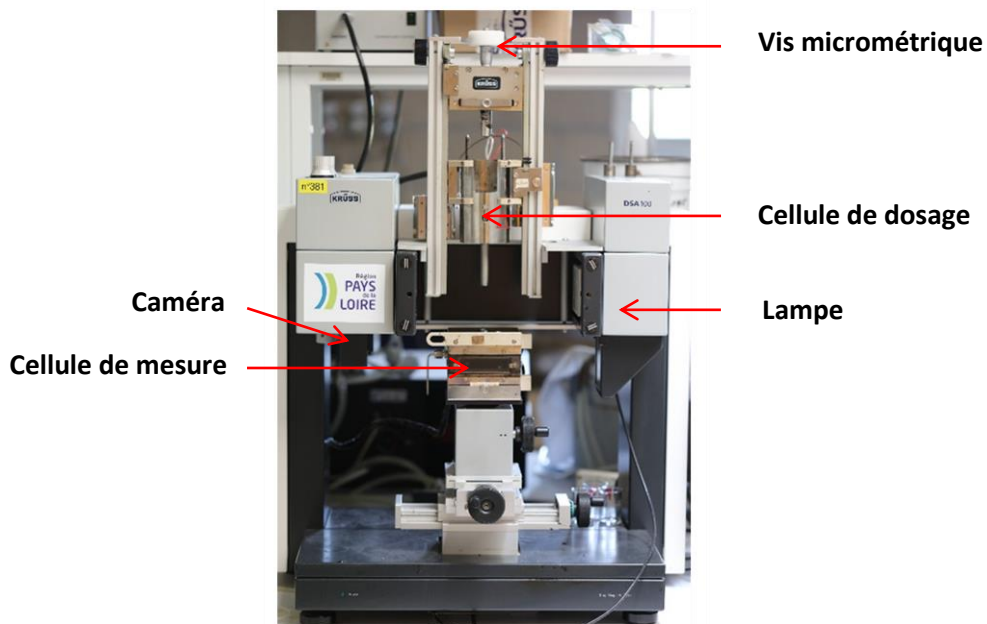


Figure III-5 : Tensiomètre à gouttes DSA 100 (Kruss) thermorégulé.

Lors de cette étape, la température du bitume (T_b) est fixée de manière à avoir une viscosité proche de 0,2 Pa.s quel que soit le bitume utilisé. Cela correspond à la viscosité d'enrobage des granulats recommandée en usine. Les températures sont déterminées à partir des mesures de viscosité effectuées au rhéomètre (Chapitre II, Paragraphe 3.2).

Le tensiomètre à gouttes utilisé est l’appareil DSA 100 de Kruss, présenté sur la Figure III-5. Concernant la position des échantillons, le substrat est placé en partie basse, dans une cellule de mesure, mobile selon trois axes, la seringue de bitume étant introduite dans la partie haute du tensiomètre appelée cellule de dosage. Le dispositif est muni d’une caméra CCD de résolution 1024×768 pixel, d’une source de lumière halogène et d’un prisme pour réfracter la lumière pour l’acquisition de l’image. La caméra du tensiomètre permet d’observer le profil de la goutte déposée à la surface de la lame et d’en mesurer le volume. Au moment du dépôt, l’échantillon de granulat est placé dans la cellule de mesure et la seringue dans la cellule de dosage. Ces deux cellules thermiques assurent un contrôle des températures tout au long de l’essai. Une vis micrométrique permet de déposer le volume souhaité de la goutte sur le substrat.

Le logiciel associé (DSA Analyse) permet d’extraire le profil de la goutte puis, à l’aide de modèles préenregistrés, il est possible de déterminer l’angle de contact au point triple. Deux approches numériques sont utilisées pour mesurer les angles de contact : la méthode « Tangente 1 » est basée sur l’équation mathématique d’un polynôme ; la méthode « Circle fitting » est basée sur l’équation d’un arc circulaire. En général, la première méthode est optimale pour reproduire le profil de la goutte lorsque la roche est hétérogène car elle n’impose pas une symétrie entre les deux angles de contact mesurés (Figure III-6). La méthode du « Circle fitting » permet de bien ajuster la courbe théorique au profil observé lorsque les angles de contact sont faibles (de 20 à 30°).

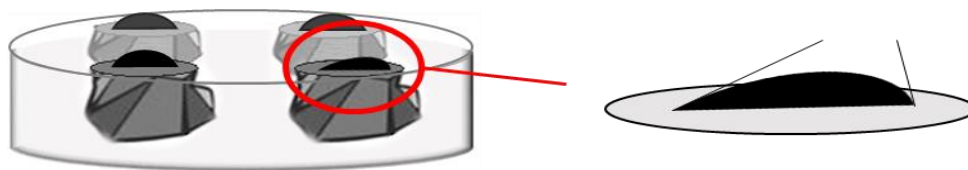


Figure III-6 : Illustration de la non symétrie des angles de contact après dépôt de la goutte de bitume.

Lors du dépôt, l’angle de contact diminue avec le temps jusqu’à atteindre un équilibre de mouillage. Le mode tracker permet de suivre dans le temps l’évolution de l’angle de contact par extraction du profil de la goutte sur un intervalle de temps prédéfini. La Figure III-7 montre l’évolution de l’angle de contact pour une goutte de glycérol sur le Quartzite en fonction du temps à 20°C .

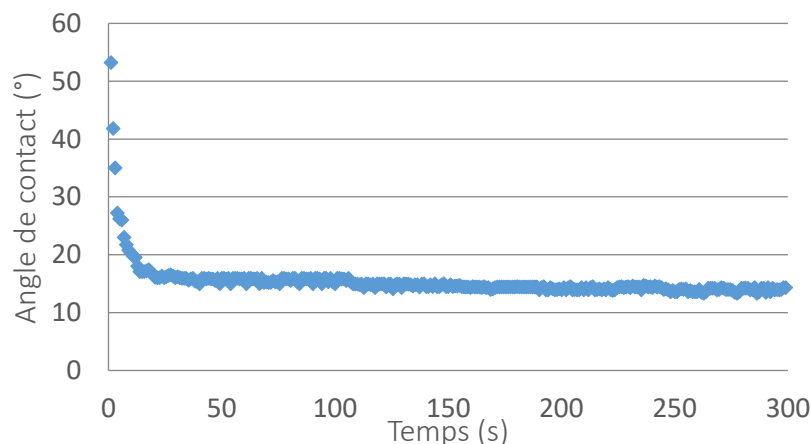


Figure III-7 : Evolution de l’angle de contact de mouillage du glycérol sur le Quartzite avec le temps à 20°C .

Ce mode a permis de montrer que l'évolution de l'angle est négligeable 1 minute après le dépôt. Pour la suite, l'angle de contact au mouillage est mesuré 1 minute après le dépôt. Après le dépôt et l'observation des gouttes, l'échantillon est retiré de la cellule de mesure puis refroidi à température ambiante. Les échantillons sont ensuite conservés une nuit à température ambiante dans un dessiccateur pour éviter la pollution de surface des échantillons.

2.1.3 Immersion

Le lendemain du dépôt, les échantillons sont placés en étuve environ deux heures à la température T_e correspondant à la température de l'eau dans le bain d'immersion. Les échantillons préchauffés sont ensuite rapidement immergés dans le bain. Sous l'action de l'eau et en fonction des conditions d'essais et des matériaux utilisés, les gouttes de bitume peuvent se contracter à la surface du granulat : c'est le démouillage spontané. Pour évaluer ce phénomène, un dispositif de mesure à partir d'images prises par au-dessus, tout au long du phénomène, a été développé. Ces images Haute Définition sont analysées à posteriori. Le montage expérimental est présenté sur la Figure III-8.

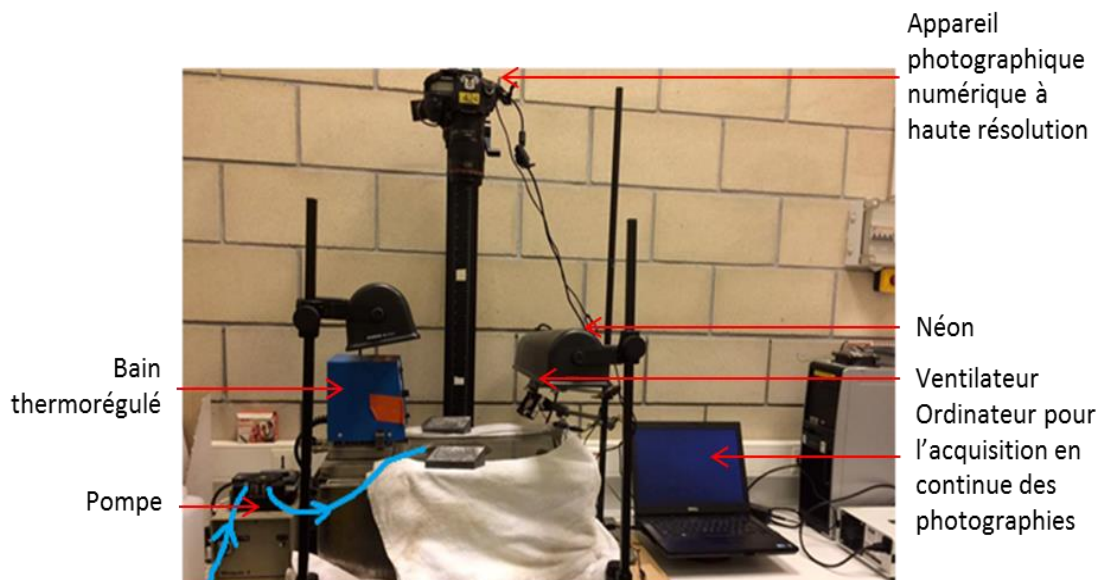


Figure III-8 : Montage expérimental de mesure du démouillage d'échantillons.

Le dispositif comprend plusieurs éléments complémentaires. Afin d'assurer un éclairage homogène lors de l'acquisition des images, deux néons sont placés de chaque côté du bain d'immersion. Le volume d'eau dans le bain est maintenu constant grâce à une pompe. Enfin, la vapeur d'eau créée par l'évaporation du bain est chassée grâce à un ventilateur, afin qu'elle ne se condense pas sur l'objectif de l'appareil photo.

L'appareil photographique utilisé est le modèle Canon EOS 5DSR, avec l'objectif Macro 100. Ce matériel a été choisi pour son ultra haute résolution (50 millions de pixels). Le logiciel associé EOS Utility permet de programmer des acquisitions grâce à un minuteur. Aux temps courts, une photo est acquise toutes les minutes, puis toutes les 10 minutes et enfin après une heure d'immersion, le minuteur est réglé pour déclencher une prise toutes les 90 minutes pendant environ 20 heures. La Figure III-9 montre des

photographies d’échantillons à différents temps d’immersion. Quatre minéralogies sont présentées. Pour chacune, quatre gouttes sont disposées sur trois ou quatre granulats.

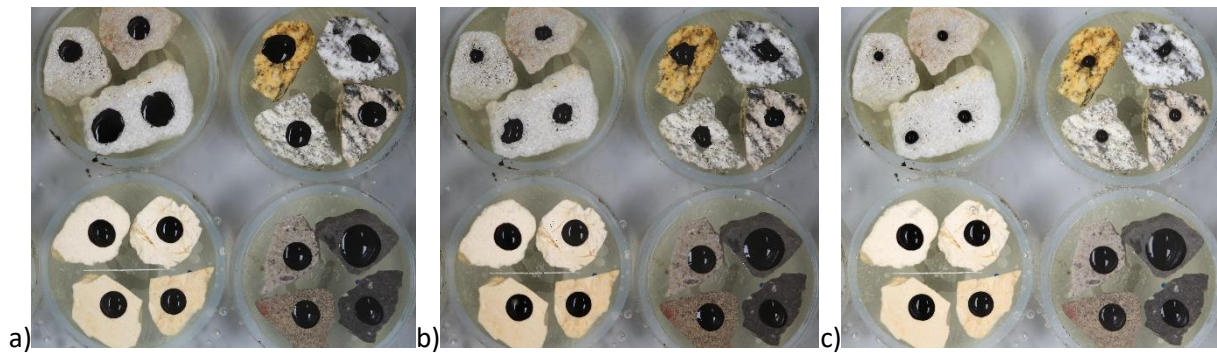


Figure III-9 : Photographie des échantillons a) à t = 0 minute b) après 14 minutes d’immersion et c) après 55 minutes d’immersion.

La Figure III-9a est prise au début de l’essai, les gouttes de bitume sont étalées à la surface du granulat. La Figure III-9b est prise 14 minutes après le début de l’essai. Sur les deux minéralogies en haut, la surface des gouttes a significativement diminué alors que sur les deux autres minéralogies, la surface semble être restée la même. Enfin, la Figure III-9c est prise 55 minutes après immersion. Sur les deux minéralogies du haut la surface des gouttes de bitume a encore diminué alors qu’elle reste constante pour les deux autres. La durée des essais est d’environ 16 heures et n’excède pas 72 heures.

2.2 Méthode de traitement d’images

Le traitement consiste à analyser des photographies d’échantillons grâce au logiciel Image J. Une macro développée pour cette étude a été utilisée (voir Figure III-10) pour détecter les gouttes de bitume, mesurer la surface de chacune d’elles et exprimer un résultat en millimètre carré.

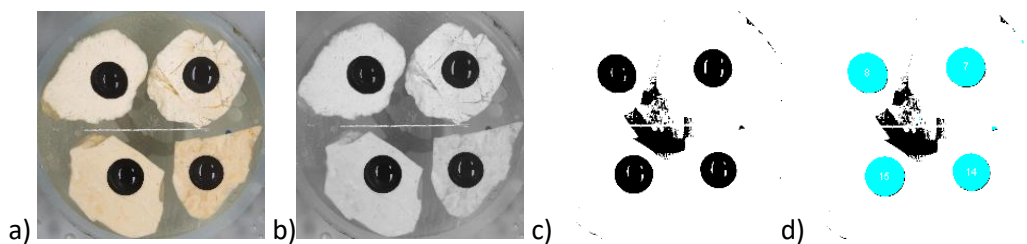


Figure III-10 : Evolution des photos des échantillons lors du traitement d’images a) photo d’origine b) photo au format 8-bit c) photo binarisée d) détection et mesure des gouttes.

L’échelle des images (nombre de pixels par millimètre) est calculée à partir du diamètre des échantillons. Celles-ci sont ensuite converties au format 8-bit c’est-à-dire en teintes de gris. L’image est alors composée de 255 teintes de gris différentes. Par convention, la valeur zéro représente le noir et la valeur 255 le blanc. Binariser l’image consiste à choisir une valeur de nuance de gris pour laquelle les pixels ayant une teinte inférieure deviendront noirs et ceux ayant une teinte supérieure deviendront blancs pour former une image dite binaire, avec deux couleurs. Sur l’image binaire, les

formes circulaires sont extraites en imposant un filtre sur l'indice de circularité décrit par l'Equation III-1.

$$Cir = 4 \pi \times \frac{Aire}{Périmètre^2} \quad \text{Équation III-1}$$

$Cir = 0$ est caractéristique d'un polygone infiniment long alors que $Cir = 1$ est caractéristique d'un cercle parfait. La matrice impose donc un Cir compris entre 0,5 et 1.

Les photographies prises au cours de l'essai sont traitées puis les données sont exploitées dans le but d'évaluer la réduction de la surface enrobée des couples bitume/granulat en fonction du temps d'immersion.

2.3 Exploitation des données

A partir de l'analyse d'images, la surface initiale de la goutte de bitume est définie comme $S(0)$. L'aire des gouttes de bitume à un instant t est définie comme $S(t)$. Une série a été réalisée pour décrire comment ces données sont exploitées et analysées. Cette série a été réalisée dans les conditions présentées dans la Figure III-11, avec un dépôt de gouttes de bitume sur des lames de verre.

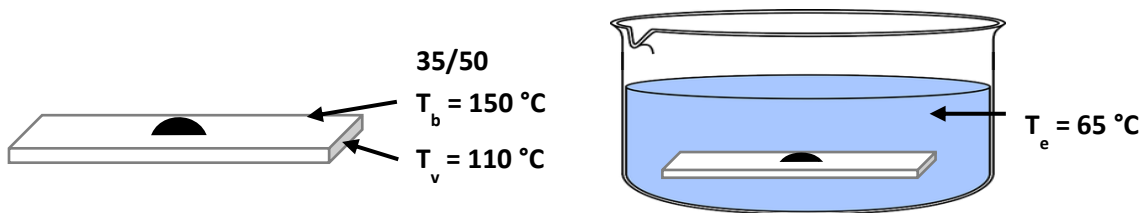


Figure III-11 : Conditions expérimentales pour la première série d'essais.

L'évolution de $\frac{S(t) \times 100}{S(0)}$ en fonction du temps d'immersion est présentée sur la Figure III-12. Les courbes expérimentales d'évolution de la surface d'enrobage résiduelle relative en fonction du temps ont été tracées et représentées en pointillés sur la Figure III-12.

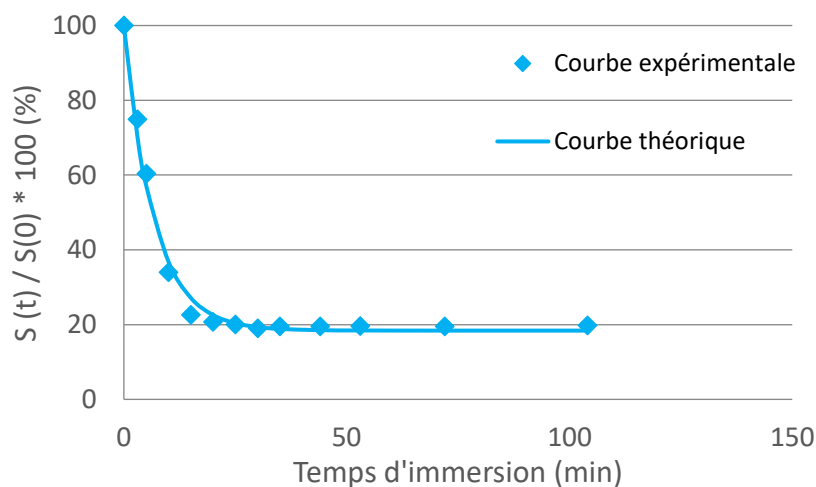


Figure III-12 : Evolution de la surface relative avec le temps d'immersion.

Deux régimes distincts sont observés : d'abord une diminution de la surface relative puis une stabilisation à une valeur asymptotique. L'allure des courbes dépend des couples bitume/granulat étudiés et des conditions de température.

Ces évolutions ont pu être modélisées par des courbes théoriques (ligne continue, cf. Figure III-12) décrites par l'Equation III-2 :

$$\frac{S(t)}{S(0)} \times 100 = SRe - (SRe - 100)e^{-t/\tau} \quad \text{Équation III-2}$$

SRe représente la surface résiduelle de la goutte à l'équilibre dans l'eau (en %). Plus la valeur de SRe est élevée, moins la goutte de bitume se sera contractée en présence d'eau. Si un couple bitume/granulat présente une valeur de SRe de 100, la goutte ne s'est pas retirée de la surface du granulat.

La deuxième grandeur de l'équation, τ , est une constante de temps associée à la cinétique du démouillage. Avec une analyse dimensionnelle (Annexe III-1), nous avons pu montrer que τ dépend de la viscosité du bitume η à la température d'immersion T_e , de la tension interfaciale bitume/eau γ_{BE} et de la surface initiale de la goutte $S(0)$:

$$\tau = f\left(\frac{\eta \sqrt{S(0)}}{\gamma_{BE}}\right) \quad \text{Équation III-3}$$

Les valeurs de SRe et τ sont obtenues à partir de la méthode des moindres carrés, décrite dans l'Annexe III-2. Cependant, il a été observé que lorsque la valeur de SRe est élevée (supérieure à 90%), l'erreur sur τ est très importante. En effet, la constante de temps permet de décrire le début de la courbe aux temps courts. Lorsque la surface de la goutte évolue peu dans l'eau, il est difficile d'obtenir une valeur unique de τ qui décrit parfaitement l'allure de la courbe avant le régime asymptotique. Les valeurs de constante de temps sont donc exploitées uniquement lorsque la valeur de SRe est inférieure à 90%.

Selon les matériaux utilisés et les paramètres d'essais, il peut être fréquent d'obtenir une valeur de SRe supérieure à 90%. Pour déterminer l'influence de ces facteurs sur la cinétique, la vitesse instantanée de démouillage $v(t_i)$ a été calculée via l'Equation III-4 comme suit :

$$v(t_i) = \frac{S(t_{i+1}) - S(t_i)}{t_{i+1} - t_i} \quad \text{Équation III-4}$$

La vitesse instantanée de démouillage tend vers 0 et l'expérimentation prend fin lorsque la surface résiduelle n'évolue quasiment plus (état quasi d'équilibre atteint), ce qui se traduit par une ligne triple qui n'est plus en mouvement.

2.4 Optimisation des conditions expérimentales de la méthode sur des lames de verre

Pour évaluer l'influence du volume de la goutte de bitume sur les valeurs de SRe et τ , une série de huit mesures est réalisée en faisant varier le volume de 2,2 μL à 29,0 μL . Cela permet de fixer un volume de gouttes puis la répétabilité de l'essai est évaluée. Pour s'affranchir des hétérogénéités minérales et de l'influence de la porosité, les gouttes sont déposées sur des lames de verre (microscope) dans les conditions expérimentales décrites dans la Figure III-13. Dans cette partie, seul le bitume 35/50 est

utilisé. Il est chauffé à 150°C et est déposé sur des lames de verre chauffées à 110°C. Les échantillons sont ensuite immergés dans l'eau chauffée à 65°C.

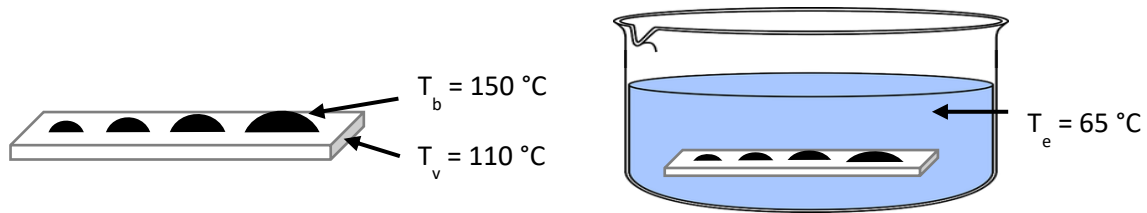


Figure III-13 : Conditions expérimentales pour l'évaluation de l'influence du volume de la goutte de bitume et la répétabilité.

2.4.1 Influence du volume de la goutte de bitume

Il a été montré précédemment que des forces volumiques et surfaciques entrent en jeu dans les phénomènes de mouillage et de démoillage (Chapitre III, Paragraphe 2). Dans le cas d'une goutte de bitume, le bilan des forces peut être simplifié dans certaines conditions. En effet, le rayon de la goutte de bitume détermine le régime capillaire ou gravitationnel du système. La longueur capillaire κ^{-1} est la dimension caractéristique d'un liquide pour laquelle les forces capillaires et les forces gravitationnelles sont équivalentes. Elle est définie à partir de la pression hydrostatique P_H (Equation III-5) et la loi de Laplace P_L (Equation III-6) :

$$P_H = \rho_B g h \quad \text{Équation III-5}$$

$$P_L = \frac{\gamma_{BE}}{2R} \quad \text{Équation III-6}$$

Avec γ_{BE} la tension interfaciale bitume/eau, g la force de gravité, ρ_B la masse volumique du bitume, h la hauteur du liquide et R le rayon. La longueur capillaire κ^{-1} est le ratio des forces capillaires sur les forces gravitationnelles :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_{BE}}{2g\rho_B}} \quad \text{Équation III-7}$$

Les forces de gravité sont prises en compte pour $\kappa^{-1} \ll R$. Dans le cas contraire, la forme de la goutte déposée tend vers celle d'une calotte sphérique, ce qui permet de minimiser l'énergie interfaciale totale du système. Dans le cas du bitume dans l'eau, la longueur capillaire est de l'ordre de 1,7 mm, ce qui est proche du rayon des gouttes de bitume lors des essais (entre 1,3 et 2,2 mm pour les volumes étudiés).

La Figure III-14 montre l'évolution de la valeur de SRe en fonction du volume de la goutte de bitume, de 2,2 μL à 29,0 μL .

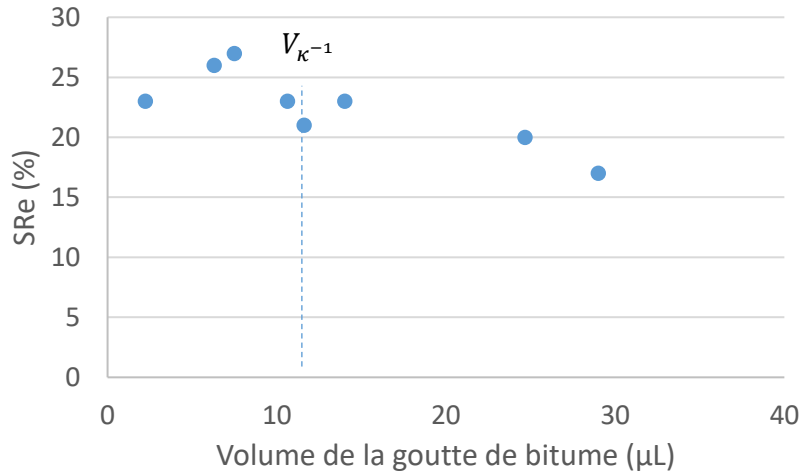


Figure III-14 : Evolution de SRe avec le volume de la goutte de bitume.

Dans la gamme étudiée, le volume de la goutte semble n’avoir qu’un léger impact sur la valeur de SRe. Plus le volume de la goutte est élevé, plus la valeur de SRe est faible, la goutte s’est proportionnellement plus contractée. Il semble que lorsque le volume de la goutte augmente, le système s’éloigne du régime capillaire et d’autres forces doivent être prises en compte. Pour notre système, la poussée d’Archimède P_A s’ajoute au bilan des forces. C’est la force que subit un corps plongé dans un fluide et elle est définie comme suit :

$$P_A = \rho_B V g \quad \text{Équation III-8}$$

Avec V , le volume de fluide à déplacer. Plus le volume de la goutte augmente, plus la poussée d’Archimède est importante et donc le démouillage est plus important.

La Figure III-15 montre l’évolution de la valeur de τ en fonction du volume de la goutte de bitume, de 2,2 μL à 29,0 μL.

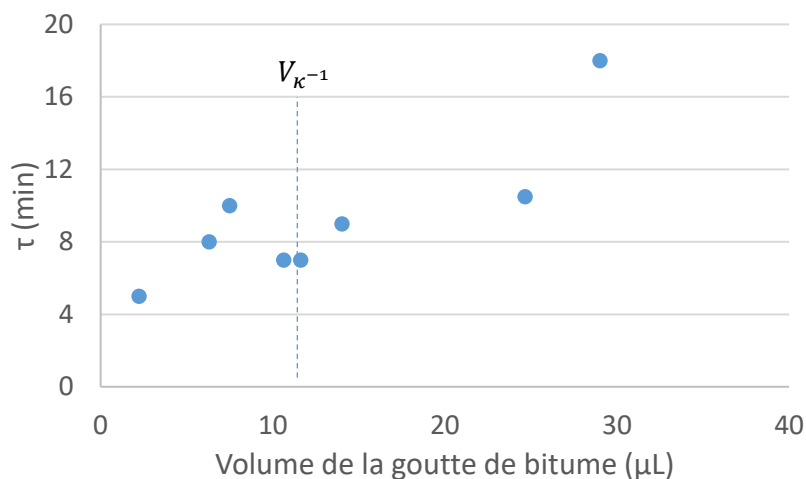


Figure III-15 : Evolution de τ avec le volume de la goutte de bitume.

Dans la gamme étudiée, le volume de la goutte semble avoir un impact important sur la valeur de τ . Plus le volume de la goutte est élevé, plus la valeur de τ est importante : la goutte se contracte plus lentement. Cependant, sur une gamme de volume plus restreinte entre 7 et 24 μL , le volume de la goutte de bitume a peu d’impact sur la constante de temps.

La Figure III-16 montre cette fois l’évolution de la vitesse de démouillage en fonction du temps d’immersion pour différents volumes de goutte (de 2,2 à 29,0 μL).

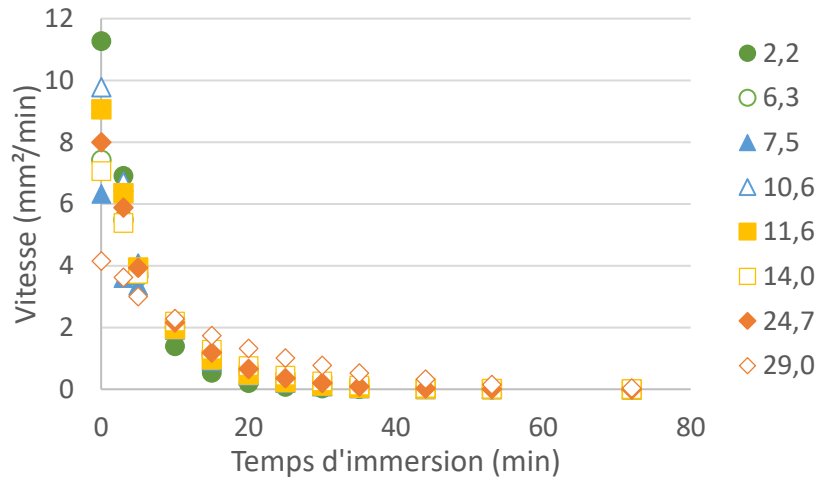


Figure III-16 : Evolution de la vitesse instantanée de démouillage avec le temps d’immersion.

Une vitesse de démouillage nulle signifie que la ligne triple ne bouge plus et donc que le système a atteint l’équilibre dans l’eau. Ici, l’équilibre est atteint entre 25 et 35 minutes après le début de l’immersion. Dans le cas d’une goutte de 29,0 μL , l’équilibre est atteint seulement après 60 minutes d’immersion. La Figure III-17 représente l’évolution de la vitesse de démouillage avec le volume de goutte pour 0, 3 et 10 minutes d’immersion.

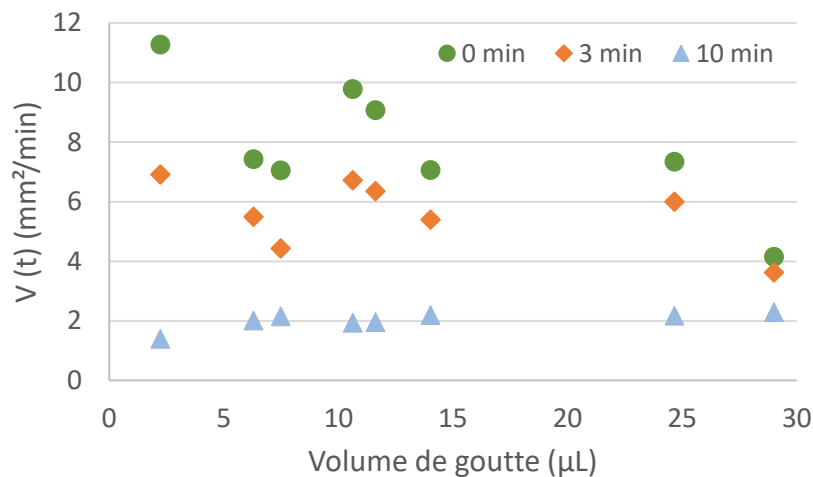


Figure III-17 : Evolution de la vitesse de démouillage avec le volume de goutte pour différents temps d’immersion.

La vitesse de démouillage initiale diminue fortement lorsque le volume augmente. Cette tendance peut s’expliquer par le fait que lorsque le volume augmente, le rapport entre les forces volumiques et les forces surfaciques évolue. Si les forces surfaciques sont favorables au démouillage spontané, l’ensemble du volume de la goutte doit se mobiliser pour tendre vers le nouvel état d’équilibre. Plus la quantité de bitume est importante, plus le système met de temps à se mettre en mouvement. A 10 minutes d’immersion, la vitesse de démouillage dépend peu du volume de la goutte.

Pour la suite de l’étude du démouillage, le volume des gouttes de bitume est fixé à $9 \pm 3 \mu\text{L}$. Même si pour ce volume, les forces de volume (notamment la poussée d’Archimède) sont du même ordre de grandeur que les forces surfaciques, et donc ne peuvent pas être strictement négligées, il a été montré ici que les valeurs de SRe, de τ et de la vitesse instantanée sont relativement constantes dans la gamme allant de 6 à 12 μL .

2.4.2 Répétabilité

Pour évaluer la répétabilité de l’essai, différentes séries de mesures ont été effectuées sur un même couple bitume/verre (lames de microscope). Elles ont été préparées dans les mêmes conditions que précédemment (Figure III-13).

Deux séries d’essais ont été effectuées avec pour chacune d’elles quatre lames de verre différentes.

L’immersion dans l’eau a été réalisée à 65°C. Les huit gouttes étudiées ont un volume compris entre 9,0 μL et 12,9 μL . Le suivi du démouillage a été effectué comme décrit précédemment. La Figure III-18 présente les valeurs à l’équilibre pour les différents essais. Pour les huit essais, les valeurs moyennes sont $\text{SRe} = 23,7 \pm 3,4 \%$ et $\tau = 7,9 \pm 1,2 \text{ min}$. Les coefficients de variation sont donc respectivement de 14 et 15%. La ligne continue correspond à la moyenne de la valeur à l’équilibre sur l’ensemble des essais et les lignes en pointillés à l’écart type associé.

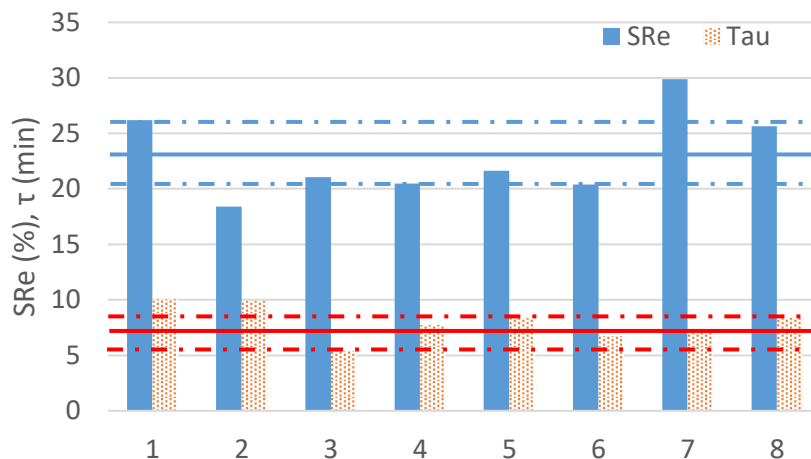


Figure III-18 : Valeurs de SRe et τ pour les huit essais de répétabilité réalisés.

A partir de l’écart type, il est possible de calculer un intervalle de confiance x_i à partir de l’Equation III-9 :

$$x_i \pm \frac{t_s}{\sqrt{n}} \quad \text{Équation III-9}$$

Dans cette équation, t est le coefficient de Student et dépend du nombre de mesures n (ici n = 8) et du degré de probabilité voulu. En général, le niveau de probabilité choisi est égal à 95 %. Dans les tables statistiques, la valeur de t correspondant est de 2,3646. Pour les 8 essais précédents, l’intervalle de confiance a été évalué à 3 % sur la valeur de SRe et à 1% sur la valeur de τ, ce qui est satisfaisant.

La Figure III-19 montre l’évolution de la vitesse de démouillage en fonction de la durée d’immersion pour les 8 essais.

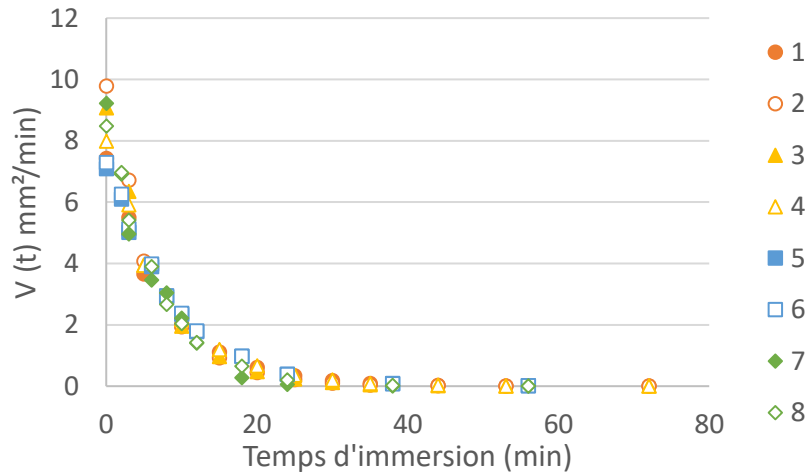


Figure III-19 : Evolution de la vitesse de démouillage avec le temps d'immersion pour les huit échantillons étudiés.

Comme précédemment, la vitesse de démouillage atteint la valeur de 0 entre 25 et 35 minutes d’immersion. L’écart type sur les différentes mesures semble diminuer avec le temps d’immersion. Le Tableau III-4 présente la moyenne et l’écart type de la vitesse de démouillage après 0, 3 et 10 minutes d’immersion.

Tableau III-4 : Evolution du coefficient de variation sur la vitesse de démouillage avec le temps d'immersion.

Temps d'immersion (min)	0	3	10
Vitesse moyenne (mm ² /min)	8,3	5,6	2,1
Ecart type (mm ² /min)	1,0	0,6	0,2
Coefficient de variation (%)	12	12	8

Le coefficient de variation représente l’importance de l’écart type par rapport à la valeur moyenne. Quelle que soit la durée d’immersion, la valeur reste inférieure à 15% d’erreur. Le pourcentage diminue lorsque le temps d’immersion augmente.

2.5 Bilan

L’essai présenté ici permet d’évaluer quantitativement le phénomène de démouillage dans le système bitume/granat/eau. Le protocole de polissage permet de contrôler la texture du granulat et de s’affranchir de son impact sur le phénomène de démouillage. La vis micrométrique du goniomètre permet de déposer le volume souhaité de la goutte sur le substrat. Pour la suite de l’étude, le volume déposé sera compris entre 6 et 12 μL . Il a été montré que dans cette gamme, le volume n’a pas d’impact sur les valeurs de SRe et τ ainsi que sur la vitesse de démouillage.

Dans ces conditions, le protocole établi permet d’obtenir une répétabilité satisfaisante, avec un coefficient de variation inférieur à 15 % pour les trois grandeurs (SRe , τ et la vitesse de démouillage instantanée) identifiées à partir de l’étude des courbes expérimentales de démouillage.

3. Influence des paramètres d’essai sur le démouillage

L’influence des paramètres d’essai sur le démouillage et la cinétique du démouillage est étudiée dans cette partie. L’influence de la température du granulat lors de la phase de dépôt des gouttes de bitume et l’effet de la température de l’eau sur le démouillage est évaluée. Pour l’ensemble de l’étude, la comparaison des systèmes est effectuée comme décrit précédemment, à partir des valeurs des constantes SRe et τ ainsi que de la vitesse de démouillage instantanée pour $t = 0$.

Pour l’ensemble de l’étude, les résultats ont été traités par une analyse de variance appelée ANOVA. L’objectif de cette analyse est de tester les différences significatives entre les moyennes des données obtenues. Cette approche est intéressante pour savoir si deux systèmes sont significativement différents. L’Annexe III-3 présente un exemple d’analyse et le détail des calculs.

3.1 Influence de la température du granulat lors de la phase de dépôt

La Figure III-20 présente les conditions expérimentales utilisées pour étudier l’influence de la température du granulat lors du dépôt de la goutte. Les gouttes du bitume 35/50 sont déposées sur le Quartzite et le Calcaire 1. L’influence de la minéralogie et de la nature du bitume sur le démouillage sera discutée dans une prochaine partie.

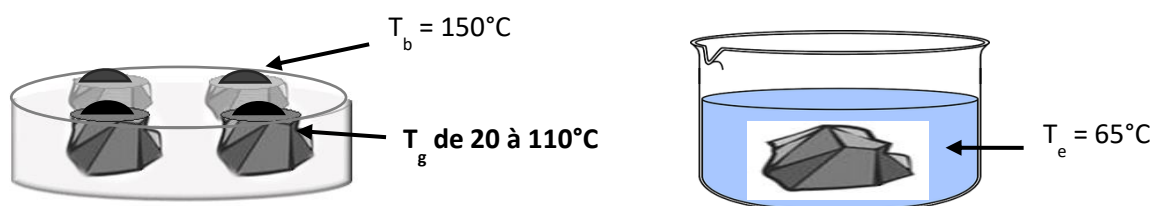


Figure III-20 : Conditions expérimentales pour évaluer l’influence de la température du granulat.

L’impact de la température du substrat sur le phénomène de démouillage a été étudié pour des granulats chauffés à (T_g) 20, 50, 80 et 110°C. La température des granulats est plus faible que celle du bitume pour optimiser le temps des essais et observer le démouillage plus rapidement. Le volume moyen des gouttes déposées est de $7,8 \pm 2,1 \mu\text{L}$.

3.1.1 Influence de la température du granulat sur le mouillage

Lors de la phase de dépôt, le profil des gouttes peut être observé grâce au logiciel DSA Analyse. Des mesures de l’angle de mouillage en fonction du temps ont montré que le temps pour atteindre l’équilibre dépend de la température du dépôt (Figure III-21).

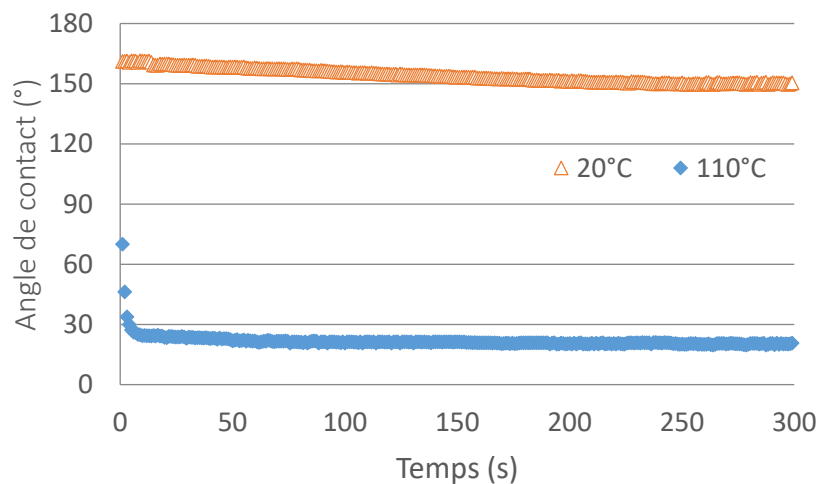


Figure III-21 : Evolution de l'angle de contact de mouillage en fonction du temps.

Lorsque le granulat est chauffé à 110°C, l’équilibre de mouillage est atteint après 1 minute. Au-delà, l’évolution de l’angle est négligeable. Lorsque le granulat est chauffé à 20°C, l’équilibre de mouillage est atteint après 4 minutes.

La Figure III-22 montre à titre d’exemple les profils de gouttes après 5 minutes dans l’air suivant le dépôt dans le cas du Quartzite.

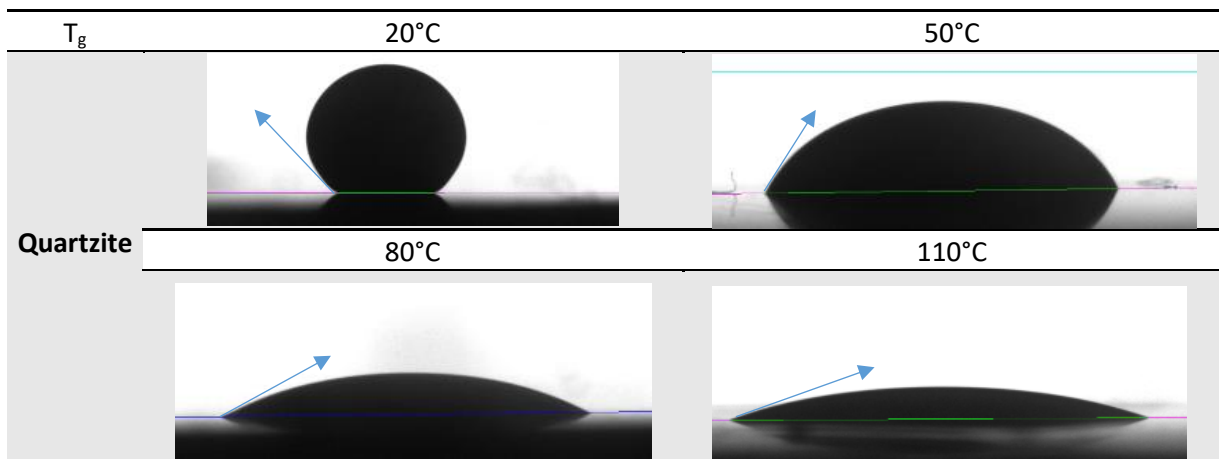


Figure III-22 : Profil des gouttes cinq minutes après le dépôt du bitume sur le Quartzite.

Les angles à l’équilibre dans l’air et les hauteurs des gouttes varient fortement en fonction de la température du granulat. Plus la température du granulat lors du dépôt est élevée, plus la goutte de bitume s’étale à la surface du substrat et l’angle de contact au point triple dans l’air est faible (de 151° à 20°C à 19° à 110°C). En effet, dans la gamme de temps étudié, plus la température lors du dépôt est faible, plus la viscosité du bitume est élevée et ne peut plus s’étaler sur le substrat.

D’après l’équation de Young-Dupré présentée dans le Chapitre I (Equation I-17), le travail d’adhésion peut être calculé à partir de l’angle de contact mesuré au dépôt. Pour un même couple bitume/granulat, une augmentation de la température du granulat lors du dépôt s’accompagne d’une diminution de l’angle de contact au point triple. Plus la goutte est étalée sur le granulat, plus l’énergie d’adhésion est élevée, synonyme que l’énergie à apporter pour séparer les deux matériaux est plus grande. Les forces d’adhésion augmenteraient donc lorsque la température du granulat, au moment du dépôt, augmente.

Avant l’immersion, les granulats sont réchauffés et placés en étuve à 65°C pendant 2 heures, température qui correspond à celle de l’eau pour l’étude du démouillage. Lors de cette phase de réchauffage, les gouttes de bitume déposées initialement sur les granulats à 20 et 50 °C s’étalent légèrement : l’angle de contact initial dans l’eau n’est donc pas équivalent à l’angle final de mouillage mais plutôt équivalent à un angle de dépôt à 65°C.

3.1.2 Influence de la température du granulat sur le démouillage

La Figure III-23 montre la variation de la valeur de SRe (pour des couples Quartzite/bitume et Calcaire 1/bitume immergés dans l’eau à 65°C) en fonction de la température du granulat lors de la phase de dépôt.

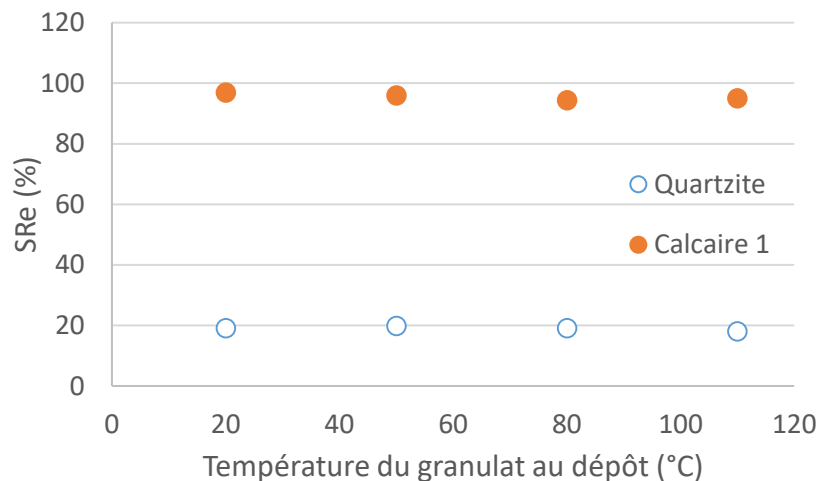


Figure III-23 : Evolution de la valeur de SRe avec la température du granulat lors du dépôt.

Pour un granulat donné, la valeur de SRe est constante et n’est pas impactée par une variation de température du granulat au dépôt. SRe étant exprimé en pourcentage, une valeur de SRe constante ne signifie pas que la géométrie dans l’eau à l’état final est semblable mais que la contraction de la goutte est proportionnelle à l’état d’étalement initial de la goutte. Une augmentation des forces

d'adhésion ne semble donc pas avoir d'impact sur l'importance du phénomène de démouillage dans les conditions de dépôt étudié où la température est inférieure à 110°C.

Les valeurs de SRe étant supérieures à 90 % dans le cas du Calcaire 1, les valeurs de τ sont exploitées seulement pour le Quartzite. La vitesse de démouillage initiale est calculée pour tous les systèmes. Le Tableau III-5 résume les différents résultats obtenus.

Tableau III-5 : Valeurs de la constante de temps τ et des vitesses de démouillage instantanées initiales en fonction de la température du granulat Quartzite.

Température de granulat (°C)	20	50	80	110
τ pour les granulats Quartzite (min)	3,88	4,18	4,26	9,01
Vitesse de démouillage pour le Quartzite (mm ² /min)	18,4	17,1	16,9	6,3
Vitesse de démouillage pour le Calcaire 1 (mm ² /min)	1,1	1,1	1,2	0,5

Quelle que soit la température du granulat lors du dépôt, la vitesse de démouillage instantanée initiale est beaucoup plus importante dans le cas du Quartzite que dans le cas du Calcaire 1 (12 à 18 fois plus importante). Cela peut s'expliquer par la qualité des liaisons adhésives entre les matériaux. En effet, lorsque la viscosité du bitume augmente, la mobilité des espèces dans le liant est plus faible et nous pouvons supposer que la nature des liaisons formées à l'interface change.

D'autre part, quel que soit le granulat, la cinétique de démouillage ne semble être impactée qu'à partir de 110°C. Deux hypothèses sont possibles :

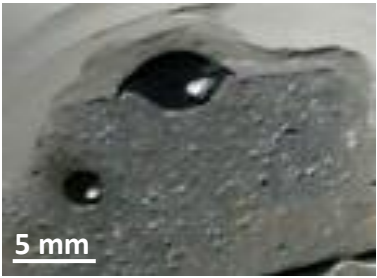
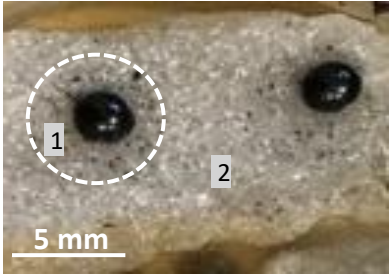
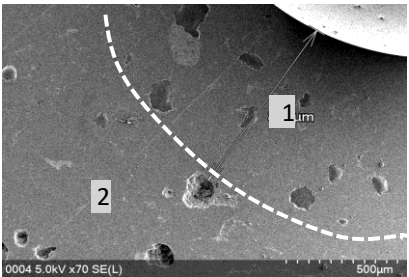
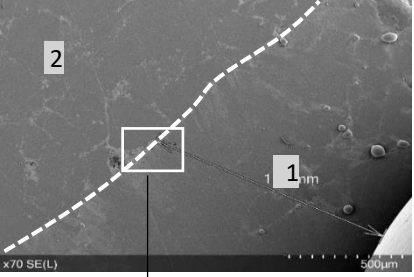
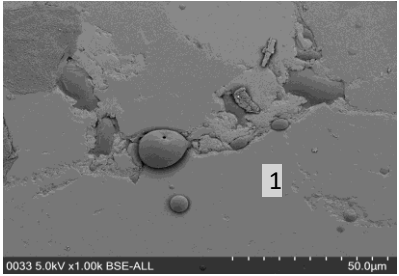
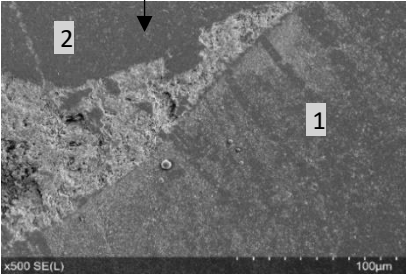
- Lors du dépôt de la goutte, la mise en contact du bitume et du granulat est associée à une énergie d'adhésion (Equation d'Young-Dupré). Entre 80 et 110°C, la valeur de τ est significativement plus élevée. Un phénomène supplémentaire semble être activé à partir de cette température. Le mécanisme d'adhésion de l'accroche mécanique selon un modèle lock and key, qui nécessite une viscosité faible du bitume, pourrait expliquer ces résultats.
- Lors de la phase de réchauffage avant l'immersion des échantillons, les gouttes de bitume déposées sur les substrats froids (20 et 50°C) continuent de s'étaler à une température de 65°C. L'angle de contact au point triple diminue et se rapproche de celui obtenu dans le cas du dépôt à 80°C. Il a été noté que le niveau d'étalement des gouttes reste significativement différent pour l'échantillon préparé à 20°C avec un angle de contact initial moyen de 42° contre 35° et 36° respectivement pour les échantillons préparés à 50 et 80°C. Les forces d'adhésion correspondant à ces échantillons sont équivalentes et le comportement au démouillage est proche. Les systèmes préparés à des températures inférieures à la température de réchauffage (65°C) sont équivalents.

Pour avoir plus d'informations, les échantillons sont observés au microscope optique et au microscope à balayage électronique. Pour cela, les échantillons sont séchés puis métallisés à l'or pour être observés à des tensions élevées sans risquer d'endommager l'appareil en présence de bitume par un dégazage des fractions volatiles du bitume dans la colonne. Seuls les échantillons de Quartzite ont été observés

car il n’y a pas de démouillage dans le cas des granulats Calcaires. L’aspect des échantillons de Quartzite préparés à 50°C et 80°C sont semblables à celui des échantillons préparés à 20°C. Le Tableau III-6 répertorie les différentes images acquises pour les échantillons préparés à 20 et 110°C.

Au cours de l’immersion, la goutte de bitume se contracte et le film de bitume se retire progressivement de la surface du granulat : c’est le démouillage. Une auréole marronnée est observée autour des gouttes de bitume de l’échantillon préparé à 110 °C mais pas à 20°C (cf Tableau III-6). Le microscope électronique à balayage a permis d’observer plus particulièrement la surface du granulat initialement recouverte de bitume puis découverte lors de l’immersion (Zone notée 1). Dans le cas du granulat froid (dépôt à 20°C), la surface de la zone initialement recouverte n’est pas différente du reste de la surface du granulat. Près de la goutte de bitume (Zone 1), les porosités du granulat sont remplies de bitume (Photo en électrons secondaires).

Tableau III-6 : Observation de la surface du granulat Quartzite après l’essai de démouillage pour deux températures de dépôt (20 et 110°C).

	20°C	110°C
Photographie des échantillons en imagerie optique		
Photographie de la surface au MEB (Electrons secondaires)		
Photographie de la surface au MEB (Electrons rétro diffusés)		

- 1 : Surface granulaire initialement recouverte de bitume (avant démouillage)
- 2 : Surface granulaire non recouverte de bitume

Dans le cas du granulat à 110°C, les porosités en surface sont également remplies de bitume. Par contre, la surface du bitume initialement recouverte de bitume est recouverte de micro gouttelettes.

L'auréole marronnée observée à l'échelle macroscopique correspond à cette zone recouverte de micro gouttelettes.

Quelle que soit la température de dépôt, de 20 à 110°C, les porosités sont remplies de bitume. La température du bitume étant fixée, la viscosité du bitume est suffisamment faible et les porosités suffisamment grandes pour que les cavités se remplissent. Ce résultat est surprenant pour le granulat le plus froid. Cependant l'étape de réchauffage à 65°C a permis un ré-étalement du bitume. Les cavités ont pu se remplir lors de cette étape.

La présence de gouttelettes en surface indique une adsorption différente des fractions légères du bitume lorsque le granulat est plus chaud et que la viscosité du bitume augmente moins rapidement.

La température du substrat lors de la mise en contact des deux matériaux n'a pas d'impact sur l'intensité du phénomène de démouillage spontané. Cependant, une diminution de la température du granulat s'accompagne d'une augmentation de la vitesse du retrait du film.

3.2 Influence de la température de l'eau lors de la phase d'immersion sur le démouillage

La Figure III-24 présente les conditions expérimentales utilisées pour étudier l'influence de la température de l'eau T_e sur le démouillage. Comme précédemment, seul le bitume 35/50 est utilisé. Cette fois par contre, les sept granulats sont testés.

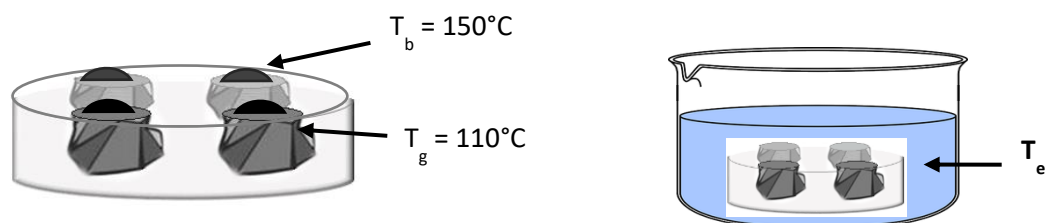


Figure III-24 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de la température de l'eau.

Le volume des gouttes est de $6,9 \pm 2,1 \mu\text{L}$. L'ensemble des granulats de l'étude ont été testés mais les résultats étant semblables pour les trois Calcaires, seules les valeurs du Calcaire 1 sont présentées.

La Figure III-25 représente l'évolution de SRe avec la température de l'eau. Quelle que soit la minéralogie, la valeur de SRe diminue quand la température de l'eau augmente.

Plus précisément, la Figure III-25 montre que l'évolution de la grandeur SRe en fonction de la température de l'eau dépend de la minéralogie. En effet, pour le Gneiss et le Quartzite, il semble qu'il existe une température d'activation du phénomène entre 40 et 58°C. En dessous de ces températures, le phénomène de démouillage spontané (c'est-à-dire induit seulement par le changement d'équilibre thermodynamique) n'est pas du tout observé. A 58°C, le phénomène est très limité. Les valeurs de SRe en fonction de la température de l'eau suivent une évolution exponentielle, liée à la dépendance de la viscosité du bitume à la température. A plus haute température, le bitume est plus fluide et est donc plus apte à se déformer sous l'action de l'eau.

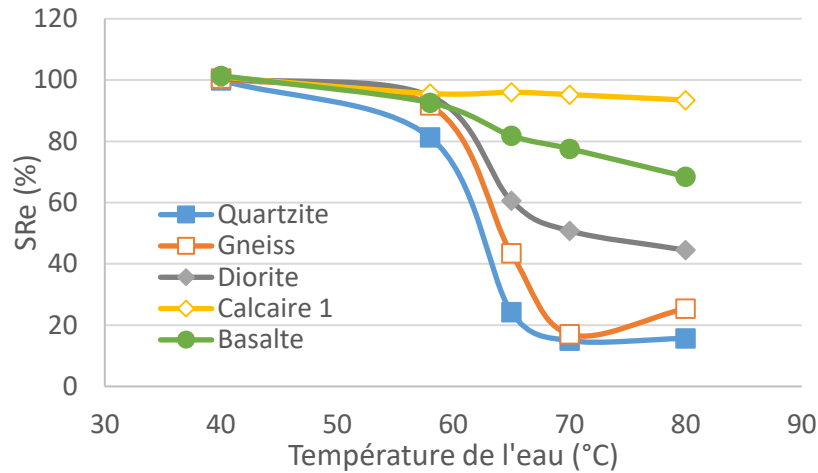


Figure III-25 : Evolution de SRe en fonction de la température de l'eau.

Pour les autres granulats hétérogènes comme le Basalte et la Diorite, l'évolution de SRe en fonction de la température est plus lente (Figure III-25). Enfin pour le Calcaire 1, la valeur de SRe est élevée (supérieure à 90 %) et semble constante. Quelle que soit la température de l'eau, le démouillage n'est pas observé. L'influence de la minéralogie sera discutée dans la prochaine partie et les résultats expliqués.

De la même manière que l'état d'équilibre, la cinétique de démouillage est influencée par la température de l'eau. L'évolution de la valeur de τ en fonction de la température de l'eau est présentée dans la Figure III-26 pour les deux granulats acides de l'étude.

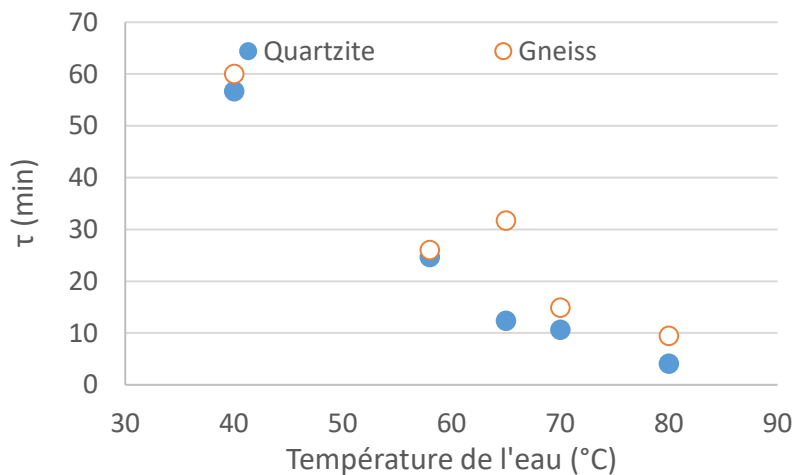


Figure III-26 : Evolution de τ en fonction de la température de l'eau.

Comme pour la valeur de SRe, pour les granulats acides, les valeurs des constantes de temps suivent une évolution exponentielle décroissante en fonction de la température de l'eau. Cela est lié à la dépendance de la viscosité du bitume à la température (Chapitre II).

Les vitesses de dé mouillage instantanées initiales pour quatre différents granulats sont présentées dans le Tableau III-7. Les vitesses de dé mouillage à 40°C ne sont pas présentées car elles sont quasi nulles quel que soit le granulat.

Tableau III-7 : Vitesse de dé mouillage initiale.

Température de l’eau	Quartzite	Gneiss	Diorite	Calcaire 1
Vitesse de dé mouillage (mm ² /min)				
58°C	0,74	0,31	0,06	0,10
65°C	5,6	1,7	1,6	1,6
70°C	7,0	5,0	0,6	0,7
80°C	11,9	6,1	2,2	1,3

Quelle que soit la température de l’eau, la vitesse de dé mouillage initiale est plus importante dans le cas du Quartzite, puis du Gneiss. Les vitesses de dé mouillage sont équivalentes pour la Diorite et le Calcaire 1. En général, la vitesse de dé mouillage augmente lorsque la température de l’eau augmente. Les différences de vitesse de dé mouillage pour la Diorite et le Calcaire 1 ne sont pas significatives.

Le phénomène de dé mouillage est accéléré par la hausse de la température. Comme précédemment, cela s’explique par la dépendance à la température de la viscosité du bitume. Il est important de noter qu’il semble exister une température critique entre 40 et 58°C où le bitume est trop visqueux pour être déplacé par l’eau à la surface du granulat, même pour des minéralogies fortement susceptibles à l’eau (Quartzite et Gneiss). Les forces volumiques visqueuses prennent plus d’importance que les forces surfaciques. Le dé mouillage spontané n’est pas activé. D’après la caractérisation du bitume donnée dans le Chapitre II, cette température est proche de la Température Bille Anneau du bitume 35/50 qui est de 53°C (Chapitre II).

3.3 Bilan

Lorsque la température du granulat est abaissée lors de la mise en contact des matériaux, le mouillage du bitume sur le granulat est limité. Les forces adhésives entre les deux constituants sont plus faibles. D’après l’étude du dé mouillage, la valeur de SRe n’est pas impactée. Le dé mouillage relatif n’est donc pas plus important. Cependant, les vitesses de dé mouillage initiales sont plus élevées pour des températures de dépôt faibles. Le dé mouillage est donc accéléré.

Lorsque la température de l’eau augmente, la valeur de SRe diminue et les valeurs de constante de temps diminuent alors que celles des vitesses de dé mouillage augmentent. Le dé mouillage est donc plus important et plus rapide.

4. Influence de la nature des constituants sur le démouillage

Des granulats de cinq minéralogies différentes et prélevés dans sept carrières différentes sont étudiés. Ces minéralogies sont en partie représentatives de la diversité pétrographique française : Quartzite, Calcaire, Diorite, Basalte et Gneiss. Concernant le liant, deux bitumes de grade 35/50 et 70/100 ont été utilisés. Les deux bitumes sont de nature paraffinique. Les matériaux utilisés sont présentés dans le Tableau III-8. Les différentes caractérisations de ces matériaux ont été présentées dans le Chapitre II.

Tableau III-8 : Liste des matériaux utilisés pour l'étude.

Granulats	Bitume
Basalte	
Calcaire 1	35/50
Calcaire 2	35/50 RTFOT
Calcaire 3	35/50 RTFOT + PAV
Diorite	70/100
Gneiss	
Quartzite	

4.1 Influence de la nature des granulats

La Figure III-27 présente les conditions expérimentales utilisées pour étudier l’influence de la nature des granulats sur le démouillage. Seul le bitume 35/50 est utilisé.

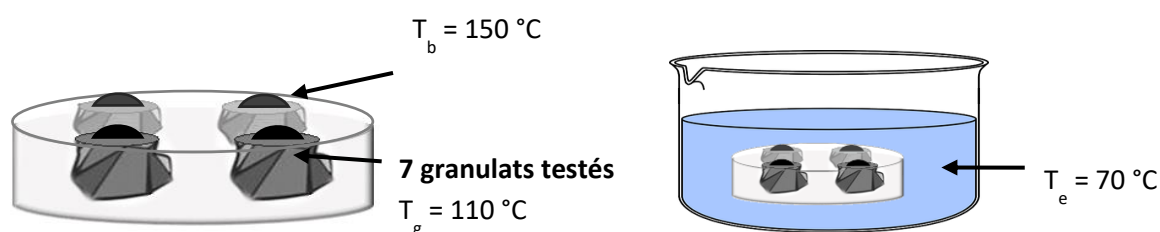


Figure III-27 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de la nature des granulats.

Pour l’ensemble des échantillons, le volume moyen des gouttes déposées est de $9,1 \pm 2,0\ \mu\text{L}$. Les résultats sont présentés dans une première partie avant les interprétations.

4.1.1 Influence de la minéralogie

La Figure III-28 présente l’évolution de la surface relative en fonction du temps d’immersion dans l’eau à 70 °C . Les points expérimentaux (notés exp) ont été superposés aux courbes théoriques (notées th) en ligne continue ou pointillée. L’allure de la courbe dépend de la minéralogie du granulat. En général,

la surface relative atteint une valeur constante après 100 minutes d’immersion sauf pour la Diorite où l’équilibre ne semble pas être atteint.

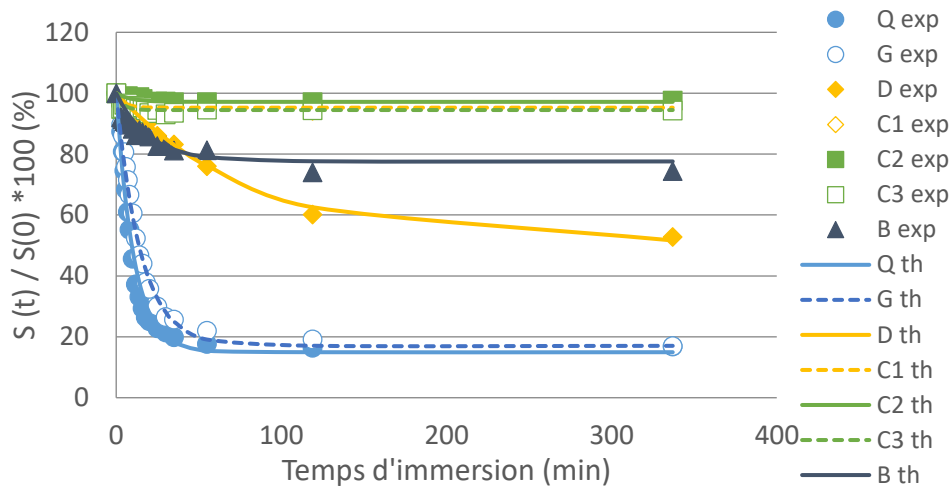


Figure III-28 : Evolution de la surface de la goutte en fonction du temps d'immersion.

Le Tableau III-9 répertorie les valeurs de SRe pour les différents granulats étudiés, obtenues à partir de l'Equation III-2. La moyenne et l'écart type sont calculés sur les 4 mesures réalisées.

Tableau III-9 : Valeur de SRe pour les différents granulats étudiés avec le bitume 35/50 B – D Tb = 150°C, Tg = 110°C et Te = 70°C.

Minéralogie	Valeur de SRe	Classement ANOVA	
Quartzite	14,9 ± 2,8	A	
Gneiss	16,9 ± 0,6	A	
Diorite	50,8 ± 1,9		B
Basalte	77,6 ± 3,0		C
Calcaire 3	93,0 ± 0,9		D
Calcaire 1	94,7 ± 1,6		D E
Calcaire 2	95,3 ± 1,5		E

A partir de ces résultats, il est possible de classer les couples bitume/granulat selon leur susceptibilité au démouillage en présence d'eau. L'analyse ANOVA permet d'obtenir des groupes statistiquement différents en prenant en compte la valeur moyenne de SRe et l'écart type. Dans les conditions décrites précédemment, le Quartzite et le Gneiss présentent des performances équivalentes, la Diorite et le Basalte sont statistiquement différents. Enfin, le Calcaire 3 et le Calcaire 2 sont bien différents mais le Calcaire 1 ne se différencie d'aucun des deux autres Calcaires.

D'après la composition minéralogique déterminée précédemment (Chapitre II), le Quartzite et le Gneiss sont les deux granulats les plus siliceux alors que les 3 Calcaires n'en contiennent pas. La Figure III-29 présente l'évolution de SRe en fonction de la teneur en silice déterminée par micro fluorescence X (cf Chapitre II).

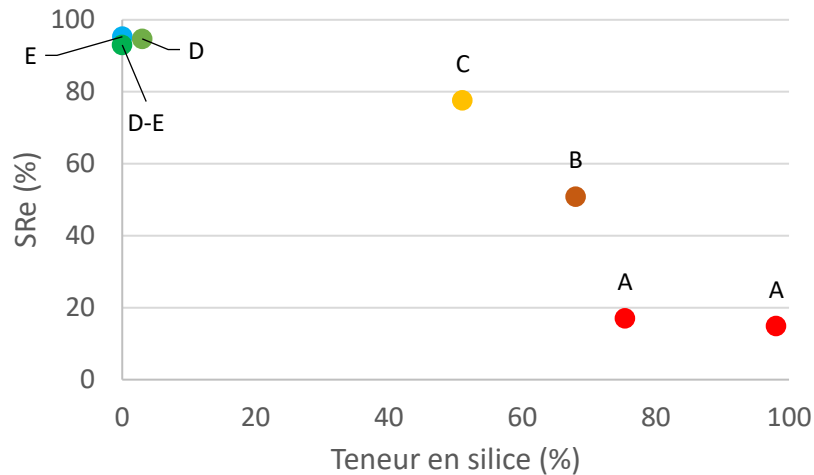


Figure III-29 : SRe en fonction de la teneur en silice des granulats étudiés.

D'après les valeurs de SRe, plus les granulats contiennent de la silice, plus le couple bitume/granulat est susceptible à l'eau. Cette tendance a été identifiée quelles que soient les conditions de dépôt et d'immersion, ainsi que pour le bitume 70/100. Ces résultats sont en accord avec la bibliographie [RILEM, 2015][Amelian, 2014][Grönniger, 2010].

L'influence de la minéralogie sur les valeurs des constantes de temps n'est pas présentée car celles-ci ne peuvent être extraites que pour deux granulats sur sept. Cependant, la cinétique de démoillage peut être étudiée à partir des valeurs de vitesses de démoillage initiale. La Figure III-30 représente l'évolution de la vitesse de démoillage en fonction du temps d'immersion pour les sept granulats de l'étude.

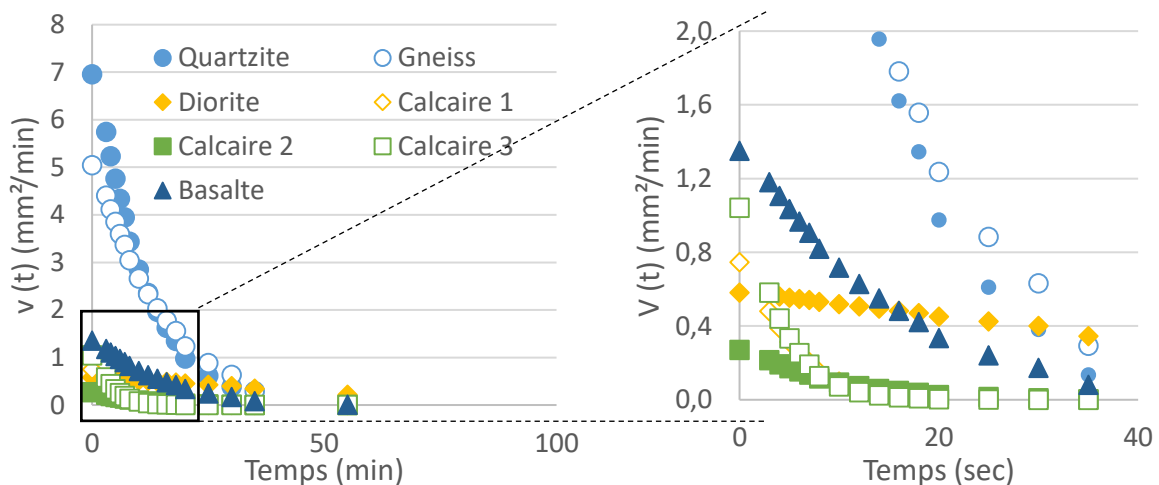


Figure III-30 : Evolution de la vitesse de démoillage avec le temps.

Le volume de la goutte varie de 7 à 11 μL . D'après la valeur de la longueur capillaire κ^{-1} , la forme de la goutte peut être apparentée en général à une calotte sphérique. Dans ce cas, l'angle de contact au point triple peut être calculé à partir de l'équation de Basu Foister :

$$\cos \theta_d = \frac{1 - \left(\frac{h}{R}\right)^2}{1 + \left(\frac{h}{R}\right)^2} \quad \text{Équation III-10}$$

Quelle que soit la minéralogie du substrat, l’angle de contact initial dans l’eau est proche de 39°. La vitesse initiale de démouillage n’est influencée que par la minéralogie du granulat. Au cours de l’immersion, le système évolue mais de manière différente en fonction de la minéralogie. Seules les vitesses initiales de démouillage sont comparées. Pour les trois Calcaires, la vitesse de démouillage initiale est inférieure à 1,0 mm²/min puis tend très rapidement vers 0, environ 15 minutes après l’immersion. L’état d’équilibre dans l’eau est très proche de celui dans l’air, l’étape de transition est donc très courte. Les vitesses de démouillage initiales pour le Gneiss et le Quartzite sont plus élevées, environ 5 et 7 fois plus que pour les Calcaires. L’équilibre est atteint également plus tardivement, environ 50 minutes après l’immersion. Le comportement du Basalte est proche de celui des Calcaires, avec une vitesse de démouillage initiale légèrement plus élevée de 1,4 mm²/min. La période de transition est cependant plus longue et l’équilibre dans l’eau est atteint après 50 minutes (contre 25 minutes pour les Calcaires). Enfin, la vitesse de démouillage de la Diorite est très faible.

Finalement, d’après les indicateurs étudiés pour décrire l’évolution de l’interface bitume/granat, il apparaît que le phénomène de démouillage est lent et peu important dans le cas des trois Calcaires étudiés. Au contraire, pour le Quartzite et le Gneiss qui sont les granulats contenant le plus de silice, le démouillage est important et rapide. Enfin, pour des granulats qui présentent une composition minéralogique plus hétérogène, l’importance du démouillage à l’équilibre dépend de leur teneur en silice.

4.1.2 Interprétation à partir de l’observation de la forme des gouttes

4.1.2.1 Cas des Calcaires et du Quartzite

En début de chapitre, l’équation d’Young a été utilisée pour montrer que l’angle de contact au point triple avait tendance à augmenter en présence d’eau et à tendre vers une valeur supérieure à 90°. La même méthodologie est utilisée pour déterminer les tendances sur la valeur de l’angle de contact dans l’eau en fonction de la minéralogie.

Dans l’eau, l’angle est défini par :

$$\cos \vartheta = \frac{\gamma_{GE} - \gamma_{GB}}{\gamma_{BE}} \quad \text{Équation III-11}$$

Les valeurs d’énergies de surface des granulats ont été présentées dans le Chapitre II (Paragraphe 4.3.1). A partir de ces valeurs et de l’expression des énergies interfaciales γ_{GE} et γ_{GB} , le Tableau III-10 présente les tendances attendues en fonction de la minéralogie.

Tableau III-10 : Description des tendances attendues pour les tensions interfaciales et l’angle de contact dans l’eau en fonction de la minéralogie.

Grandeur	Tendances attendues en fonction de la minéralogie
γ_{BE}	Ne dépend pas de la minéralogie
γ_{GE}	γ_{GE} (Calcaire) > γ_{GE} (Quartzite)
γ_{GB}	γ_{GB} (Calcaire) < γ_{GB} (Quartzite)
ϑ	$90 < \vartheta_{eau}$ (Calcaire) < ϑ_{eau} (Quartzite)

D’après ces tendances, l’angle de contact ϑ dans l’eau est plus élevé pour le Quartzite que pour les Calcaires. Quelle que soit la minéralogie, l’angle de contact est supérieur à 90°. Cependant, l’augmentation de l’angle de contact n’est pas toujours observée. La Figure III-31 montre les échantillons à la fin de l’essai d’immersion.

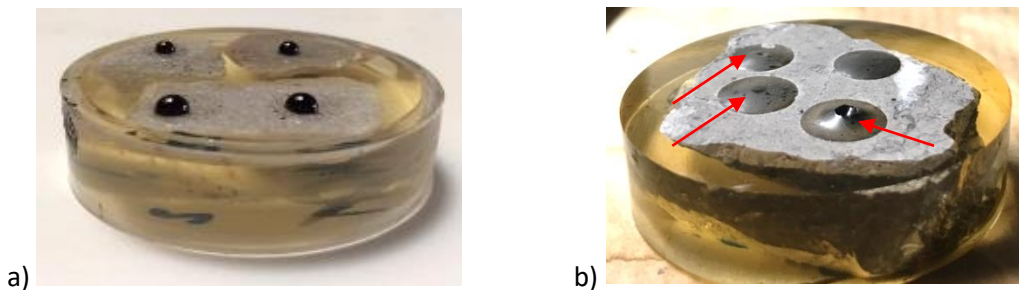


Figure III-31 : Photographie des échantillons après immersion à 70°C a) Quartzite b) Calcaire 3.

La Figure III-31a montre l’aspect d’un échantillon de Quartzite à l’équilibre après immersion. Le film de bitume s’est partiellement détaché de la surface du granulat. La goutte de bitume s’est fortement contractée, d’où la faible valeur de SRe, mais a conservé une forme de calotte sphérique. Dans le cas du substrat Calcaire 3 (Figure III-31b), le diamètre de la goutte évolue peu lors de l’immersion, d’où la valeur de SRe supérieure à 90%. Cependant, la forme du film de bitume a évolué : il ne présente plus la forme d’une calotte sphérique mais celle d’un film avec un cratère plus ou moins important au centre. En effet, le point triple ne glisse pas et reste fixé sur le substrat. Cependant, le volume de bitume cherche à minimiser sa surface avec l’eau. Pour comprendre ce phénomène, l’équation de Laplace a été utilisée. Elle permet de décrire la différence de pression entre l’intérieur et l’extérieur du film de bitume et sa courbure moyenne C :

$$C = \frac{1}{2} \left(\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} + \frac{z'}{r(1+z'^2)^{1/2}} \right) \quad \text{Équation III-12}$$

Les résultats de la courbure calculée en résolvant l’équation dans le cas d’un point triple glissant (Quartzite) ou fixe (Calcaire) sont illustrés dans la Figure III-32. Le détail du calcul effectué par Jean Michel Piau est décrit en Annexe III-4.

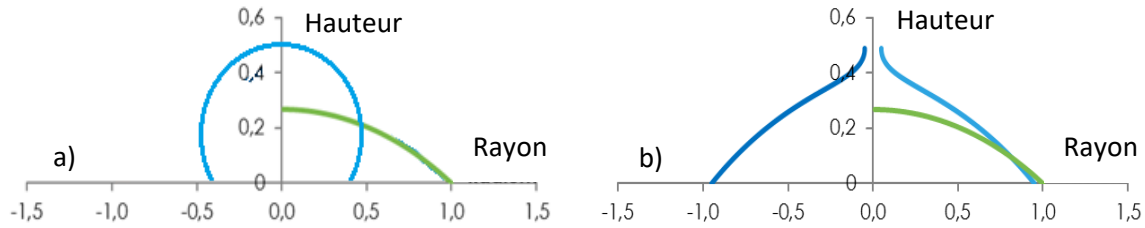


Figure III-32 : Prédiction du profil de goutte dans le cas a) du Quartzite b) du Calcaire. Profil vert : état initial et Profil bleu : état final.

La courbe verte représente un profil de calotte sphérique, qui correspond à l’état initial de la goutte de bitume avant l’immersion. La courbe bleue représente le profil théorique de la goutte après immersion. Dans le cas du Quartzite, le point triple glisse à la surface du granulat, le ménisque tend vers une nouvelle forme de calotte sphérique correspondant à un nouvel angle de contact. Dans le cas du Calcaire où le mouvement du point triple est difficile ou lent, la surface de la goutte évolue à volume constant vers une nouvelle forme en gardant une courbure moyenne constante. Cette nouvelle forme présente un point d’inflexion avec une courbure convexe au lieu de concave, ce qui amène à l’apparition d’un cratère au sommet de la goutte.

La forme de la goutte observée dans le cas du Quartzite est proche de la forme attendue à partir des valeurs des tensions interfaciales et des Equations III-11 et III-12. L’angle de contact n’est pas supérieur à 90° dans le cas des Calcaires. Les forces d’adhésion à l’interface en présence d’eau peuvent alors être définies comme l’écart entre l’équilibre théorique attendu et l’équilibre effectivement observé. Plus les systèmes sont proches, plus les forces d’adhésion sont faibles. Les forces d’adhésion en présence d’eau des couples bitume/Calcaire sont manifestement plus élevées que celle du couple bitume/Quartzite.

4.1.2.2 Cas de la Diorite

Il a été observé que le démouillage était plus lent dans le cas de la Diorite (Figure III-30). L’état de transition est le plus long et l’équilibre ne semble pas atteint après 100 minutes. Cela peut être dû à la présence de gros cristaux (ou phéno cristaux) de composition différente, qui vont présenter une interface plus ou moins susceptible au démouillage. La Figure III-33 présente ce phénomène de démouillage irrégulier, avec la présence de points d’accroche et de points de glissement.

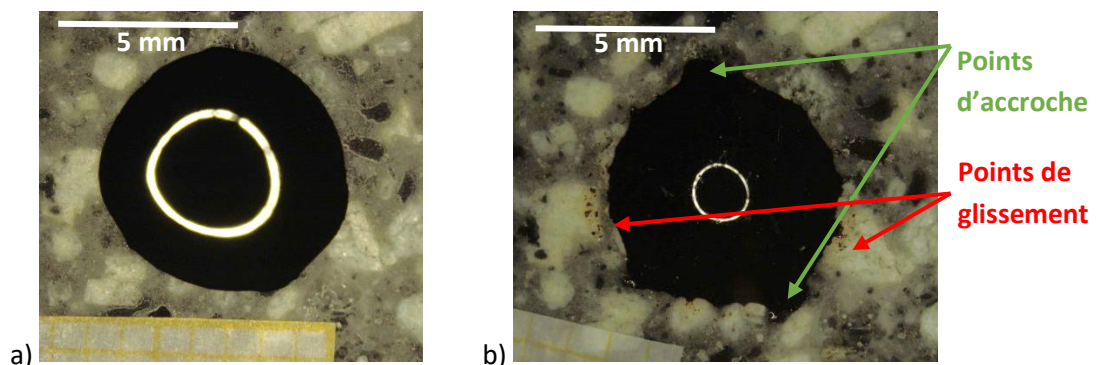


Figure III-33 : Aspect de la goutte de bitume sur la Diorite à t = 0 min et à t = 35 min d’immersion.

Au début de l'immersion, la goutte présente des bords lisses. Après 35 minutes d'immersion, sur les minéraux les plus clairs, le film de bitume s'est retiré, alors que sur des minéraux plus foncés, le bitume ne s'est pas retiré : le démouillage est irrégulier. L'observation de lames minces présentée dans le Chapitre II a permis d'évaluer la porosité du granulat ainsi que de caractériser la minéralogie des granulats étudiés. La Diorite montrée sur la Figure III-33 ne présente pas de porosité. Le démouillage irrégulier n'est donc pas dû à la présence de cavités en surface mais à la nature minéralogique. A partir de l'analyse minéralogique présentée dans le Chapitre II, il est possible d'identifier les minéraux présentant une interface susceptible au démouillage ou non. Il apparaît donc que les minéraux les plus susceptibles sont les quartz (minéraux blancs) alors que les minéraux non susceptibles sont des feldspaths plagioclases. Ces observations confirment les résultats précédemment observés : à l'échelle du granulat, plus la teneur en silice est importante, plus le granulat est susceptible au démouillage.

Ces résultats ont été complétés avec l'évaluation du démouillage d'une goutte de bitume sur des minéraux purs polis. Les résultats de ces séries sont présentés dans l'Annexe III-5. Plusieurs feldspaths ont notamment été comparés. D'après les valeurs de SRe, il semble que la présence de potassium soit favorable au démouillage alors que la présence de sodium et de calcium permette d'obtenir des forces d'adhésion plus importantes en présence d'eau.

4.2 Influence de la nature du bitume

4.2.1 Influence du degré d'oxydation du bitume

La Figure III-34 présente les conditions expérimentales utilisées pour étudier l'influence du degré d'oxydation du bitume sur le démouillage. Les gouttes sont déposées sur le Quartzite, le Gneiss et le Calcaire 1. Le bitume a été vieilli en le soumettant successivement à l'essai RTFOT (NF EN 12 607-1) puis à l'essai PAV (NF EN 14 769).

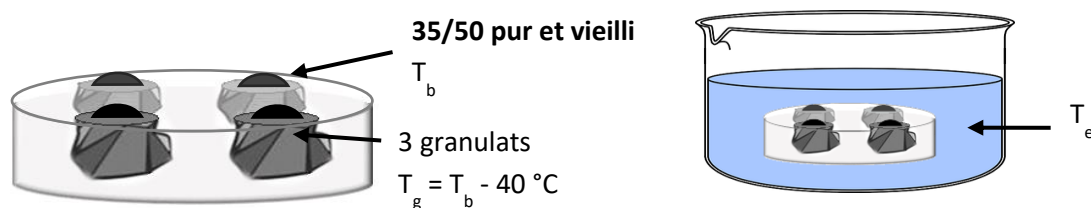


Figure III-34 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence du vieillissement du bitume.

Afin de s'affranchir de la viscosité du bitume, le dépôt des gouttes et l'immersion sont réalisés à équiviscosité : la viscosité du bitume au dépôt doit être de $0,27 \pm 0,03$ Pa.s et celle dans l'eau de 145 ± 3 Pa.s. Le Tableau III-11 résume les conditions des essais étudiés. Les valeurs de viscosité du bitume sont obtenues à partir de la caractérisation rhéologique des bitumes présentée dans le Chapitre II. La teneur en asphaltènes déterminée selon la norme NF T60-115 et l'indice sulfoxyde mesuré par infrarouge sont deux indicateurs du degré d'oxydation du bitume. Leurs valeurs pour les différents bitumes sont également présentées dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Bilan des températures et viscosités associées des liants.

	B – D	B – D RTFOT	B – D RTFOT + PAV
Température du bitume au dépôt	150°C	155°C	162°C
Viscosité du bitume à la température de dépôt	0,27 Pa.s	0,24 Pa.s	0,27 Pa.s
Température du granulat au dépôt	110°C	115°C	122°C
Température de l’eau	65°C	71°C	81°C
Viscosité du bitume dans l’eau lors de l’immersion	148 Pa.s	144 Pa.s	147 Pa.s
Teneur en asphaltènes (%)	11,8	14,2	18,0
Indice Sulfoxyde infrarouge	5,6	10,1	16,0

Pour une viscosité donnée, la température de dépôt et la température d’immersion augmentent lorsque le degré d’oxydation du bitume augmente. Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet, lors du vieillissement du bitume, les propriétés rhéologiques et chimiques du bitume évoluent : certaines familles chimiques s’oxydent, ce qui se traduit par un enrichissement en asphaltènes et une augmentation de la viscosité du bitume [Chambard, 2004].

Pour l’ensemble des échantillons, le volume moyen des gouttes déposées est de $9,4 \pm 2,2 \mu\text{L}$. La Figure III-35 présente l’évolution des valeurs de SRe et τ en fonction de la teneur en asphaltènes du bitume dans le cas du Quartzite et du Calcaire 1. Les tendances dans le cas du Gneiss sont les mêmes que celles du Quartzite.

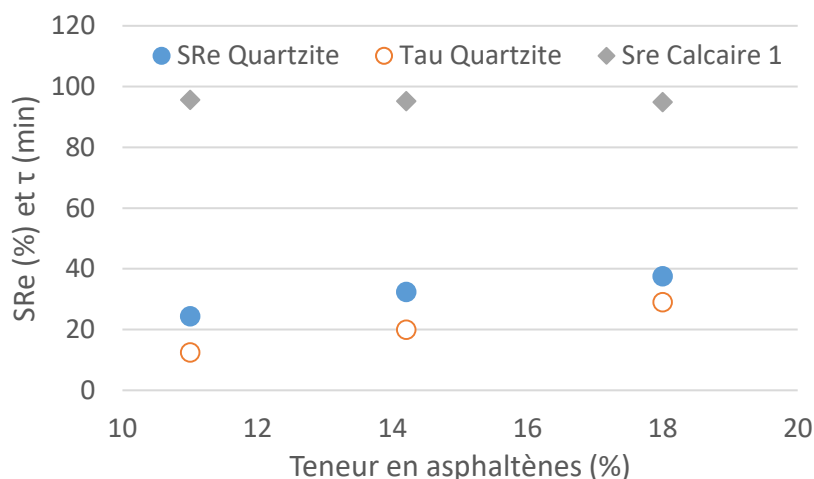


Figure III-35 : Evolution de SRe et τ en fonction de la teneur en asphaltènes.

Pour le Calcaire 1, l’oxydation du bitume n’a pas d’impact sur les valeurs de SRe. Pour le Quartzite, lorsque la teneur en asphaltènes augmente, la valeur de SRe augmente, ce qui est synonyme d’une contraction moins importante de la goutte de bitume à la surface. La valeur de la constante de temps τ augmente également, ce qui se traduit par un démouillage plus lent.

Le Tableau III-12 présente les vitesses de démouillage pour les différents couples étudiés.

Tableau III-12 : Influence du niveau d’oxydation du bitume sur les vitesses de démouillage initiales.

Vitesse de démouillage (mm ² /min)	B – D	B – D RTFOT	B – D RTFOT + PAV
Quartzite	5,7	3,2	2,1
Gneiss	1,7	1,3	1,2
Calcaire 1	1,6	0,6	0,4

Quel que soit l’essai, les angles de contact initiaux sont comparables ($34 \pm 3^\circ$). La vitesse de démouillage initiale est donc seulement influencée par la nature du bitume. Elle diminue avec le vieillissement du bitume, lorsque la teneur en asphaltènes augmente. Ces tendances peuvent s’expliquer par la polarité des asphaltènes. En effet, parmi les familles chimiques composant le bitume, les asphaltènes sont les composés les plus polaires grâce à la présence d’hétéroatomes tels que l’oxygène, le soufre ou l’azote [Chambard, 2004][Bissada, 2016][Lesueur, 2009]. Les interactions avec la surface du granulat par des liaisons hydrogènes semblent être plus fortes et l’action de l’eau moindre.

4.2.2 Grade du bitume

La Figure III-36 présente les conditions expérimentales utilisées pour étudier l’influence du grade de bitume sur le démouillage. Les gouttes sont déposées sur le Quartzite, le Gneiss et le Calcaire 1.

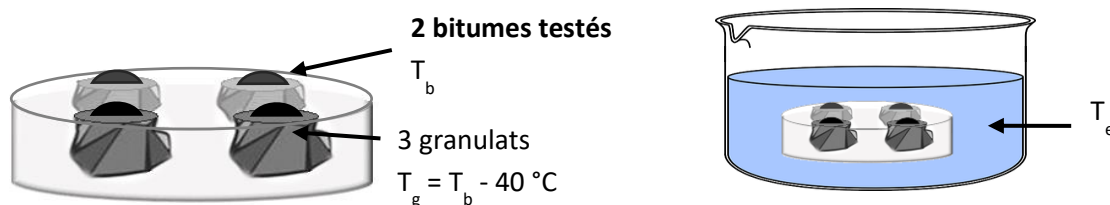


Figure III-36 : Conditions expérimentales pour évaluer l’influence du grade du bitume.

Afin de s’affranchir de la viscosité du bitume, le dépôt des gouttes et l’immersion sont réalisés à équiviscosité : la viscosité du bitume au dépôt doit être de $0,27 \pm 0,03$ Pa.s et celle dans l’eau de 85 ± 3 Pa.s. Le Tableau III-13 résume les conditions des essais étudiés.

Les valeurs de viscosité du bitume sont obtenues à partir de la caractérisation rhéologique des bitumes présentée dans le Chapitre II. D’après les analyses chimiques des bitumes présentées dans le Chapitre II, les deux liants se différencient essentiellement par leur rapport de la teneur en saturés sur la teneur en asphaltènes. Les indices sulfoxydes mesurés par infrarouge sont proches. L’ensemble des résultats est présenté dans le Tableau III-13. Un échantillon supplémentaire préparé avec le bitume 35/50 (B – D) est ajouté dans l’eau à 60°C. A cette température, la viscosité du bitume 35/50 est 3,5 fois plus élevée que celle du bitume 70/100 (B – M) (Tableau III-13).

Tableau III-13 : Bilan des températures et viscosités associées des liants.

	B – D	B – D	B – M
Température du bitume au dépôt	150°C	150°C	140°C
Viscosité du bitume à la température de dépôt	0,27 Pa.s	0,27 Pa.s	0,27 Pa.s
Température du granulat au dépôt	110°C	110°C	100°C
Température de l’eau	70°C	60°C	60°C
Viscosité du bitume dans l’eau lors de l’immersion	85 Pa.s	270 Pa.s	82 Pa.s
Rapport Saturé / Asphaltène	169	169	209
Indice Sulfoxyde infrarouge	5,6	5,6	6,9

Pour l’ensemble des échantillons, le volume moyen des gouttes déposées est de $9,2 \pm 2,1$ μ L. Le Tableau III-14 présente les résultats obtenus après l’essai de démouillage pour le Quartzite.

Tableau III-14 : Données associées aux différents grades de bitume sur le Quartzite.

	B – D	B – D	B – M
Température de l’eau	70°C	60°C	60°C
SRe (%)	$14,9 \pm 2,8$	$81,5 \pm 1,1$	$25,9 \pm 1,7$
τ (min)	$10,7 \pm 1,2$	$16,3 \pm 0,9$	$10,0 \pm 0,2$
Vitesse de démouillage initiale (mm²/min)	6,9	1,0	6,9

4.2.2.1 Effet de la viscosité du bitume

Pour les deux échantillons préparés avec le bitume 35/50 (B – D), les résultats suivent les mêmes tendances que ceux présentés dans le Paragraphe 3.2 (Chapitre III) sur l’influence de la température de l’eau. Lorsque la température de l’eau augmente, la valeur de SRe diminue ce qui signifie que la goutte s’est plus contractée. La valeur de la constante de temps diminue tandis que la vitesse de démouillage augmente. Le démouillage s’accélère avec l’augmentation de la température.

Pour les deux échantillons immergés dans l’eau à 60°C, les deux bitumes sont utilisés. La valeur de SRe est plus élevée pour le bitume 35/50 que pour le bitume 70/100 (B – M). Le retrait du film de bitume est donc moins important. La valeur de la constante de temps τ est plus élevée pour le bitume 35/50 et la vitesse de démouillage est plus faible. Le démouillage est donc plus lent pour le bitume plus dur.

L’ensemble de ces résultats s’explique par les différences de viscosité des bitumes aux températures d’immersion associées. Pour un bitume donné, plus la température est élevée, plus la viscosité est faible et le démouillage est important et rapide. Pour une température donnée, plus le bitume est consistant, plus le démouillage est faible et lent.

4.2.2.2 Effet de la chimie du bitume

D'après les analyses chimiques des deux bitumes, le rapport de la teneur en résine sur la teneur en asphaltène est plus élevé et l'indice sulfoxyde est légèrement plus important. Le bitume 70/100 semble donc plus polaire que le bitume 35/50.

Le bitume 35/50 à 70°C a une viscosité proche de celle du bitume 70/100 à 60°C. La viscosité du bitume n'impacte donc pas les résultats, seule la chimie du bitume influence la tenue à l'eau. Les indicateurs de la cinétique du démouillage (constante de temps et vitesse de démouillage initiale) ne sont pas impactés par la nature chimique du bitume. La valeur de SRe par contre est plus élevée pour le bitume 70/100.

A équivalence, moins le bitume est polaire, plus l'interface avec le Quartzite est susceptible au démouillage. En effet, plus la polarité est importante, plus les interactions adhésives avec le bitume sont importantes et résistent mieux à l'action de l'eau. Ces résultats sont en lien avec la théorie chimique de l'adhésion (Chapitre I, Paragraphe 3.2.2).

4.3 Bilan

L'influence de la nature du substrat et de la nature du bitume sur le phénomène de démouillage et sa cinétique a été étudiée. Plus la teneur en silice dans le granulat est importante, plus le glissement du film de bitume en présence d'eau est important et rapide. Dans le cas de matériaux basiques de type Calcaire, l'action de l'eau par déplacement du film de bitume n'a pas été observée. La force d'adhésion en présence d'eau a été définie par l'écart entre l'équilibre théorique, calculé à partir des énergies interfaciales des matériaux, et le profil des gouttes observé. Plus cet écart est important, plus les forces adhésives en présence d'eau sont fortes.

Le vieillissement du bitume s'accompagne d'une augmentation de la teneur en asphaltène et de la viscosité du bitume. Les deux bitumes étudiés diffèrent notamment par leur indice sulfoxyde. Pour une chimie de bitume donnée, lorsque la viscosité du bitume est plus faible, le démouillage est moins important et plus lent. Pour une viscosité donnée, il semble que plus la polarité du bitume est importante, moins le démouillage avec les granulats siliceux est important.

5. Bilan de l’étude du système modèle

L’essai développé pour analyser l’adhésion chimique des matériaux routiers en présence d’eau consiste à étudier le retrait d’une goutte de bitume à la surface d’un granulat poli en immersion. Nous avons défini ce phénomène comme étant du démoillage spontané. Grâce à ce nouvel essai d’immersion, l’influence de différents paramètres sur le démoillage de la goutte a pu être étudiée. Au préalable, l’influence du volume de la goutte sur le démoillage a permis de définir une gamme de volume (de 6 à 12 μL) adaptée.

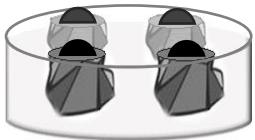
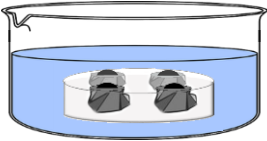
La méthode de traitement mise en place permet de classer différents couples bitume/granulat en fonction de la durabilité du collage en présence d’eau. Trois traceurs permettent d’effectuer ce classement :

- La valeur de S_{Re} à l’équilibre dans l’eau indique si le démoillage est plus ou moins important.
- La valeur de la constante de temps τ ainsi que la vitesse de démoillage initiale indiquent si le démoillage est rapide ou lent.

La préparation des échantillons et le procédé d’immersion permettent une bonne répétabilité des mesures avec des coefficients de variation inférieurs à 15% pour les différents traceurs.

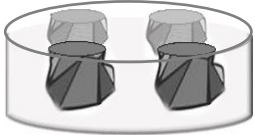

L’influence de différents paramètres d’essai a été étudiée. Le Tableau III-15 résume les résultats pour la température du granulat au dépôt et la température de l’eau lors de l’immersion. Ces résultats sont valables essentiellement pour des granulats dont la minéralogie présente une susceptibilité au démoillage, notamment les granulats acides comme le Quartzite.

Tableau III-15 : Influence des paramètres d’essai sur le démoillage.

Paramètre étudié	Résultats pour les granulats acides.
 <p>Température du granulat lors du dépôt d’une goutte de bitume chaud</p>	<p>Lorsque la température du granulat lors du dépôt diminue :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L’intensité du démoillage n’est pas impactée. - Le démoillage est plus rapide. <p>Les résultats obtenus peuvent s’expliquer par des liens adhésifs moins forts :</p> <ul style="list-style-type: none"> - La migration des espèces polaires dans le bitume diminue car le bitume se fige au contact d’un granulat plus froid. - Les porosités ne sont pas remplies par le bitume car il n’est pas suffisamment fluide.
 <p>Température de l’eau lors de l’immersion</p>	<p>Lorsque la température de l’eau augmente, généralement :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Le démoillage est plus important. - Le démoillage est plus rapide. <p>Ces résultats s’expliquent par la viscosité du bitume qui dépend de la température : plus le bitume est fluide, plus l’eau peut rompre les liaisons adhésives facilement et rapidement.</p>

L'influence de la nature des constituants a également été étudiée. Les principaux résultats sont regroupés dans le Tableau III-16.

Tableau III-16 : Influence de la nature des constituants sur le démoillage.

Paramètre étudié	Résultats
 <p data-bbox="240 674 513 741">Nature minéralogique des granulats</p>	<p data-bbox="560 479 1018 510">Lorsque la teneur en silice augmente :</p> <ul data-bbox="608 517 1075 584" style="list-style-type: none">- Le démoillage est plus important.- Le démoillage est plus rapide. <p data-bbox="560 589 1374 620">Le démoillage n'est pas observé dans le cas des granulats Calcaires.</p> <p data-bbox="560 658 1374 757">Plus l'écart est important entre le profil théorique (obtenu à partir de l'Equation d'Young-Dupré) et le profil expérimental, plus les forces adhésives en présence d'eau sont faibles.</p>
 <p data-bbox="268 1010 488 1041">Nature du bitume</p>	<p data-bbox="560 792 1374 891">La polarité du bitume dépend de la nature du bitume et de son degré d'oxydation. Pour des granulats siliceux, lorsque la polarité du bitume augmente :</p> <ul data-bbox="608 898 1098 965" style="list-style-type: none">- Le démoillage est moins important.- Le démoillage est moins rapide. <p data-bbox="560 1005 1374 1072">Cela s'explique par les interactions chimiques entre le bitume et le granulat qui sont plus importantes quand la polarité augmente.</p>

CHAPITRE IV
SELECTION D'UN ESSAI
NORMALISE DISCRIMINANT
POUR EVALUER LA TENUE A
L'EAU

1 . Introduction

Dans le Chapitre II, des essais permettant de différencier deux couples bitume/granat composés de Calcaire 1 ou de Quartzite ont été réalisés dans les conditions recommandées par les normes Pr XP T66-043-2 et NF EN 12697-12. La différence de performances entre les deux formules a été jugée faible aux vues des caractéristiques physico-chimiques très différentes des granulats utilisés. Il a été conclu que les essais étaient peu discriminants. Dans le Chapitre III, il a été démontré que pour un même bitume, l'amplitude et la cinétique du démouillage dépendent fortement de la minéralogie du granulat traité, du temps d'immersion et de la température de l'eau.

Dans la première partie de ce Chapitre, des essais de tenue à l'eau sur un mélange foisonné sont effectués. Ces essais ont également pour but d'évaluer le retrait du film de bitume à la surface des granulats. Trois essais sont utilisés : l'immersion statique selon la norme Pr XP T66-043-2, le « Boiling Test » selon la norme ASTM D3625 et le « Rolling Bottle » selon la norme NF EN 12697-11 – A. L'objectif de l'analyse est de déterminer le pouvoir discriminant des essais et leur pertinence à évaluer le démouillage. Dans un premier temps, les résultats de ces trois essais sont comparés entre eux pour évaluer l'impact des conditions expérimentales sur la tenue à l'eau des mélanges. Dans un second temps, les résultats sont comparés à ceux obtenus dans le Chapitre III pour étudier la capacité des essais à évaluer effectivement le démouillage spontané, sans impliquer d'autre mécanisme de dégradation.

Dans une deuxième partie, la tenue à l'eau de mélanges compactés est évaluée grâce à différents essais normalisés. Ceux-ci diffèrent notamment par les conditions d'immersion des échantillons et le mode de sollicitations des éprouvettes. L'objectif est d'étudier d'abord l'impact des conditions d'essai et de formulation sur les mécanismes de dégradation des échantillons en présence d'eau et ensuite de déterminer l'essai le plus adapté en fonction du mode de dégradation observé au sein des échantillons.

Enfin, l'influence de différents paramètres sur la capacité des essais à différencier des formules vis-à-vis de leur tenue à l'eau est évaluée. L'objectif est de rendre les essais plus discriminants en sévérant par exemple les conditions d'immersion.

2. Essai de démouillage sur matériaux foisonnés

Dans cette partie, des essais de démouillage sur des matériaux foisonnés (c'est-à-dire non compactés) ont été réalisés dans différentes conditions. Le résultat de ces essais consiste à évaluer visuellement le retrait du film de bitume de la surface du granulat qui peut se produire lors de leur immersion dans l'eau. La norme Pr XP T66-043-2 (essai noté IS) a été utilisée à nouveau pour évaluer la tenue à l'eau de granulats testés dans le Chapitre III. Deux autres essais d'immersion de mélanges foisonnés ont été utilisés : l'essai du « Boiling Test » (Norme ASTM D3625 – essai noté BT) est réalisé avec une température de l'eau plus élevée que celle de la norme Pr XP T66-043-2 et celui du « Rolling Bottle » (Norme NF EN 12697-11 – A – essai noté RB) introduit une agitation des granulats contrairement aux deux autres protocoles expérimentaux. Pour améliorer la lecture de l'état d'enrobage résiduel, un protocole de prises de photos et de traitement d'images a été mis en place. La surface de granulat enrobée résiduelle est calculée grâce à ce protocole après immersion et comparée afin de discriminer

les essais. La méthodologie expérimentale utilisée pour comparer les trois essais est décrite puis les résultats des essais sont présentés.

2.1 Méthodologie expérimentale

Les paragraphes suivants décrivent le principe des essais et la mise en place du traitement d'images qui permet la lecture du résultat. Pour l'ensemble de l'étude, le terme granulat désigne le substrat minéral de manière général, dont la taille moyenne est comprise entre 6 et 10 mm pour ces essais.

2.1.1 Description des essais sur matériaux foisonnés

Le principe des trois essais consiste à immerger un échantillon de granulats 6/10 préalablement enrobé par du bitume. Cependant la quantité de matériaux à préparer ainsi que la teneur en bitume (qui influe sur l'épaisseur du film de bitume sur le granulat) diffèrent selon la norme employée.

L'impact des conditions d'immersion, c'est-à-dire la température de l'eau et la durée d'immersion a été étudié. Pour découpler l'influence du conditionnement de celle de la teneur en bitume, les échantillons doivent être préparés de manière strictement identique. La préparation de l'échantillon décrite dans le projet de norme Pr XP T66-043-2 est choisie comme référence. Le Tableau IV-1 résume les modifications apportées à la préparation des échantillons.

Tableau IV-1 : Présentation des dérogations aux normes pour les préparations des échantillons.

Référence de la norme Codification de l'essai	Conditions de préparation des échantillons décrites dans la norme	Conditions de préparation des échantillons pour ce travail
Pr XP T66-043-2 Immersion statique (IS)	100 ± 5 g de granulats 6/10 lavés et séchés 5 ± 0,5 g de bitume (soit 5ppc de liant) 150 ± 5 °C	100 g de granulats 6/10 lavés et séchés 5 g de bitume (soit 5ppc de liant) 150 ± 5 °C
ASTM D3625 "Boiling Test" (BT)	250 g de granulats enrobés	250 g de granulats 6/10 lavés et séchés 12,5 g de bitume (soit 5ppc de liant) 150 ± 5 °C
NF EN 12697-11 – A "Rolling Bottle" (RB)	510 ± 2 g de granulats 6/10 lavés et séchés 17 ± 0,2 g de bitume (soit 3,3ppc de liant) 160 ± 5 °C	510 g de granulats 6/10 lavés et séchés 25,5 g de bitume (soit 5ppc de liant) 150 ± 5 °C

Le matériel utilisé est toujours le même (étuve, bol de malaxage...) et un seul opérateur a préparé l'ensemble des échantillons. Le temps de mélange est également fixé à 30 secondes. Les échantillons enrobés sont ensuite immergés dans les conditions décrites par le Tableau IV-2. Pour les trois essais

choisis, plus la température d'immersion est élevée, plus la durée d'immersion est courte. Les essais à 60°C et dans l'eau bouillante sont deux essais d'immersion statique alors que l'essai de « Rolling Bottle » à température ambiante (température mesurée pendant l'essai $\approx 20^\circ\text{C}$) est une immersion dynamique.

Tableau IV-2 : Présentation des conditions d'immersion des essais sur les matériaux foisonnés.

Essai	Conditions d'immersion et de lecture du résultat
Immersion statique (IS)	Echantillon tiède immergé pendant 20 ± 4 heures dans de l'eau distillée à $60 \pm 3^\circ\text{C}$. Lecture visuelle du résultat dès la fin de l'essai
Boiling Test (BT)	Echantillon à 85°C immergé dans de l'eau distillée bouillante pendant 10 ± 1 minutes. Lecture du résultat après être revenu à température ambiante
Rolling Bottle (RB)	Echantillon froid immergé dans de l'eau distillée à 5°C puis roulement horizontal des bouteilles à une vitesse de 60 tr/min à température ambiante. Lecture du résultat après 6, 24 et 48 heures ± 15 min

2.1.2 Mise en place d'une procédure de traitement d'images

Dans les normes, après immersion, les échantillons sont observés visuellement pour évaluer le pourcentage de surface granulaire encore enrobée par le bitume. Pour faciliter la lecture du résultat, un guide de notation disponible dans la norme Pr XP T66-043-2 a été utilisé. Le guide est présenté dans la Figure IV-1.

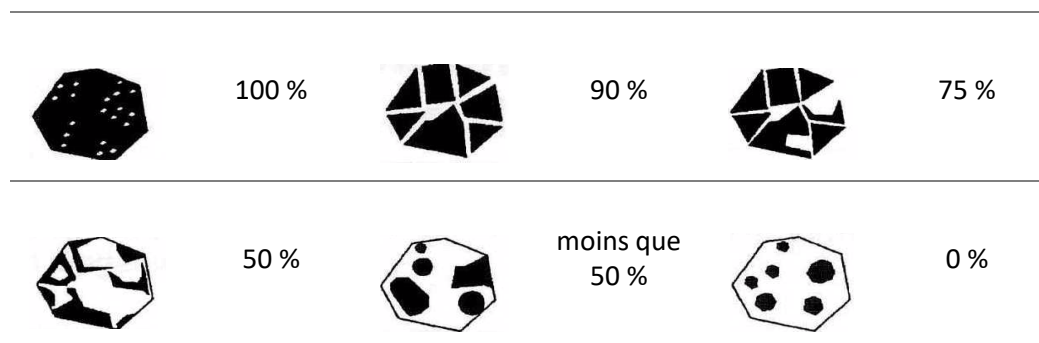


Figure IV-1 : Guide de notation issu du projet de norme Pr XP T66-043-2.

Cette méthode de lecture du résultat présente des limites qui sont listées ci-après.

- La méthode est subjective et le résultat dépend de l'opérateur. La lecture du résultat peut être réalisée par plusieurs opérateurs afin de produire une moyenne des résultats mais l'écart type peut être très élevé, de 4 à 21 % pour un essai croisé réalisé sur le « Rolling Bottle » entre huit laboratoires [RILEM, 2015].

- Le guide de notation donne une échelle à 10 ou 15 % près pour un granulat modèle. Cependant le démouillage peut être hétérogène sur la surface des granulats ce qui peut rendre la notation difficile.

De nombreuses études portent sur l'optimisation de la lecture du résultat [Amelian, 2014][Grönniger, 2010][Hamzah, 2014][Kallén, 2016][Lamperti, 2015]. En général, les méthodes sont basées sur le traitement numérique de photographies, où les différences de couleurs entre le granulat et le bitume permettent d'évaluer plus précisément le pourcentage de surface résiduelle recouverte après immersion.

De la même manière, dans ce travail et pour améliorer la répétabilité de la lecture du pourcentage et pour que le résultat soit indépendant de l'opérateur, un protocole de prises de photographies et de traitement des images a été mis en place. La Figure IV-2 montre le dispositif développé pour la prise d'images.

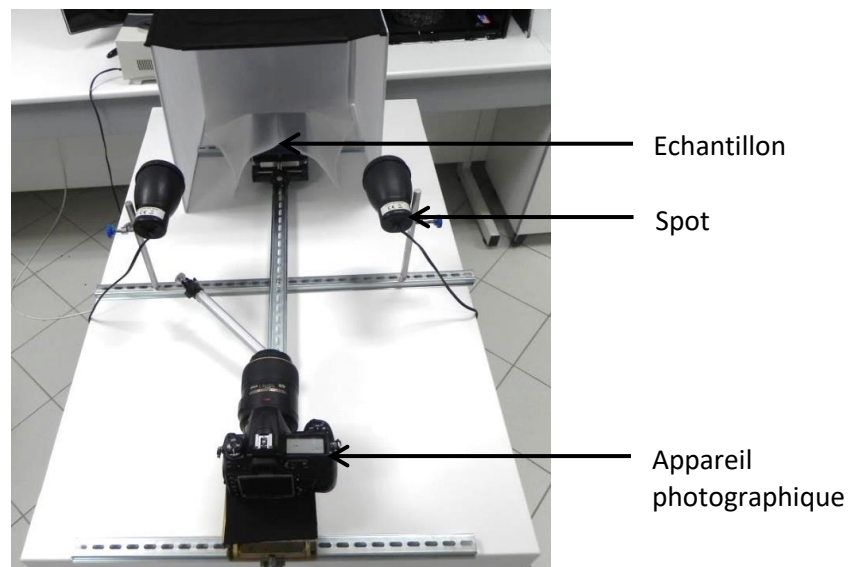


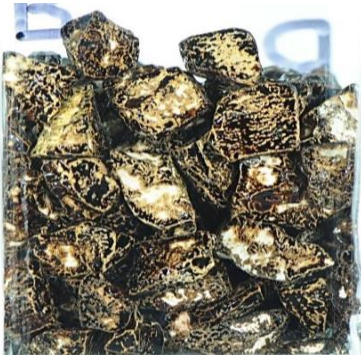

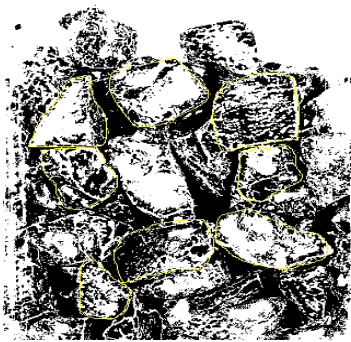
Figure IV-2 : Dispositif de prises de photos.

Après la phase d'immersion, l'échantillon de granulats partiellement enrobés est introduit dans un contenant en verre à faces planes lui-même placé sur un support. L'ensemble est ensuite installé dans un cube photographique dont les faces intérieures sont blanches pour optimiser la diffusion de la lumière. Deux spots sont orientés de manière à ce que le faisceau lumineux ne soit pas dirigé directement sur l'échantillon, afin de limiter les reflets de lumière sur le bitume. L'appareil photographique, placé à 70 cm de l'échantillon, est un modèle permettant la prise de clichés à très haute résolution (50 MP) et est équipé d'un objectif « macro » à focale fixe (100mm).

Chacune des quatre faces du contenant (notée de A à D) est photographiée. Les photographies subissent un premier traitement mis au point au laboratoire pour détecter les reflets résiduels lumineux sur le bitume grâce au logiciel ImageJ. Le logiciel permet de différencier les pixels blancs correspondant aux reflets car ils sont légèrement bleutés des pixels blancs associés au granulat qui tirent plus vers le jaune. Les reflets bleutés sont donc détectés et colorés en noir.

Le Tableau IV-3 décrit les différentes étapes du second traitement. La première étape consiste à transformer la photographie au format 8-bit avec différents niveaux de gris. L'étape finale réside dans l'application d'un filtre pour binariser l'image de la même manière que pour le traitement des clichés de gouttes de bitume sur la surface des granulats du Chapitre III, Paragraphe 2.2.

Tableau IV-3 : Description étape par étape du traitement d'images.

Photo originale	Passage de la photo au format 8-bit	Binarisation de l'image après sélection d'un niveau de gris et sélection de huit granulats
		

Dans cette étude, des photographies des granulats non enrobés ont été traitées avec la méthode décrite précédemment. Cela permet de déterminer le filtre à appliquer pour binariser l'image et différencier au mieux les pixels correspondant au bitume de ceux correspondant au granulat. Les différentes photographies des granulats sont présentées dans l'Annexe IV-1. Il a été établi qu'un filtre de 80 serait appliqué aux échantillons de granulats clairs (colorimétrie $L^* > 40$, voir Chapitre II) et un filtre de 50 serait appliqué aux granulats plus foncés comme le Basalte ($L^* < 40$). De plus, les images binarisées ont été comparées aux photographies d'origine pour valider les valeurs des filtres. Celles-ci sont comparables à des études précédentes qui utilisaient également des méthodes colorimétriques de traitement [Amelian, 2014][Hamzah, 2014][Paliukaitė, 2016].

Enfin, afin de déterminer le plus objectivement la surface enrobée résiduelle, huit granulats sont sélectionnés puis une analyse de la surface est effectuée pour déterminer le pourcentage de pixels noirs correspondant au bitume. La sélection manuelle des contours de granulats permet de ne pas fausser la mesure en sélectionnant des pixels noirs qui correspondraient à des interstices entre granulats et non au bitume. Le nombre de granulats à sélectionner a été déterminé par une pré-étude qui a montré que la sélection de huit granulats permettait d'avoir un résultat similaire (avec un écart type réduit) au pourcentage obtenu si tous les granulats présents sur l'image étaient sélectionnés. Les détails des résultats de cette étude sont présentés dans l'Annexe IV-2.

L'évaluation de la répétabilité du protocole de traitement d'images a également été réalisée. Cinq opérateurs ont effectué le traitement d'images. Les détails des résultats de cette étude sont présentés dans l'Annexe IV-2. L'écart type est d'environ 5%, ce qui est jusqu'à 4 fois plus faible que celui obtenu pour une observation visuelle [RILEM, 2015].

Pour s'assurer que le résultat soit représentatif de l'ensemble de l'échantillon, celui-ci est photographié sur ses quatre faces et les quatre photographies sont traitées. Le résultat final retenu est la moyenne des quatre pourcentages obtenus.

2.2 Comparaison des trois essais d'adhésivité normalisés (IS, RB et BT) sur matériaux foisonnés

Pour comparer les propriétés de tenue à l'eau de mélanges foisonnés dans les conditions d'immersion de trois essais normalisés, une analyse statistique ANOVA a été utilisée comme dans le Chapitre III. L'objectif de l'analyse est de déterminer le pouvoir discriminant des essais à partir de résultats issus des couples bitume/granat en utilisant le même liant et sept minéralogies différentes. Pour cela deux critères sont utilisés : d'une part l'écart de susceptibilité à l'eau entre le couple bitume/granat présentant la surface enrobée résiduelle la plus élevée et celui montrant la surface enrobée résiduelle la plus faible et d'autre part le nombre de groupes issus de l'analyse statistique (Annexe III-3). Ainsi, plus l'écart entre les deux extrema sera important et plus le nombre de groupes formés par l'analyse ANOVA sera grand, plus l'essai sera discriminant.

Les résultats seront ensuite comparés à ceux obtenus dans le Chapitre III pour le démoillage d'une goutte de bitume sur une surface polie. L'objectif est d'avoir l'essai le plus pertinent pour évaluer le démoillage spontané d'un mélange foisonné, sans ajouter d'autres mécanismes de dégradation.

Pour évaluer l'influence de la nature minéralogique du granulat sur la tenue à l'eau, la teneur en bitume a d'abord été fixée à 5 ppc dans le mélange pour l'ensemble des essais.

2.2.1 Essai d'immersion statique IS (selon la norme XP T66-043-2)

Les résultats de l'essai d'immersion statique obtenus par traitement d'image ainsi que les groupes issus de l'analyse ANOVA sont présentés dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Surface enrobée résiduelle après l'essai IS (Pr XP T66-043-2).

Minéralogie	Surface enrobée résiduelle (%)	Groupes ANOVA
Quartzite	46,2	A
Gneiss	52,9	A
Diorite	63,1	B
Basalte	73,1	C
Calcaire 3	73,8	C
Calcaire 1	74,2	D
Calcaire 2	85,1	E

Plus la surface enrobée résiduelle après immersion est faible, plus la susceptibilité au démoillage est importante. Suite à l'immersion statique, cinq groupes statistiques différents sont formés. Le Quartzite

et le Gneiss ne sont pas significativement différents. De la même manière, le Basalte et le Calcaire 3 présentent la même tenue à l'eau dans ces conditions d'immersion. Les Calcaires 1 et 2 montrent les meilleures résistances à l'action de l'eau et forment deux groupes distincts. Cependant, l'écart entre le granulat le plus susceptible à l'eau (le Quartzite avec 46 % de surface résiduelle recouverte) et le granulat montrant la meilleure résistance au démouillage (le Calcaire 2 avec 85 %) est faible.

La surface enrobée résiduelle est mise en relation avec la composition minéralogique. La Figure IV-3 présente l'évolution de la surface enrobée avec la teneur en silice.

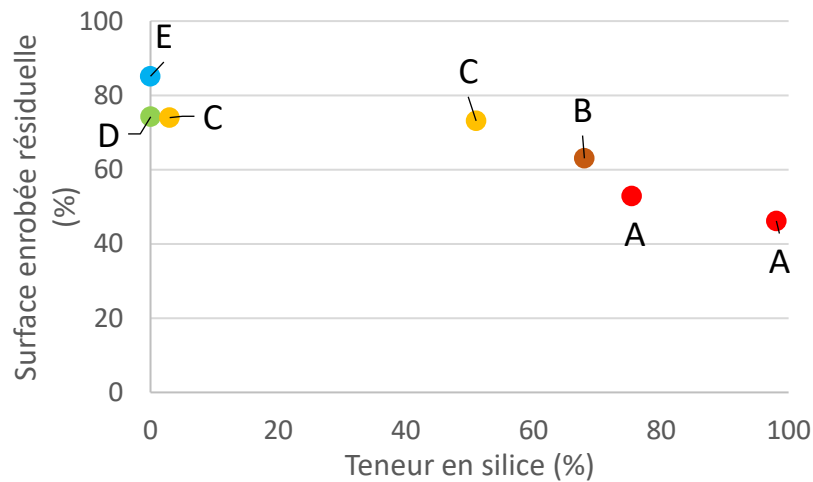


Figure IV-3 : Surface enrobée résiduelle en fonction de la teneur en silice.

La Figure IV-3 montre que plus la teneur en silice est importante, plus le couple bitume/granulat est susceptible à l'eau. Cette tendance est cohérente avec les résultats issus d'autres études [Bagampadde, 2006][Porot, 2015][Amelian, 2014][Grönniger, 2010]. Cette tendance est également comparable aux résultats obtenus dans le Chapitre III Paragraphe 4.1 sur l'influence de la nature des granulats.

2.2.2 Essai de « Boiling Test » BT (selon la norme ASTM D3625)

L'essai du « Boiling Test » a également été réalisé avec une teneur en bitume de 5 ppc, La surface enrobée résiduelle en fonction de la minéralogie des granulats ainsi que les groupes formés par l'analyse ANOVA sont présentés dans le Tableau IV-5.

Le classement est semblable à celui obtenu après l'essai d'immersion statique bien que quatre groupes statistiques soient établis. Le Quartzite présente la surface enrobée résiduelle la plus faible avec 24,2 % et est statistiquement différente du Gneiss. Le Basalte et les Calcaires 1 et 3 sont dans le même groupe statistique avec une surface enrobée résiduelle comprise entre 51,0 et 57,2 %. Le Calcaire 2 montre de très bonnes performances avec la valeur de surface résiduelle la plus élevée (74.8%).

Avec cet essai, l'écart entre les deux extrema est plus important que pour l'immersion statique (50,6%).

Tableau IV-5 : Surface enrobée résiduelle après l'essai BT (ASTM D3625).

Minéralogie	Surface enrobée résiduelle (%)	Groupes ANOVA	
Quartzite	24,2	A	
Gneiss	32,1	B	
Diorite	32,6	B	
Basalte	51,0		C
Calcaire 3	52,0		C
Calcaire 1	57,2		C
Calcaire 2	74,8		D

2.2.3 Essai du « Rolling Bottle » RB (selon la norme NF EN 12 697-11-A)

Le dernier essai de notre étude diffère des deux précédents par le mode de sollicitation et la température d'immersion. Dans ce cas, l'immersion est dynamique ; les bouteilles qui contiennent les granulats enrobés sont mises en rotation. Le mouvement est transmis aux granulats qui vont rouler et frotter les uns sur les autres et potentiellement s'altérer en surface. Le Tableau IV-6 présente les résultats après 6 heures de roulement.

Tableau IV-6 : Surface enrobée résiduelle après l'essai RB (NF EN 12697-11-A), 6 heures de roulement.

Minéralogie	Surface enrobée résiduelle (%)	Groupes ANOVA	
Gneiss	65,6	A	
Quartzite	73,8	B	
Basalte	78,6	B	
Calcaire 3	78,6	B	
Diorite	78,7	B	
Calcaire 2	79,3	B	C
Calcaire 1	88,1		C

La surface enrobée résiduelle est similaire à celle des deux précédents essais. Cependant l'analyse statistique apparaît peu satisfaisante : trois groupes seulement sont formés et l'écart entre le Gneiss et le Calcaire 1, qui présentent respectivement la surface la plus altérée (65,6 %) et la moins altérée (88,1 %) dans les conditions d'essais du « Rolling Bottle » est faible. L'essai peut être qualifié de peu discriminant. Cela s'expliquerait par le fait que l'immersion soit effectuée à température ambiante pendant seulement 6 heures.

Des essais complémentaires ont été menés pour des temps de roulement dans l'eau plus longs (24 et 48 heures). Pour chaque minéralogie, une série de trois bouteilles a été utilisée : la première bouteille a été arrêtée après 6 heures de roulement puis la deuxième après 24 heures et enfin la dernière après

48 heures. La Figure IV-4 présente l'évolution de la surface enrobée résiduelle en fonction du temps de roulement pour le Basalte, le Calcaire 1, la Diorite, le Gneiss et le Quartzite. Les résultats pour les autres mélanges sont présentés dans l'Annexe IV-3. Les résultats pour les Calcaires 2 et 3 sont semblables à ceux du Calcaire 1.

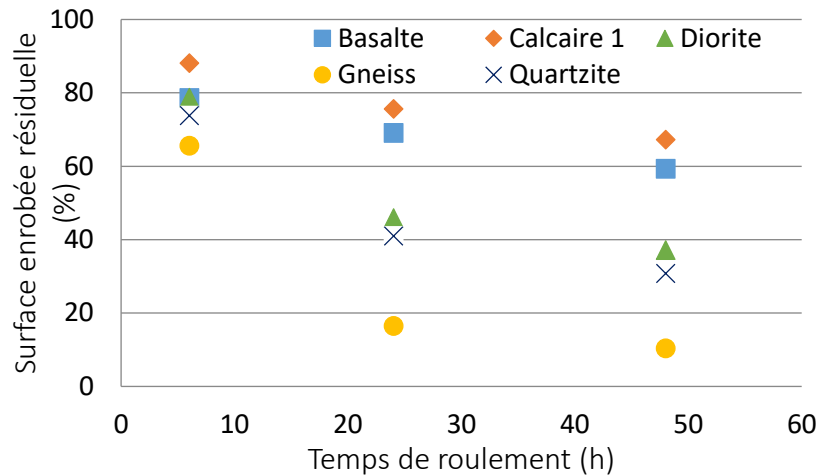


Figure IV-4 : Evolution de la surface enrobée résiduelle en fonction du temps de roulement pour trois minéralogies (Quartzite, Diorite, Calcaire 1).

Pour l'ensemble des granulats étudiés, le pourcentage de surface enrobée diminue avec le temps de roulement. D'après la Figure IV-4 et pour l'ensemble des échantillons étudiés (présentés en Annexe IV-3), deux régimes de dégradation sont observés en fonction de la minéralogie et du temps de roulement : l'évolution de la surface est linéaire en fonction du temps pour les trois Calcaires et le Basalte alors que la dégradation de la surface est plus importante entre 6 et 24 heures de roulement qu'au temps plus long (24 à 48 heures) pour la Diorite, le Quartzite et le Gneiss.

Ces observations traduisent l'endommagement progressif de la surface au cours de l'essai. La diminution de la surface enrobée résiduelle dans le temps d'immersion s'explique par une exposition plus longue dans l'eau et un frottement plus intense des granulats entre eux. Les différents comportements observés peuvent être associés à la minéralogie des granulats et permettent de quantifier la cinétique du retrait du film de bitume :

- Pour les granulats de type basique tels que les Calcaires et le Basalte qui présentent les meilleures tenues à l'eau, la vitesse de retrait du film de bitume est constante et faible avec 7 % de désenrobage en 20 heures en moyenne.
- Pour les granulats de type acide tels que le Gneiss, le Quartzite et la Diorite qui sont plus susceptibles à l'action de l'eau, le retrait du film de bitume est d'abord rapide avec 40 % de désenrobage moyen entre 6 et 24 heures puis le phénomène ralentit avec le temps avec 8 % de perte de surface résiduelle entre 24 et 48 heures.

Le Tableau IV-7 présente les résultats après 48 heures de roulement et les groupes formés par l'analyse statistique pour l'ensemble des granulats étudiés.

Après 48 heures de roulement, cinq groupes différents sont formés contre trois après 6 heures de roulement. L'écart entre les deux extrema est plus important avec un temps accru de roulement.

Comme dans le Tableau IV-6, le Gneiss présente la surface enrobée résiduelle la plus faible. Il est significativement plus susceptible à l'eau que le Quartzite et la Diorite. De même, la surface enrobée résiduelle est plus élevée pour le Calcaire 1. D'un point de vue statistique, l'augmentation du temps de roulement rend donc l'essai plus discriminant.

Tableau IV-7 : Surface enrobée résiduelle après 48 heures d'immersion dynamique.

Minéralogie	Surface enrobée résiduelle (%)	Groupes ANOVA
Gneiss	10,4	A
Quartzite	30,9	B
Diorite	37,2	B
Calcaire 3	46,2	C
Basalte	59,3	D
Calcaire 2	61,1	D
Calcaire 1	67,3	E

Les résultats montrent que dans le cas de l'essai « Rolling Bottle », une augmentation du temps de roulement conduit à une diminution de la surface enrobée et rend l'essai plus discriminant. Seule la lecture après 48 heures de roulement a été prise en compte pour comparer les essais.

2.3 Bilan sur la comparaison des essais sur matériaux foisonnés

Dans cette partie, trois essais de démouillage sur des matériaux foisonnés ont été réalisés. Le résultat de ces essais, qui consistent à évaluer le retrait du film de bitume de la surface du granulat lors de l'immersion, dépend de la nature des granulats, du temps d'immersion (de 10 minutes à 48 heures) et de la température de l'eau (de la température ambiante à l'eau bouillante). L'objectif de la comparaison de ces trois essais est de les classer :

- Selon leur pouvoir discriminant, c'est-à-dire leur capacité à différencier des mélanges formulés à base de matériaux ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Pour cela, l'analyse statistique ANOVA est utilisée.
- Selon leur pertinence à évaluer effectivement le démouillage spontané, sans impliquer d'autres mécanismes de dégradation. Pour cela, les résultats des essais sont comparés à ceux obtenus dans le Chapitre III.

2.3.1 Comparaison des pouvoirs discriminants

Parmi les trois essais étudiés, l'essai le plus discriminant doit permettre de différencier les granulats les plus susceptibles à l'eau. Le Tableau IV-8 présente un résumé des analyses statistiques des trois essais pour une teneur en bitume de 5 ppc.

Le nombre de groupes formés par ANOVA est plus petit pour l'essai BT (quatre groupes) que pour les essais IS et RB à 48 heures de roulement (cinq groupes). Cependant, l'écart entre les extrema est le plus faible pour l'essai IS (38,9) que pour les autres essais (50,6 et 56,9). Il semble que l'essai « Rolling Bottle » soit l'essai le plus discriminant des trois essais.

Tableau IV-8 : Ecart entre les résultats des extrema pour les différents essais, pour 5ppc de bitume introduits initialement.

Référence de l'essai	IS	BT	RB après 48 h de roulement
Nombre de groupes formés par ANOVA	5	4	5
Performance maximum (%)	85,2	74,8	67,3
Performance minimum (%)	46,2	24,2	10,4
Ecart entre les extrema	38,9	50,6	56,9

Dans le Chapitre III (Paragraphe 3.2), il a été montré qu'il existait une plage de températures d'eau critique à partir de laquelle le démouillage s'active. Cette température limite est comprise entre 40 et 58°C pour le bitume étudié. Le faible pouvoir discriminant de l'essai Immersion Statique s'explique par la température de l'eau qui est peu élevée. L'essai du RB est effectué à température ambiante, pourtant il semble être le plus discriminant. Le frottement subit par les granulats semble influencer fortement sur le résultat, ce qui constitue un élément sévérant de la procédure d'essai.

La surface résiduelle pour le Quartzite est bien plus faible après l'essai BT. La température de l'eau mise en jeu pour cet essai est la plus élevée (proche de 100°C) alors que le temps d'immersion est fortement réduit (10 minutes). Bien que le temps d'immersion soit le plus court, le pourcentage de surface résiduelle enrobée après immersion est le plus faible des trois essais. L'effet de la température sur le démouillage semble donc plus important que l'effet du temps d'immersion.

2.3.2 Comparaison des surfaces enrobées résiduelles

Ce paragraphe vise à comparer les résultats obtenus à partir des surfaces enrobées résiduelles après immersion selon les trois tests normalisés avec ceux issus du système modèle (Chapitre III) pour évaluer le démouillage d'une goutte de bitume à la surface d'une roche plane et polie dans l'eau et le temps. La valeur de SRe (pour une température d'immersion de 65, 70 et 80°C) issue de l'Equation III-2 (Chapitre III, Paragraphe 2.3) est comparée à la surface résiduelle enrobée après immersion. La Figure IV-5 présente les résultats comparatifs pour les essais IS, BT et RB après 48 heures de roulement.

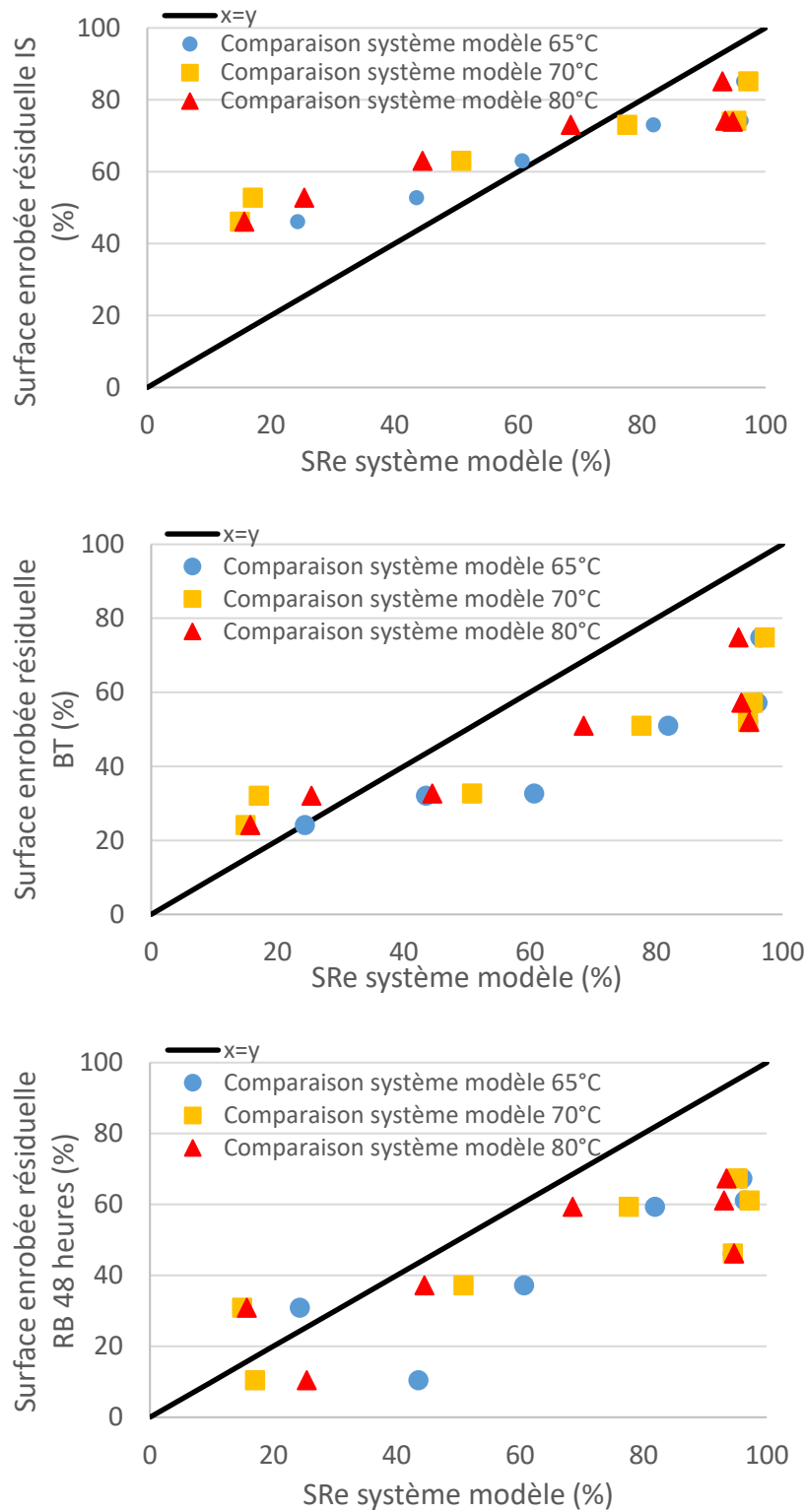


Figure IV-5 : Comparaison des surfaces enrobées résiduelles des échantillons foisonnés après immersion avec les valeurs de SRe du système modèle pour une température d'immersion de 65, 70 et 80°C.

Quel que soit l'essai sur matériau foisonné considéré, la corrélation avec les résultats issus du système modèle ne suit pas la droite $y = x$. En général, les points sont situés sous cette droite, cela signifie que pour un couple bitume/granat donné, le retrait du bitume sur les granulat 6/10 est plus important

que la contraction de la goutte. La texture du granulat semble donc rendre le mélange plus susceptible à l'eau, bien que les températures d'immersion soient plus faibles.

Le décalage avec la droite d'équation $y = x$ semble être en lien avec la rugosité de surface des granulats. Cependant les caractérisations de surface présentées dans le Chapitre II ne permettent pas de conclure exactement sur l'importance de la texture. Des mesures supplémentaires sont à envisager (taille moyenne des pores, surface spécifique).

2.3.3 Comparaison des classements des granulats

Pour tous les essais, un classement des couples bitume/granulat est effectué sur une échelle graduée de 0 à 100 %. Les résultats des trois essais d'immersion de matériaux foisonnés et l'essai de référence y sont reportés. Le classement de chaque essai d'immersion est comparé à celui du système modèle. Le classement des granulats obtenu à partir du système modèle est utilisé comme référence pour déterminer la capacité des essais à évaluer le démouillage spontané. Les résultats utilisés comme référence ont été obtenus dans les conditions suivantes : $T_{\text{granulat}} = 110^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{bitume}} = 150^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{eau}} = 70^{\circ}\text{C}$.

Les résultats dans le cas du « Rolling Bottle » seront interprétés et mis en relation avec des images des échantillons après immersion.

2.3.3.1 Cas des essais IS et BT

La Figure IV-6a présente la comparaison de l'essai d'immersion statique IS et la Figure IV-6b présente la comparaison avec l'essai de « Boiling Test » BT avec les résultats obtenus précédemment pour le système modèle (Tableau III-9).

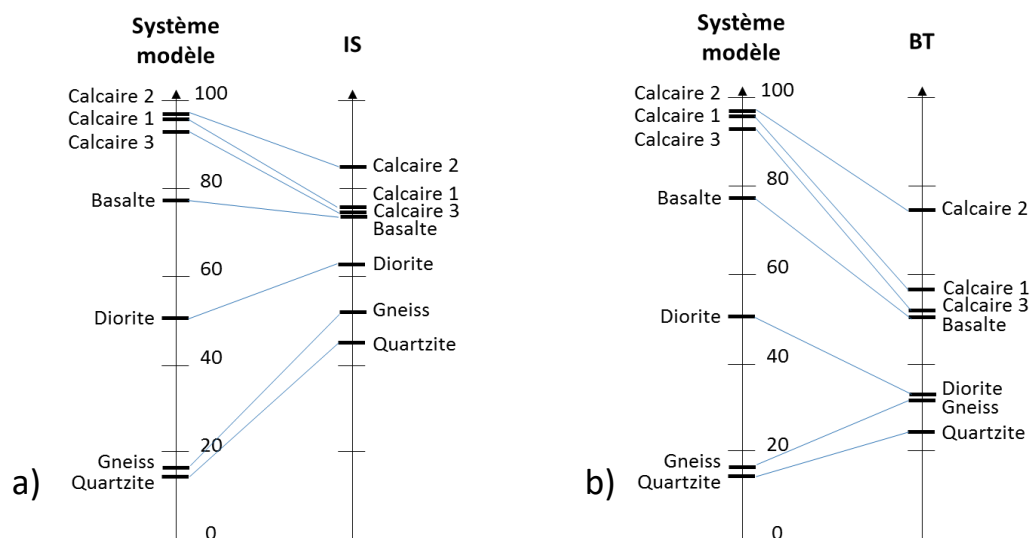


Figure IV-6 : Comparaison du système modèle de démouillage avec les résultats d'essais sur matériaux foisonnés a) IS (XP T66 043-2) b) BT (ASTM D3625) obtenus avec le bitume B – D.

Pour ces deux essais, l'immersion est statique. D'après l'étude de l'influence de la température de l'eau effectuée dans le Chapitre III (Paragraphe 3.2), pour les deux essais IS et BT, le démouillage spontané est activé car la température de l'eau est supérieure à 58°C.

Quel que soit l'essai, le classement des couples bitume/granulat est strictement identique à celui obtenu par le système modèle. Les granulats qui contiennent des teneurs en silice élevées (Quartzite, Gneiss) présentent la plus forte susceptibilité à l'eau alors que les Calcaires montrent la meilleure tenue à l'eau. Cependant, les écarts entre les extrema sont différents. Cela s'explique d'abord par la température de l'eau lors de l'immersion et également par la texture de surface du granulat. En effet, pour le système modèle, la surface est polie alors que les granulats sont bruts pour les essais sur matériaux foisonnés.

2.3.3.2 Cas de l'essai RB après 48 heures de roulement

La Figure IV-7 présente la comparaison de l'essai d'immersion statique selon la norme NF EN 12697-11-A.

Le classement des couples bitume/granulat diffère de celui du système modèle. Bien que les deux granulats les plus siliceux présentent toujours la plus forte susceptibilité à l'eau, le Gneiss apparaît plus susceptible encore que le Quartzite. Les performances du Calcaire 3 sont plus faibles que le Basalte. Enfin, le Calcaire 2 qui présente la meilleure résistance au démouillage pour le système modèle montre un moins bon résultat que le Calcaire 1 après 48 heures d'immersion dans le « Rolling Bottle ».

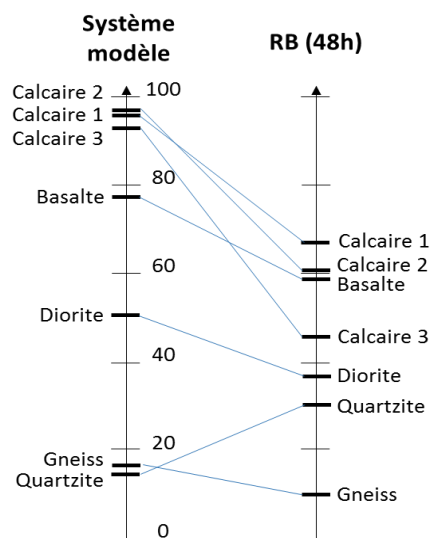


Figure IV-7 : Comparaison du système modèle de démouillage avec les résultats d'essais sur matériaux foisonnés NF EN 12697-11-A obtenus avec le bitume B – D.

Pour l'essai RB, les échantillons sont immergés dans l'eau à température ambiante. Dans des conditions d'immersion statique, la température limite pour que le démouillage spontané soit activé n'est donc pas atteinte. Cependant le retrait du film de bitume est bien observé. Les échantillons de

Calcaire 1 après 48 heures de roulement sont présentés en Figure IV-8a et les échantillons à base de Gneiss après 48 heures de roulement sont présentés en Figure IV-8b.

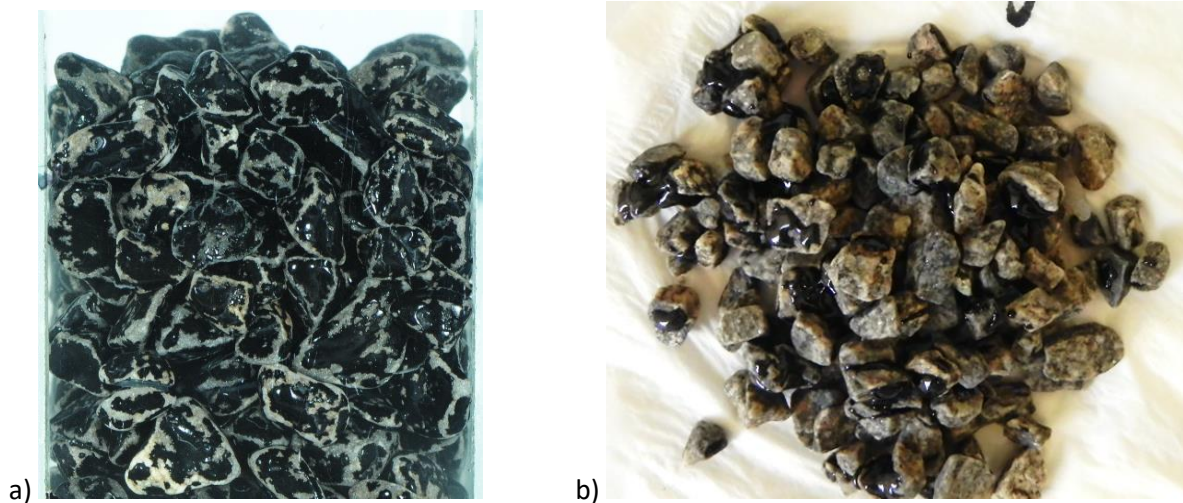


Figure IV-8 : Aspect des échantillons après 48 heures de roulement a) de Calcaire 1 b) de Gneiss.

Il a été observé que l'eau d'immersion est très trouble pour les trois Calcaires testés alors qu'elle reste claire et limpide pour les autres granulats. Les arêtes de ces granulats ont tendance à s'arrondir après immersion comme le montre la Figure IV-8a. Les échantillons de Calcaire 2 et de Calcaire 3 présentent également des arêtes arrondies. Les résultats d'usure présentés dans le Chapitre II (Paragraphe 4.4.4) expliquent ces résultats. Pour le mélange à base de Gneiss, le bitume se retrouve sous forme de boulette. Le film de bitume s'est donc bien retiré de la surface du granulat. Cependant, aux vues de l'aspect des échantillons et de la température du granulat, le démouillage ne semble pas être induit naturellement par le changement d'équilibre thermodynamique du système, comme c'était le cas pour le Chapitre III. Le démouillage semble être la conséquence d'un décapage mécanique induit par le roulement des granulats.

Toutefois, bien que le moteur du démouillage ne soit pas le même, les Calcaires présentent toujours une meilleure tenue à l'eau et les matériaux siliceux sont toujours plus susceptibles au démouillage (Figure IV-7). La faible performance du Calcaire 3 peut s'expliquer par sa très faible résistance à l'usure (MDE = 22,2 %) ou par sa texture qui est significativement différentes des deux autres Calcaires. En effet, son coefficient de rugosité est plus élevé. Cela peut favoriser la formation de lames d'air entre le bitume et le granulat et pourrait rendre le mélange plus susceptible à l'eau.

2.3.4 Choix de l'essai le plus pertinent

A partir des résultats de l'analyse statistique ANOVA, il semble que l'essai IS ne soit pas assez discriminant pour différencier les différents couples bitume/granulat. L'essai RB montre un pouvoir discriminant significatif avec un écart important entre le couple le plus susceptible à l'action de l'eau et le moins.

Dans le Chapitre III, l'essai développé permet d'étudier le démouillage d'une goutte de bitume à la surface d'un granulat poli et est considéré comme un système modèle. Les essais d'immersion IS et BT

présentent strictement le même classement que celui obtenu avec le système modèle. Il semble donc que ces essais n'impliquent pas d'autres effets en présence d'eau que celui du démoillage induit par le changement d'équilibre thermodynamique. Le classement obtenu pour le « Rolling Bottle » présente des inversions par rapport à celui du système modèle. Ces inversions peuvent s'expliquer par l'usure importante de granulats basiques comme les Calcaires. Cet essai implique donc un démoillage qui a pour moteur un décapage mécanique induit par le frottement des granulats.

Aux vues de ces résultats, l'essai de « Boiling Test » selon la norme ASTM D3625, c'est-à-dire une immersion de 10 minutes dans l'eau bouillante, sera utilisé pour évaluer l'impact de différents facteurs de formulation sur la tenue à l'eau.

3. Essai d'évaluation de la résistance à l'eau d'échantillons compactés

De nombreux tests existent dans le référentiel normatif international pour établir la sensibilité à l'eau et la résistance des matériaux enrobés bitumineux. En général, les essais sont destructifs et consistent à comparer les performances selon diverses sollicitations mécaniques d'éprouvettes immergées dans l'eau et/ou maintenues à l'air. Les résultats obtenus permettent de qualifier l'état performantiel résiduel du mélange après cette phase d'immersion mais ne renseignent pas sur la cinétique de dégradation et d'endommagement.

Le but de cette seconde partie est de comparer les résultats issus d'un panel restreint d'essais internationaux et de déterminer les plus pertinents pour évaluer la résistance à l'eau du produit final routier à l'état compacté.

Huit essais ont été sélectionnés pour atteindre cet objectif. Ils peuvent être séparés en deux catégories selon leur caractère destructif. La première catégorie regroupe six essais destructifs basés sur des normes européennes et américaines. Ces essais consistent à mesurer soit les résistances maximales à la rupture lors d'écrasement, soit la profondeur d'ornières générées par une charge roulante répétée. La seconde catégorie vise à solliciter dans le domaine des faibles déformations le module de rigidité.

3.1 Description de l'organisation des essais et des formules

Tous les corps d'épreuves sont fabriqués à l'IFSTTAR pour limiter le biais lié à la fabrication.

Pour étudier l'impact de la minéralogie sur les résultats des différents essais, deux types de granulats ont été choisis : le Quartzite et le Calcaire 1. Dans le Chapitre III et dans la première partie de ce Chapitre IV, il a été montré que la tenue à l'eau des systèmes dépendait fortement de la teneur en silice. Ces deux minéralogies ont été sélectionnées car la teneur en silice pour le Quartzite est proche de 100% alors qu'elle est nulle pour le Calcaire 1. Ce dernier a été préféré aux Calcaires 2 et 3 pour sa plus forte résistance à l'usure à l'essai Micro Deval (Chapitre II).

Après le choix des matériaux, la première étape de la formulation d'un mélange bitumineux consiste à définir la recombinaison granulométrique du squelette granulaire à fabriquer à partir de la

distribution granulométrique de chaque fraction qui le compose. Les formules sont fabriquées à partir de granulats concassés et recomposés dans le but d'atteindre une même courbe granulométrique théorique afin de ne pas avoir l'influence du squelette granulaire sur les résultats.

La courbe granulométrique théorique de ce travail est basée sur celle d'une formule de Béton Bitumineux Semi Grenu (BBSG) 0/10 utilisée en couche de roulement (Annexe I-1). Les courbes granulométriques des formules sont présentées dans le Chapitre II. Le Tableau IV-9 rappelle les caractéristiques des formules étudiées.

Tableau IV-9 : Caractéristiques des formules.

Minéralogie		Quartzite	Calcaire 1
Teneur en fines	%	6,7	6,9
Teneur en bitume	ppc	5,49	5,49
Grade du bitume	1/10 de mm	35/50	35/50
Module de Richesse		3,31	3,44
Température de malaxage	°C	150	150
Teneur en vide visée à la PCG	%	8	8

Le bitume de grade 35/50 a été utilisé pour cette formule BBSG 0/10. Ses caractéristiques sont présentées dans le Chapitre II. La teneur en bitume est fixée à 5,49 ppc en masse de bitume dans les deux formules.

3.2 Essais destructifs

L'essai Duriez est l'essai français de référence pour évaluer la résistance à l'eau des matériaux lors de la formulation d'enrobés bitumineux. Les résultats obtenus avec cet essai ont été présentés dans le Chapitre II et ont montré que la formule à base de granulat Quartzite présente une meilleure résistance à l'eau (rapport Duriez égal à 102 %) que la formule à base de Calcaire 1 (rapport de 86 %). Ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus dans le cas d'essais de démouillage du système modèle (Chapitre III) qui montrent que la surface résiduelle d'enrobage à l'équilibre (SRe) pour une température d'immersion de 70°C est plus élevée pour le Calcaire 1 (95 %) que pour le Quartzite (17 %). Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette différence de comportement selon l'approche utilisée :

- Le démouillage est défini comme le retrait du bitume à l'interface des deux constituants. La charge mécanique imposée aux éprouvettes d'enrobé compacté ne permet pas de solliciter de manière prépondérante l'interface.
- Les conditions d'immersion dans l'eau ne sont pas suffisamment sévères pour activer le démouillage par ces essais. Il a été montré en effet que dans le cas d'une immersion statique, il existait une température d'eau limite à partir de laquelle le démouillage est activé (Chapitre III, Paragraphe 3.2).

Les protocoles des essais sont présentés en détail dans le Chapitre VI. Dans ce paragraphe, les différences entre les cinq essais destructifs étudiés sont d'abord présentées, de la préparation des échantillons aux conditions d'essais. Les résultats obtenus pour les deux formules sont présentés et mis en relation avec l'aspect de la surface de rupture des échantillons après essais. Enfin, un bilan est exposé sur l'impact de différents paramètres sur la tenue à l'eau des matériaux : impact de la sollicitation mécanique sur les échantillons, impact de la minéralogie, impact de la température et du temps d'immersion.

3.2.1 Méthodologie expérimentale

3.2.1.1 Présentation des essais

La synthèse des protocoles expérimentaux de cinq essais destructifs soumis à la formule BBSG 0/10 est présentée dans le Tableau IV-10. Les essais diffèrent sur les points suivants :

- Le mode de préparation des échantillons
- La géométrie des corps d'épreuve
- La procédure de saturation des échantillons
- Les conditions d'immersion (temps, température...)
- La sollicitation appliquée à l'échantillon et les conditions d'écrasement

Tableau IV-10 : Description des essais destructifs sur matériaux compactés.

Référence de la norme Notation essai	Confection des échantillons	Description des échantillons	Conditions de saturation	Conditions d'immersion	Grandeurs étudiées	Conditions d'essai
Duriez – EN 12 697 12B Duriez	Compactage statique	Eprouvette cylindrique de diamètre 80 mm	Echantillons sous vide (47 kPa) pendant 120 minutes	7 jours à 18°C	Résistance en compression	18°C et 55 mm/min
ITSR – EN 12 697 12A ITSR	PCG*	Eprouvette cylindrique de diamètre 100 mm et de hauteur 63,5 mm	Echantillons sous vide (6,7 kPa) pendant 30 minutes	72 heures à 40°C	Résistance à la traction indirecte	15°C et 51 mm/min
Essai Lottman – Aashto T283-07 Lottman	PCG*	Eprouvette cylindrique de diamètre 100 mm et de hauteur 63,5 mm	Saturation entre 70 et 80% (6,7 kPa)	16 heures à -18°C puis 24 heures à 60°C	Résistance à la traction indirecte	15°C et 51 mm/min
Hamburg AASHTO T324	PCG*	2 éprouvettes cylindriques de diamètre 150 mm et de hauteur 62 mm qui sont découpées puis collées	Pas de saturation	50°C	Profondeur d'ornièrre	dans l'eau à 50°C
MIST TSR – ASTM D7870 MIST TSR	PCG*	Eprouvette cylindrique de diamètre 100 mm et de hauteur 63,5 mm	3500 cycles de pression/dépression à 60°C	20 heures à 60°C	Résistance à la traction indirecte	25°C

* PCG : Presse à Cisaillement Giratoire

3.2.1.2 Compactage et géométrie des corps d'épreuves

La confection des échantillons s'effectue généralement grâce à la Presse à Cisaillement Giratoire (PCG) ce qui permet d'obtenir une teneur en vide répétable d'un échantillon à l'autre (Chapitre VI). Il est cependant connu que la répartition des vides dans une éprouvette compactée à la PCG n'est pas homogène : son cœur est plus compact que la peau [Dubois, 2010]. L'essai Hamburg est également réalisé sur des carottes d'enrobé qui sont découpées puis collées pour former une pièce en forme de huit. Enfin les échantillons Duriez sont moulés selon la norme en compression statique sous une charge de 60 kN pour une quantité de mélange donné. La teneur en vide n'est donc pas imposée mais subie. Pour tous les corps d'épreuves cylindriques, la teneur en vide des échantillons est d'abord calculée géométriquement. Elle a été également mesurée par gamma-densimétrie. Une comparaison des résultats de teneur en vide mesurée par les deux méthodes est présentée dans l'Annexe IV-4. Les résultats montrent que la teneur en vide obtenue par des mesures de banc gamma est plus faible que la teneur en vide calculée géométriquement. Cela s'explique par le fait que la mesure au banc gamma exclut les zones situées en bordure d'échantillons, où la teneur en vide est très importante.

Les éprouvettes préparées à la PCG sont fabriquées aux mêmes dimensions pour tous les essais, excepté pour l'essai Hamburg. Pour les essais ITSR, AASHTO T283-07 et MIST TSR, le résultat n'est donc pas influencé par la géométrie de l'échantillon.

3.2.1.3 Saturation en eau des éprouvettes

Les conditions de saturation des échantillons varient selon les normes. En général, la norme d'essai impose une saturation sous vide à une dépression donnée (de 6,7 à 47 kPa) pendant un temps fixé (de 30 à 120 minutes). Pour l'essai Lottman, un taux de saturation de 70 % est imposé. Pour l'essai MIST TSR, les éprouvettes sont saturées à l'aide de l'enceinte MIST qui permet de faire des cycles de pression et dépression en température (Chapitre VI). Enfin, pour l'essai Hamburg, les échantillons ne sont pas préalablement saturés en eau, ils sont simplement immergés dans l'eau pendant l'essai.

La Figure IV-9 présente les différents taux de saturation obtenus pour les essais.

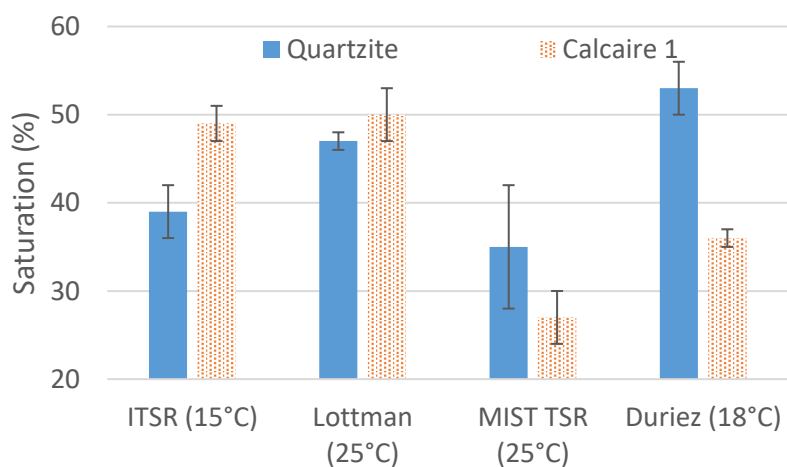


Figure IV-9 : Taux de saturation des éprouvettes en fonction des essais normalisés.

De manière surprenante, pour l'essai ITSR, les éprouvettes de Quartzite semblent légèrement moins saturées que les éprouvettes de Calcaire 1 alors que les teneurs moyennes en vide soit équivalentes ($7,9 \pm 0,2$ % pour la formule à base de Quartzite et $7,7 \pm 0,2$ % pour la formule à base de Calcaire 1).

Pour le Lottman Test, la procédure de saturation impose de saturer les éprouvettes à 70%. Cependant, la puissance de la pompe disponible à l'IFSTTAR étant limitée, ce taux de saturation n'a pas été atteint pour les formules compactées à 8% de vide (seulement 47 et 50 % de saturation en eau). Pour cet essai, la différence de saturation entre la formule à base de Quartzite et celle à base de Calcaire 1 n'est pas significative.

Pour MIST TSR, la différence de saturation entre la formule à base de Quartzite et celle à base de Calcaire 1 est peu significative.

Enfin, pour l'essai Duriez, les éprouvettes de la formule à base de Quartzite sont plus saturées (53 % contre 36 %). Cette différence s'explique par la teneur en vide plus élevée de cette formule. En effet, les éprouvettes Duriez ne sont pas préparées à la PCG mais moulées par compression statique qui ne permet pas un réarrangement granulaire optimisé induit par le cisaillement et l'angle d'inclinaison de la PCG. La teneur en vide finale varie d'une formule à l'autre, 12,4 % pour le Quartzite contre 10,6 % pour le Calcaire 1.

3.2.1.4 Nature de la sollicitation mécanique

Tous les essais sélectionnés pour cette étude sont des essais de type écrasement (en compression ou en traction indirecte), excepté l'essai Hamburg qui est un essai d'indentation sous le passage répété d'une roue. La température d'essai varie de 15°C pour l'essai ITSR à 50°C pour l'essai Hamburg avec un orniérage in situ dans l'eau.

La résistance en compression (pour l'essai Duriez) ou la résistance en traction indirecte (pour les essais ITSR, AASHTO T283-07 et MIST TSR) sont mesurées sur des échantillons après conditionnement soit dans l'eau (humide), soit dans l'air (sec).

Pour apprécier la dégradation du matériau sous l'effet de l'eau, le rapport des variables humide et à sec est calculé selon la formule suivante :

$$P = \frac{r}{R} * 100 \quad \text{Équation IV-1}$$

Avec P le rapport des variables, r la variable du lot d'éprouvettes conditionnées dans l'eau et R la variable du lot d'éprouvettes conditionnées dans l'air. Plus le rapport est proche de 100%, meilleure est la résistance à l'eau du mélange.

3.2.2 Résultats obtenus

Dans la suite du paragraphe dédié aux essais destructifs, les résultats obtenus pour R, r et le rapport P pour les essais Duriez, ITSR, Lottman et MIST TSR sont successivement présentés. Pour le Hamburg Test, les performances en orniérage sont également présentées. Les résultats seront interprétés et mis en relation avec des images de la surface de rupture des mélanges après écrasement.

3.2.2.1 Etude de la résistance du lot conditionné dans l'air R

La Figure IV-10 présente les résultats des variables R mesurées après conditionnement dans l'air pour les différents essais de type écrasement. En général, la valeur présentée résulte de la moyenne des mesures réalisées sur trois éprouvettes à l'exception de l'essai Duriez où la moyenne est calculée à partir de six éprouvettes.

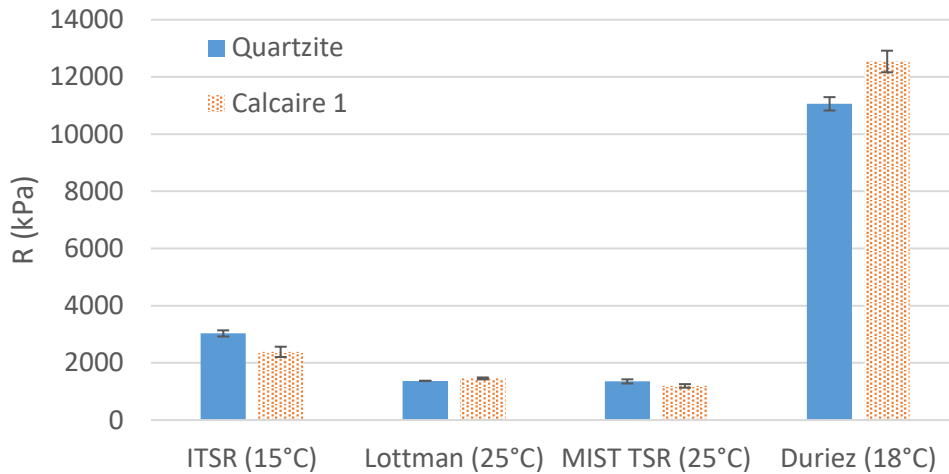


Figure IV-10 : Valeur des résistances R des échantillons conditionnés dans l'air.

Les contraintes de rupture en compression mesurées avec l'essai Duriez des éprouvettes conditionnées dans l'air sont 5 à 6 fois plus élevées que les contraintes de rupture en traction indirecte mesurées lors des autres essais. Cette différence est due au fait que la répartition des charges entre les deux essais n'est pas la même. En compression simple pour l'essai Duriez, l'assemblage granulaire et la cohésion des granulats sont fortement sollicités. Au contraire, en traction, la sollicitation se situe plus au niveau du collage des granulats entre eux. La valeur de R est significativement plus élevée pour la formule à base de Calcaire 1 en comparaison de la formule à base de Quartzite. Cela peut s'expliquer par la différence de teneur en vide entre les échantillons. En effet, la contrainte à la rupture d'un matériau dépend fortement de sa teneur en vide. L'évolution de la contrainte en traction indirecte en fonction de la teneur en vide est présentée dans l'Annexe IV-5. Pour une formule donnée, les échantillons compactés à 4% de vide montrent une contrainte de rupture à la 3210 kPa alors que les échantillons compactés à 20% de vide montrent une contrainte de rupture à la 1222 kPa. Dans cette gamme de teneur en vide (entre 4 et 20% de vide), la contrainte en traction indirecte diminue de manière linéaire avec l'augmentation de la teneur en vide.

Pour les trois essais en traction indirecte (ITSR, Lottman et MIST TSR), les échantillons et les teneurs en vide des deux formules sont strictement identiques et n'affectent donc pas les résultats. Alors qu'à 15°C, R est significativement plus faible pour la formule du Calcaire 1 (2400 kPa contre 3000 kPa pour la formule Quartzite), les valeurs sont équivalentes quelle que soit la minéralogie du granulat à 25°C. Les valeurs obtenues dans le cas du Lottman et du MIST TSR mesurées à 25°C (1700 kPa environ) sont similaires mais inférieures à celles de l'ITSR (supérieures à 2400 kPa).

L'analyse de la surface de rupture des mélanges après l'essai d'écrasement semble également dépendre de la température d'écrasement. En effet, après un écrasement à 25°C, la surface des

mélanges incorporant des granulats Calcaire 1 ou Quartzite est noire sans que l'on puisse distinguer de surface granulaire non enrobée ou endommagée. En revanche après un écrasement à 15°C des mêmes formules, la surface est différente selon la formule analysée. Pour la formule à base de Quartzite, la surface de rupture du mélange est noire, semblable à celle obtenue après un écrasement à 25°C, et ne présente pas de signe d'endommagement. Au contraire, la surface de rupture du mélange Calcaire 1 présente de nombreux granulats broyés (Figure IV-11).

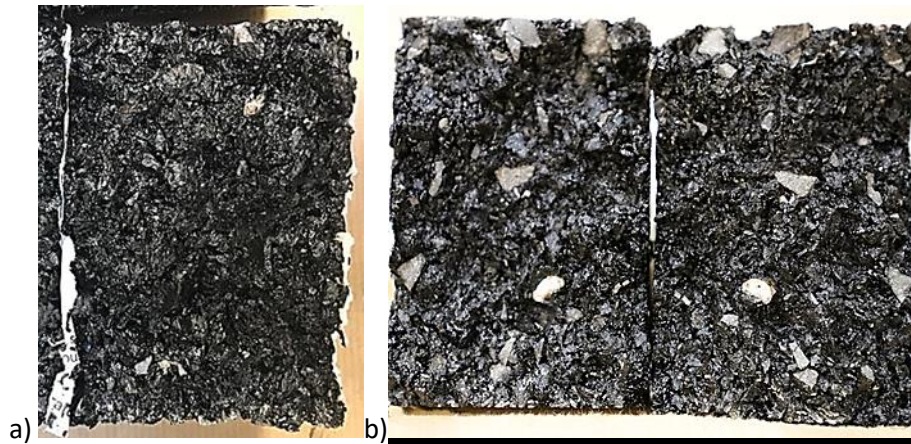


Figure IV-11 : Surface de rupture des échantillons Calcaire 1 non conditionnés écrasés a) à 25°C b) à 15°C.

Ces différences de comportement et d'aspect peuvent s'expliquer par la dépendance à la température de la rhéologie du mastic, qui est induite par le comportement du bitume (Chapitre II). Des études ont montré que le module du mastic augmente avec la diminution de la température. Par exemple, Dong montre que pour une fréquence donnée, le module est multiplié par environ 10 en passant de 25 à 15°C [Dong, 2018]. Lorsque l'enrobé est sollicité à 25°C, une rupture cohésive semble se produire préférentiellement dans le film de liant car sa résistance est plus faible. Au contraire à plus basse température (15°C), le bitume étant plus rigide, les granulats sont plus sollicités. Les contraintes générées au sein du mélange conduiraient en plus à une fissuration des granulats du Calcaire 1 qui sont intrinsèquement moins résistants que les matériaux siliceux de notre étude (Chapitre II).

3.2.2.2 Etude de la résistance du lot conditionné dans l'eau r

La Figure IV-12 présente les résultats des résistances r des lots conditionnés dans l'eau pour les différents essais d'écrasement. La comparaison avec les valeurs de R des lots conditionnés dans l'air se fait au travers de l'analyse des performances qui est présentée dans la partie suivante (Chapitre IV, Paragraphe 3.2.2.3).

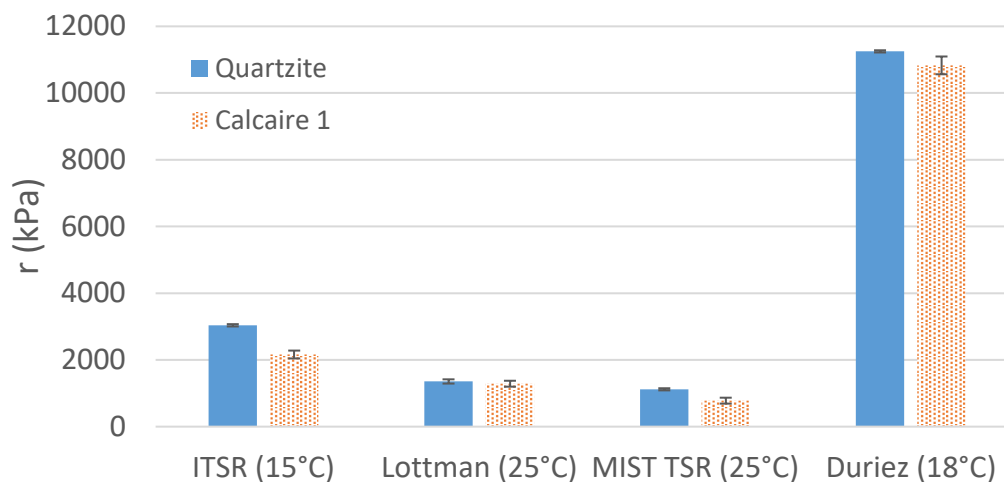


Figure IV-12 : Valeur des variables r des essais d'écrasement.

Comme précédemment, les valeurs de r dans le cas de l'essai Duriez sont largement supérieures à celles issues des essais en traction indirecte.

Du point de vue de la minéralogie et quel que soit l'essai de traction indirecte réalisé, la valeur r est plus faible pour la formule à base de Calcaire 1 que pour celle à base de Quartzite. En revanche dans le cas de l'essai Duriez, la différence observée n'est pas significative.

Pour expliquer ces comportements, la Figure IV-13 présente les surfaces de rupture des échantillons conditionnés après l'ITSR pour les deux minéralogies. Les échantillons Duriez ne peuvent pas être observés car la rupture de l'échantillon ne permet pas d'observer un profil de rupture.

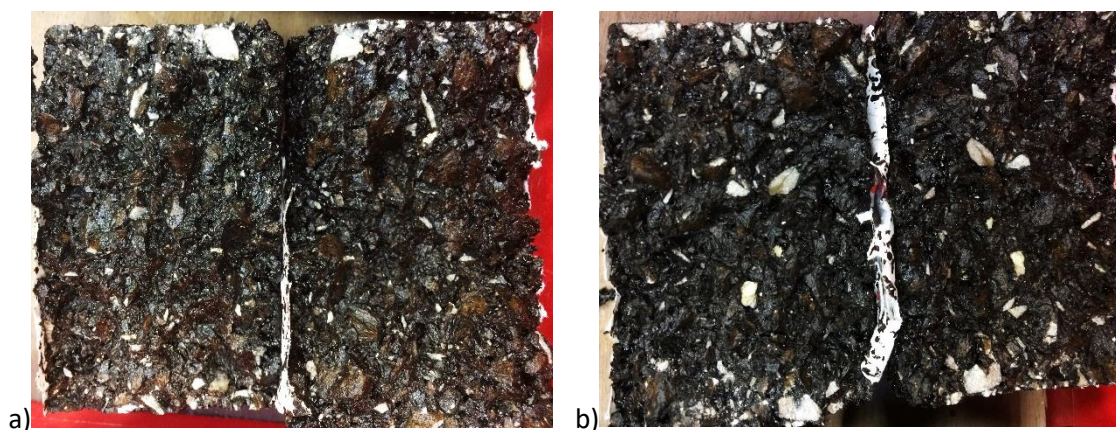


Figure IV-13 : Surface de rupture des échantillons conditionnés 72 heures à 40°C après l'essai ITSR réalisé à 15°C ; a) Formule Quartzite b) Formule Calcaire 1.

Comme pour les échantillons conditionnés dans l'air, la formule à base de Quartzite présente une surface de rupture non endommagée et non désenrobée à cœur compte tenu de sa coloration noire persistante. On peut conclure à une rupture cohésive dans le bitume.

Concernant les mélanges à base de Calcaire 1, de nombreux granulats sont fissurés et cela confirme la fragilité mécanique des granulats sous sollicitation après immersion dans l'eau pendant 72 heures à

40°C. La cohésion des granulats semble avoir été affaiblie par l'immersion. Cela peut s'expliquer par l'effet de l'eau sur les granulats Calcaire 1 qui est étudié dans le Chapitre II. En présence d'eau, les granulats Calcaires s'hydrolysent, des ions passent en solution et leur propriétés mécaniques s'affaiblissent (Chapitre II, Paragraphe 4.4).

3.2.2.3 Comparaison des performances

La performance de la résistance à l'eau des mélanges bitumineux est évaluée soit d'après les essais Duriez, ITSR, Lottman et MIST TSR par l'expression d'un rapport r/R défini par l'Equation IV-1 soit par la résistance aux déformations permanentes dans l'eau à 50°C par l'essai Hamburg.

La Figure IV-14 présente les résultats des rapports des valeurs mesurées pour les échantillons conditionnés dans l'air (R) et dans l'eau (r). Plus le rapport est faible, plus les dégradations induites par l'eau sont importantes.

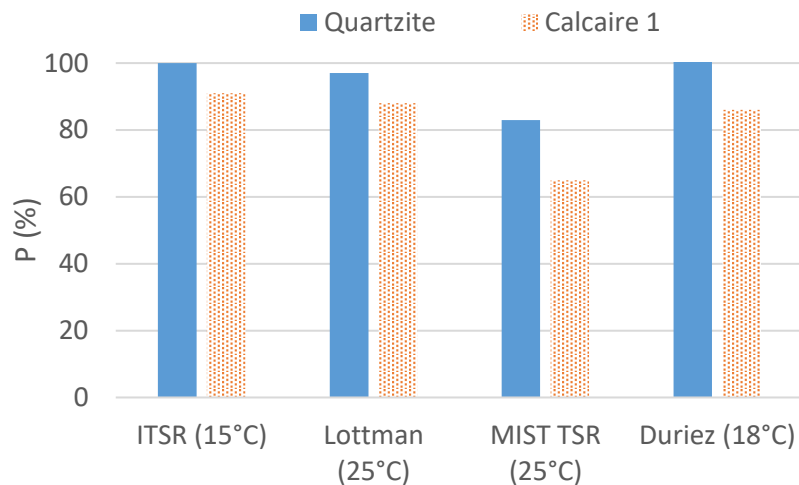


Figure IV-14 : Performances des formules à base de Quartzite et de Calcaire 1 pour les essais d'écrasement.

Quel que soit l'essai utilisé, les rapports r/R des mélanges avec Quartzite sont supérieurs à ceux incorporant des granulats Calcaires. Les dégradations dues à la présence d'eau sont donc plus importantes dans les formules à base de Calcaire 1. Quel que soit l'essai, la différence entre P (Quartzite) et P (Calcaire 1) est d'environ 10%.

Pour les essais de traction indirecte (ITSR, Lottman et MIST TSR), les rapports sont proches sauf dans le cas du MIST TSR où une diminution des performances est observée. Ce rapport est supérieur à 90% pour les formules à base de Quartzite sauf pour l'essai MIST TSR (inférieur à 85%). D'après la définition du rapport P , les dégradations dues à l'eau sont plus importantes sur les échantillons conditionnés selon le protocole MIST.

L'essai Hamburg est un essai d'orniérage dans l'eau à 50°C qui consiste à solliciter les échantillons par une roue métallique chargée à 705 N et à une vitesse de 50 cycles (aller/retour) par minute pendant un nombre maximum de 20 000 cycles.

La Figure IV-15 montre l'évolution de la profondeur d'ornière (en mm) en fonction du nombre de cycles de la roue. L'essai est arrêté après 20 000 cycles ou bien lorsque la profondeur d'ornière est supérieure à 12,5 mm (droite rouge en pointillé).

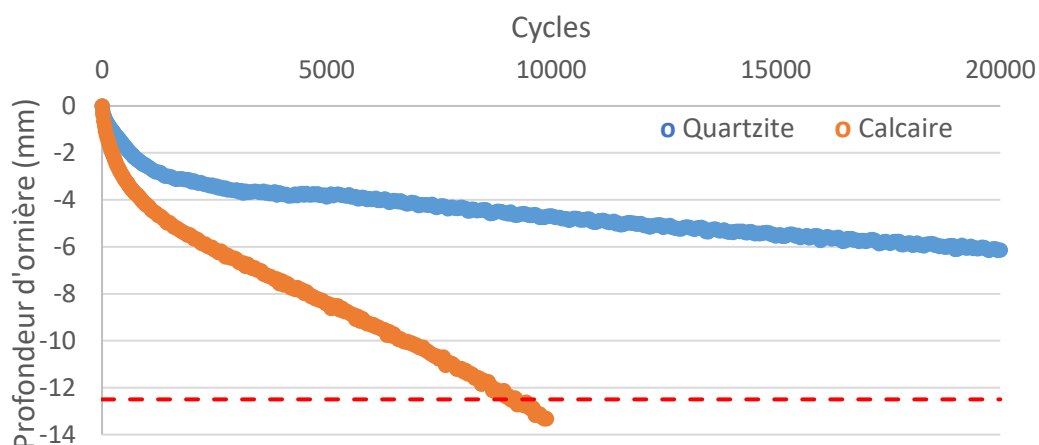


Figure IV-15 : Evolution de l'orniérage avec le nombre de cycles lors de l'essai Hamburg en immersion à 50°C.

Dans le cas de la formule à base de Calcaire 1, la dégradation du matériau est rapide et s'accélère avec l'augmentation du nombre de cycles : la profondeur d'ornière atteint 12,5 mm de profondeur à 9 000 cycles environ. En revanche dans le cas de la formule à base de Quartzite, l'essai a été arrêté à 20 000 cycles car la profondeur d'ornière n'a pas atteint le seuil critique de 12,5 mm. Comme pour les essais d'écrasement, la formule à base de Quartzite est plus résistante à la sollicitation imposée dans l'eau que la formule à base de Calcaire 1.

En complément des données, l'état des éprouvettes a été observé après l'arrêt de l'essai pour les deux mélanges étudiés. La Figure IV-16 présente les photographies de la surface des échantillons à la fin de l'essai d'orniérage dans l'eau à 50°C (après 20 000 cycles pour la formule Quartzite et après avoir atteint une profondeur d'ornière de 13 mm pour la formule à base de Calcaire 1).

De nombreux granulats des échantillons à base de Quartzite sont désenrobés sous le passage de la roue. Il semble que la perte de performance du mélange soit associée à un phénomène de démouillage du bitume à la surface des granulats. Dans le cas des échantillons à base de Calcaire 1, aucun phénomène de désenrobage à la surface des éprouvettes n'a été observé. En revanche leur surface semble recouverte d'une couche de fines blanches.

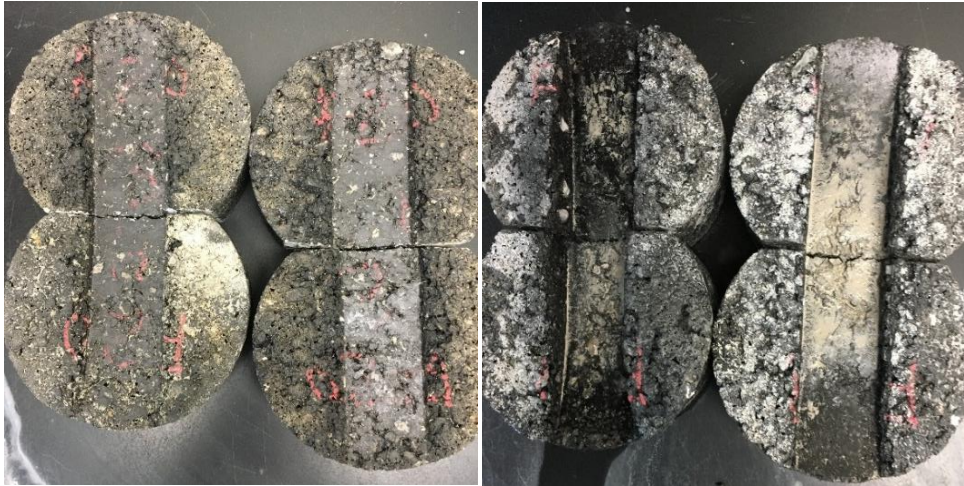


Figure IV-16 : Aspect des échantillons après l'essai Hamburg, pour l'échantillon de Quartzite (à gauche) et de Calcaire 1 (à droite).

3.2.3 Synthèse des résultats issus des essais destructifs

3.2.3.1 Effet d'une sollicitation mécanique

Les résultats des essais destructifs ne sont pas en accord avec ceux obtenus précédemment pour le système modèle dans le Chapitre III. En effet, dans des conditions d'immersion statique, le démouillage du bitume était spontané (induit uniquement par le déséquilibre thermodynamique) et uniquement observé sur une surface de Quartzite. Il apparaît clairement avec les résultats de ces essais que lorsque le matériau est soumis à une sollicitation ou à un chargement, d'autres mécanismes de dégradation subis par le Calcaire 1 sont mis en évidence.

3.2.3.2 Effet de la minéralogie sur les mécanismes de dégradation en présence d'eau

L'observation des échantillons après les différents essais confirme cette hypothèse. En effet, bien que les performances de la formule à base de Calcaire 1 soient plus faibles que celles de la formule à base de Quartzite, les granulats ne sont pas désenrobés. En général, la surface du mélange après essai s'apparente à une dégradation de type rupture cohésive dans le film de bitume et une fissuration des granulats sous chargement à basse température. Plus particulièrement, l'essai Hamburg montre une usure importante du granulat avec une forte génération de fines au niveau du passage de la roue. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus dans le Chapitre II : la résistance à l'usure des granulats Calcaires, mesurée par l'essai Micro Deval, est largement diminuée en présence d'eau. Le mécanisme de dégradation des mélanges incorporant des granulats de Calcaire 1 n'est pas du démouillage mais une dégradation de la cohésion du granulat par hydrolyse.

3.2.3.3 Effet de la température d'immersion lors du conditionnement dans l'eau sur la cinétique de dégradation

Dans le Chapitre III, il a été démontré que plus la température de l'eau est élevée, plus le démouillage est rapide et important. Plus précisément, une température limite en deçà de laquelle le démouillage n'est pas activé, comprise entre 40 et 58°C, a été mise en évidence pour les matériaux de notre étude. La température de l'eau pour l'ITSR (40°C) et le Duriez (18°C) est inférieure à cette température limite. Cela explique la valeur élevée du rapport r/R obtenue pour la formule à base de Quartzite : le démouillage n'est pas activé lors du conditionnement. L'observation des surfaces des éprouvettes rompues confirme cette hypothèse. En effet, après chargement, la rupture des échantillons à base de Quartzite est cohésive dans le bitume quel que soit le conditionnement (dans l'eau ou dans l'air). Aucun granulat désenrobé n'est observé. D'après les résultats obtenus sur la formule à base de Calcaire 1, la hausse de la température contribue également à accélérer la cinétique de dégradation du mélange par diminution de la cohésion du granulat.

3.2.3.4 Effet du temps d'immersion lors du conditionnement dans l'eau sur la cinétique de dégradation

Pour l'essai Lottman, bien que la température d'immersion soit de 60°C, il semble que le temps d'immersion ne soit pas assez long pour activer le phénomène. A l'inverse, la température limite (entre 40 et 58°C) ne semble pas atteinte pour l'essai Hamburg qui s'effectue à 50°C (pour rappel, dans le Chapitre III, à 58°C le démouillage de la goutte était activé mais très faible). Pourtant, des granulats désenrobés sont observés sous le passage de la roue. L'immersion en condition dynamique accélère l'effet endommageant de l'eau sur les échantillons. Dans le Chapitre I, les mécanismes de dégradation à l'interface bitume/granulat sont décrits (Paragraphe 3.3.1). Le décapage hydraulique notamment, qui est dû aux cycles de compression/dépression induits par le passage de la roue, semble accélérer le phénomène de démouillage. En effet, l'eau présente dans les pores communiquant est mise en mouvement et entraîne le film de bitume.

Dans le cas du MIST TSR, l'effet des deux paramètres s'additionnent : la température d'immersion est de 60°C et l'immersion est dynamique, avec des cycles de pression/dépression simulant le passage d'une roue. Dans ce cas, les performances sont les plus basses car le conditionnement est le plus sévère.

3.3 Essais non destructifs

Les essais destructifs présentent cependant certaines limites. Celles-ci ont été présentées dans le Chapitre I (Paragraphe 4.2.2.2). Des études ont notamment montré qu'un grand nombre d'essais s'intéresse plus à la cohésion granulaire qu'à l'adhésion entre les constituants. De plus, les essais destructifs ne permettent qu'une évaluation ponctuelle des performances des matériaux après un conditionnement dans l'eau donné. Les essais non destructifs permettent de solliciter de manière moins agressive le matériau. De plus, les performances des échantillons peuvent être suivies dans le temps. Deux types d'essai non destructifs sont effectués : l'essai SATS (Saturation Ageing Tensile Stiffness – EN 12 697-45) qui se base sur le ratio des modules en traction indirecte avant et après

conditionnement et une mesure de l’évolution du module dans le temps d’immersion à 60°C. Les modalités d’essais sont d’abord décrites puis les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.3.1 Description des essais non destructifs

Le premier type d’essai non destructif concerne l’essai appelé SATS (Saturation Ageing Tensile Stiffness), dont le Tableau IV-11 décrit rapidement la méthode expérimentale. Le protocole complet est présenté dans le Chapitre VI.

Tableau IV-11 : Description de l’essai SATS.

Référence de la norme Notation essai	Préparation des échantillons	Description des échantillons	Condition de saturation	Condition d’immersion	Grandeur étudiée	Conditions d’essai
SATS – EN 12 697 45	PCG avec compacité visée	Eprouvette cylindrique de diamètre 100 mm et hauteur 60 mm	Echantillons sous vide (40-70 kPa) pendant 30 minutes	65h à 85°C et 2,1 MPa dans une colonne saturée en vapeur d’eau et avec de l’eau liquide dans le fond	Module de rigidité en traction indirecte	20°C, 124 ms

Comme précédemment, le rapport des modules avant et après conditionnement est noté P (Equation IV-1). D’après la littérature, le conditionnement décrit par la norme a la particularité d’induire du vieillissement du liant en plus des dommages dus à l’eau. En effet, lorsque les éprouvettes sont immergées dans l’eau, le vieillissement du bitume est limité [Gordon, 2005].

Le second type d’essai non destructif vise à mesurer l’évolution dans le temps du module de rigidité d’éprouvettes immergées dans l’eau. Ce type d’approche n’est pas nouveau. Castaneda avait développé cette approche avec succès sur la base de travaux plus anciens dédiés à la mise en place de procédure d’évaluation de la dégradation de l’enrobé par des méthodes non destructives [Castaneda, 2007][Andersland, 1956][Allan, 1992][Aschenbrener, 1995][Lachance-Tremblay, 2017]. Dans notre travail, l’influence de la minéralogie est étudiée, ainsi que l’impact de la saturation ou non des éprouvettes. De plus, les résultats sont mis en parallèle avec ceux obtenus pour les essais destructifs afin d’évaluer l’impact de la sollicitation sur les résultats de tenue à l’eau.

Pour ce deuxième essai, cinq éprouvettes pour chaque formule ont été étudiées. Les modules de rigidité ont d’abord été mesurés en traction indirecte simple (noté IT) et cyclique (noté CIT) selon la norme NF EN 12697-26 sur les éprouvettes sèches avant immersion. Le Tableau IV-12 décrit les différentes mesures et les conditions d’essais imposées. La présentation complète des essais et de la démarche est disponible dans le Chapitre VI.

Tableau IV-12 : Description des essais non destructifs.

Référence de la norme	Préparation des échantillons	Description des échantillons	Condition de saturation	Condition d'immersion	Condition d'essai
NF EN 12697-26 Annexe F Module CIT	PCG	Eprouvette cylindrique de diamètre 100 mm et de hauteur 63,5 mm	Saturation entre 70 et 80%	Jusqu'à 90 jours à 60°C	15 °C 10 Hz
NF EN 12697-26 Annexe C Module IT					10 °C 124 ms

Ensuite, pour suivre l'évolution du module avec le temps, les mêmes éprouvettes ont été immergées dans un bain d'eau chauffé à 60°C pour une durée allant jusqu'à 90 jours.

3.3.2 Résultats obtenus

3.3.2.1 Essai SATS

Des essais SATS ont été réalisés sur des formules composées de granulats de Quartzite et de Calcaire 1. Les résultats ont été regroupés dans les Tableau IV-13 et Tableau IV-14. Les échantillons y sont présentés selon leur position dans la colonne de conditionnement : la position la plus haute est la n°1 et l'éprouvette immergée dans l'eau est en position la plus basse, n°5 (Chapitre VI).

Tableau IV-13 : Résultats de l'essai SATS pour la formule à base de Quartzite (20°C, 124 ms).

N° Echantillon	Module de rigidité avant conditionnement MPa	Taux de saturation avant conditionnement %	Module de rigidité après conditionnement MPa	Taux de saturation après conditionnement %	P %
1	6163	28	1755	82	28
2	6661	29	1829	41	27
3	7190	31	2123	29	30
4	7032	33	2185	24	31
				Moyenne de 1 à 4	29
5*	6409	32	2031	76	32

* Eprouvette immergée dans l'eau

Les taux de saturation et les modules de rigidité mesurés avant conditionnement sont équivalents quelle que soit la minéralogie utilisée dans la formule de l'enrobé.

Le conditionnement des éprouvettes dans la colonne influe sur leur taux de saturation après conditionnement. Lorsque l'éprouvette est en contact avec l'eau sous forme vapeur, le taux est d'autant plus important que l'éprouvette est positionnée en haut de la colonne. Pourtant c'est bien l'éprouvette immergée à 85°C dans l'eau pendant 65 heures qui présente le taux de saturation le plus

important. Cette tendance a déjà été observée dans une précédente étude [Grenfell, 2012]. Du point de vue de la minéralogie, le taux est plus élevé pour le mélange Quartzite que celui avec des granulats Calcaires.

Tableau IV-14 : Résultats de l'essai SATS pour la formule à base de Calcaire 1 (20°C, 124 ms).

N° Echantillon	Module de rigidité avant conditionnement MPa	Taux de saturation avant conditionnement %	Module de rigidité après conditionnement MPa	Taux de saturation après conditionnement %	P %
1	6742	25	1891	27	28
2	6415	28	1737	24	27
3	6441	28	1787	25	28
4	6817	27	2048	14	30
				Moyenne de 1 à 4	28
5*	6409	27	4565	67	71

* Eprouvette immergée dans l'eau

Le module de rigidité après conditionnement est toujours plus faible après conditionnement. La diminution du module est liée à une dégradation au sein de l'échantillon induite par le conditionnement dans la vapeur (ou dans l'eau). Les performances mécaniques du mélange et le rapport des modules ne semblent pas dépendre du taux de saturation qui est différent selon la position de l'éprouvette. Pour les éprouvettes 1 à 4 (en contact avec la vapeur), le module de rigidité après conditionnement et le rapport des modules ne dépendent ni de la position de l'éprouvette dans la colonne ni de la minéralogie. En revanche pour les éprouvettes immergées et bien que le taux de saturation soit très important, le module de rigidité après conditionnement est élevé et significativement plus grand dans le cas du Calcaire 1, de même que le rapport. Il a été noté qu'en général, après conditionnement, la géométrie des échantillons avec les granulats Quartzite a été modifiée et un léger gonflement a pu être observé (Figure IV-17a). Cela n'a pas été constaté pour les échantillons Calcaires (Figure IV-17b).

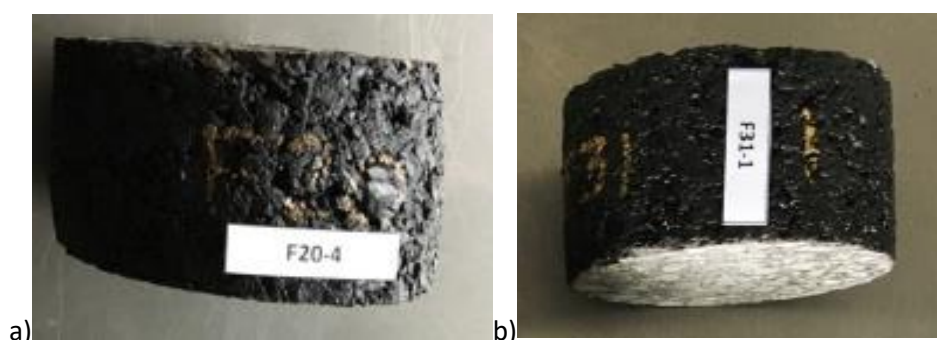


Figure IV-17 : Aspect des échantillons après conditionnement a) Quartzite et b) Calcaire 1

D'après les résultats obtenus à partir de cet essai SATS, les performances des mélanges sont plus faibles par rapport à celles présentées dans la partie précédente avec des essais destructifs (P est

inférieur à 30 % alors qu'il était toujours supérieur à 60 % pour les essais d'écrasement). Il semble que le conditionnement utilisé dans l'essai SATS avec la vapeur d'eau soit particulièrement endommageant puisqu'il n'est pas possible de différencier les deux formules avec des minéralogies différentes. En revanche après une immersion dans l'eau chaude pendant 65 heures (Eprouvette N° 5), la rigidité résiduelle des mélanges avec des granulats Calcaires est deux fois plus importante que celle avec des granulats Quartzite. Cependant ces résultats sont à nuancer car ils ne sont basés que sur une seule éprouvette.

Les conditions de l'essai qui imposent un étuvage sous pression et dans l'eau à 85°C pendant 65 heures semblent être pertinentes pour différencier les deux formules. Les résultats obtenus sont cohérents avec le comportement observé sur les systèmes modèles (goutte de bitume sur substrat, Chapitre III, Paragraphe 4.1) et les essais sur mélange foisonné (Chapitre IV, Paragraphe 2.3.2).

3.3.2.2 Modules IT et CIT en fonction du temps d'immersion

En complément de l'essai SATS, les valeurs du module IT (NF EN 12697-26 Annexe C) ont été mesurées à 10°C 124 ms après une stabilisation en température des éprouvettes d'environ 8 heures puis ces dernières ont été mises en enceinte à 15°C pendant 4 heures pour la mesure de module CIT (NF EN 12697-26 Annexe F) (Chapitre VI). L'angle de phase est obtenu à partir du déphasage lors des mesures de module CIT. L'évolution des trois grandeurs est tracée en fonction du temps d'immersion.

La Figure IV-18 présente les résultats obtenus pour le module IT et la Figure IV-19 pour le module complexe CIT et l'angle de phase associé. Les courbes représentent la moyenne des données de trois éprouvettes non saturées et de deux éprouvettes partiellement saturées sous vide.

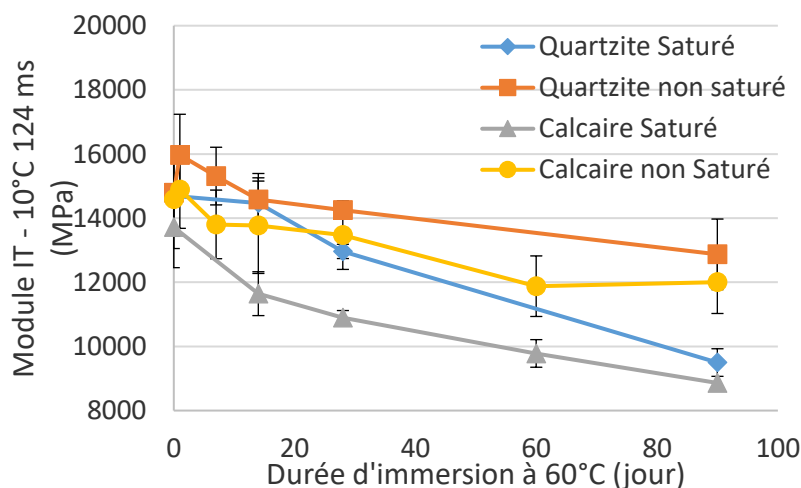


Figure IV-18 : Evolution du module IT des matériaux avec la durée d'immersion.

En général, les valeurs de module CIT sont légèrement plus élevées que celles du module IT. De précédentes études mettent en évidence les fortes corrélations entre ces deux grandeurs [Chailleux, 2010][Chailleux, 2011]. Cependant, l'évolution des modules dans le temps semble identique.

Comme pour l'essai SATS, les modules initiaux ne dépendent pas de la minéralogie du granulat avec un module IT moyen de 14 700 MPa pour les éprouvettes Quartzite et de 14 300 MPa pour les éprouvettes Calcaire 1.

Les Figure IV-18 et Figure IV-19 montrent clairement que les valeurs de module diminuent avec le temps d'immersion alors que l'angle de phase augmente. La diminution du module est donc associée à la dégradation du matériau en présence d'eau. Les éprouvettes sont immergées dans l'eau à 60°C. Le démoillage spontané est activé à cette température. Plus le temps d'immersion est long, plus le démoillage est important. Plus précisément, aux temps très courts (c'est-à-dire lors du premier jour d'immersion) une légère augmentation du module est observée avant de diminuer (de 1 à 7 jours d'immersion à 60°C). Ce résultat a déjà été observé dans de précédentes études [Ishai, 1977]. Cette augmentation pourrait être liée à un durcissement du bitume. Aux temps longs, la chute de module est ralentie mais semble se poursuivre pour toutes les modalités étudiées.

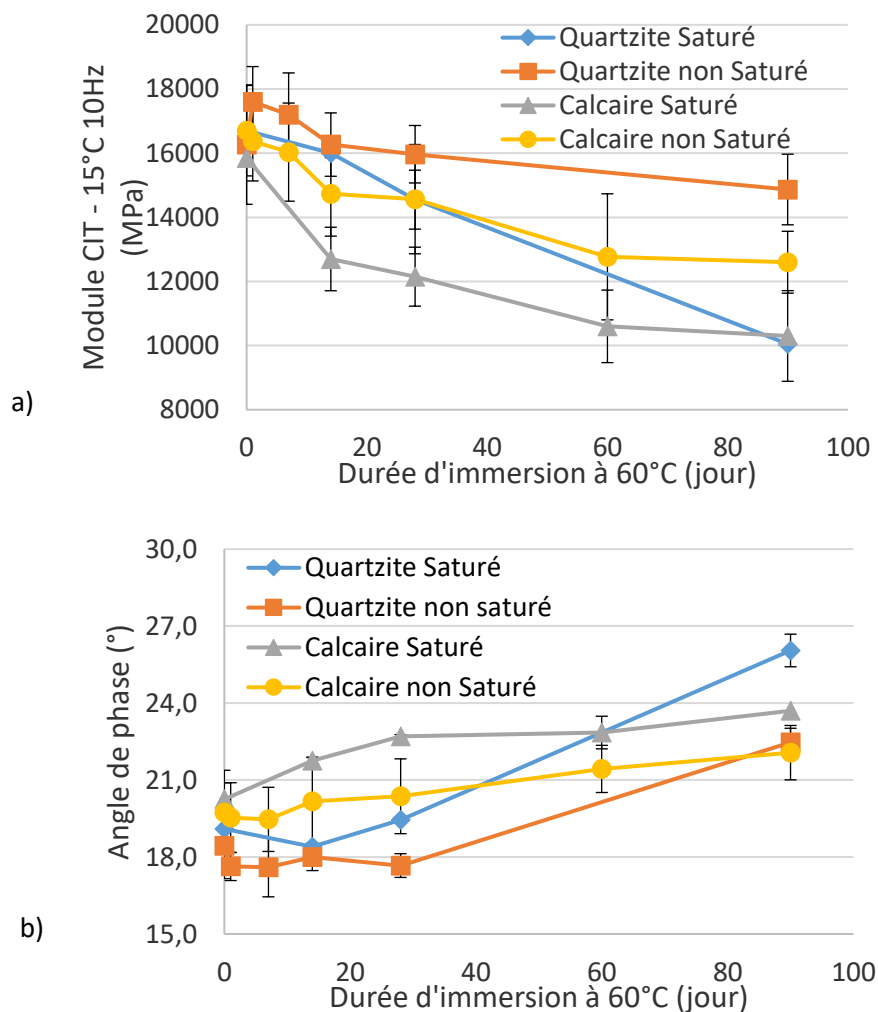


Figure IV-19 : Evolution (a) du module CIT (b) de l'angle de phase associé des matériaux avec la durée d'immersion.

Contrairement au module, l'angle de phase augmente avec le temps d'immersion. Par définition, l'angle de phase est lié à la dissipation de l'énergie apportée par la sollicitation sinusoïdale en chaleur. Plus l'angle de phase est élevé, plus le système est dissipatif. Pour le bitume, l'angle de phase

augmente lorsque la viscosité du bitume diminue. Une précédente étude a conclu que l'angle de phase n'était pas impacté par les dégradations induites par l'eau [Lachance-Tremblay, 2017]. Ici, l'augmentation de l'angle de phase est surprenante mais pourrait être expliquée par la procédure de séchage à faible température et donc la présence d'eau résiduelle dans l'éprouvette.

Quelle que soit la minéralogie des granulats, aux temps longs, le module est significativement plus faible pour les éprouvettes qui ont été saturées en eau par rapport à celles qui n'ont pas été saturées. Cette différence confirme que la chute du module est liée à la présence d'eau ; elle est plus importante lorsqu'une partie des pores est remplie d'eau suite à la procédure de saturation sous vide. Pour la suite de l'étude, seuls les résultats concernant les éprouvettes saturées seront exploités, car ils présentent une évolution plus marquée.

Pour simplifier la lecture du résultat sur la perte de module avec le temps d'immersion, l'évolution relative par rapport au module initial a été calculée (c'est le rapport P, Equation IV-1). Les résultats de modules résiduels sont présentés dans la Figure IV-20. Le même calcul est effectué pour l'angle de phase (Figure IV-20).

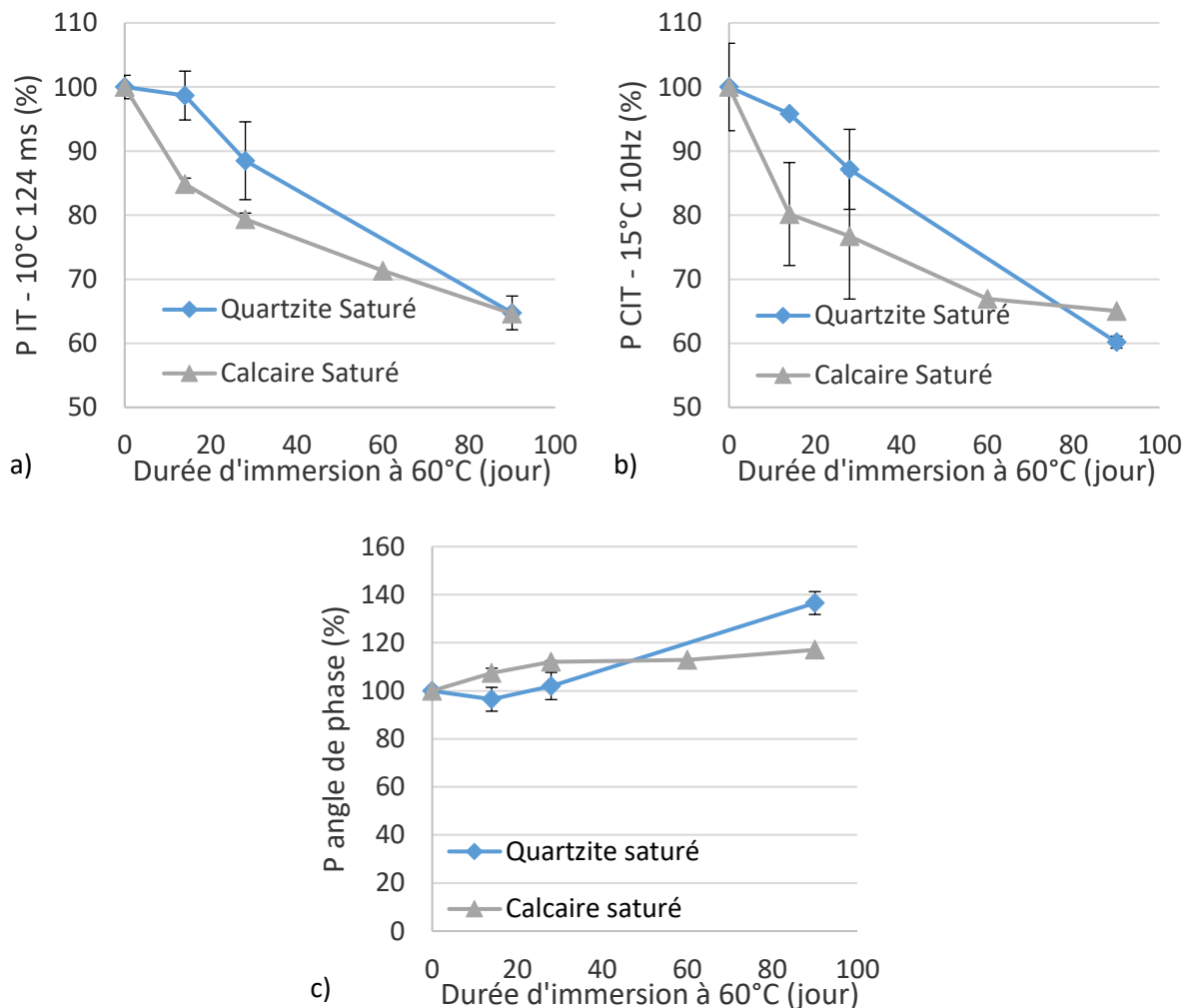


Figure IV-20 : Evolution relative des performances des matériaux avec la durée d'immersion a) module IT b) module CIT c) Angle de phase.

Pour des durées d'immersion inférieures à 60 jours, le module résiduel des éprouvettes de Quartzite est significativement plus élevé que celui des éprouvettes de Calcaire 1. A l'inverse, l'angle de phase résiduel est plus faible pour la formule à base de Calcaire. Pour des durées d'immersion plus longues, les modules résiduels sont équivalents pour les deux formules mais ne sont pas stabilisés, alors que la tendance s'inverse pour l'angle de phase.

3.3.3 Synthèse des résultats issus des essais non destructifs

3.3.3.1 Effet de la minéralogie sur l'évolution des performances en présence d'eau

L'observation des échantillons après l'essai SATS montre que la perte de cohésion de l'enrobé est plus importante pour les échantillons Quartzite : cette perte s'accompagne d'un gonflement important des échantillons, alors qu'il n'est pas observé pour la formule à base de Calcaire 1. Les performances des deux formules sont équivalentes après l'essai SATS.

La dépendance de la minéralogie sur le rapport des modules IT et CIT évolue avec le temps d'immersion. Pour une durée d'immersion à 60°C inférieure à 60 jours, le rapport de la formule Quartzite est supérieur à celui de la formule Calcaire 1. La tendance semble s'inverser pour des temps d'immersion plus longs.

3.3.3.2 Effet de la température d'immersion sur la cinétique de dégradation

Dans le Chapitre III, il a été montré que plus la température de l'eau est élevée, plus le démouillage est rapide et important. Plus précisément, une température limite en deçà de laquelle le démouillage spontané n'est pas activé, comprise entre 40 et 58°C, a été mise en évidence pour les matériaux de notre étude. Pour les essais non destructifs, la température de l'eau limite est atteinte, le démouillage spontané est donc activé. Le gonflement des échantillons Quartzite confirme cette hypothèse.

Pour l'essai SATS, la température de l'eau est de 85°C. Le rapport des modules est donc plus faible que pour les essais d'immersion à 60°C. D'après les résultats obtenus sur la formule à base de Calcaire 1, la hausse de la température contribue également à accélérer la cinétique de dégradation du mélange par d'autre mécanisme comme la diminution de la cohésion du granulat.

3.3.3.3 Effet du temps d'immersion sur la cinétique de dégradation

Le module en traction indirecte diminue avec le temps d'immersion. L'évolution dans le temps dépend de la formule étudiée. Pour la formule Calcaire, le module diminue rapidement puis semble se stabiliser après 60 jours d'immersion. Au contraire, pour la formule Quartzite, le module continue à diminuer même après un temps long d'immersion.

3.4 Bilan sur les essais de mesures de la résistance à l’eau d’échantillons compactés

3.4.1 Identification des mécanismes de dégradation en fonction de la minéralogie

D’après les résultats précédents et l’observation des échantillons après immersion (sous sollicitations destructives), il semble que les mécanismes de dégradation au sein des échantillons conditionnés et immergés dans l’eau dépendent de la minéralogie du granulat et des conditions d’essai. Cela confirme les résultats de précédents auteurs [Castaneda, 2007][Ramond, 2004][Bausano, 2008].

Le Tableau IV-15 résume les observations réalisées sur les échantillons conditionnés dans l’eau à la fin des différents essais destructifs. Les surfaces de rupture n’ont pas pu être observées après les essais Duriez et MIST TSR.

Tableau IV-15 : Récapitulatif des observations sur les échantillons conditionnés dans l’eau.

	Quartzite	Calcaire 1
Duriez – Ecrasement à 18°C	Echantillons non observés	Echantillons non observés
ITSR – Ecrasement à 15°C	Rupture dans le bitume	Rupture dans le bitume + Rupture dans le granulat
Lottman – Ecrasement à 25°C	Rupture dans le bitume	Rupture dans le bitume
MIST TSR – Ecrasement à 25°C	Non observés	Non observés
Hamburg – Orniérage à 50°C	Granulats désenrobés	Forte création de fines

Dans le cas du Quartzite, des granulats désenrobés peuvent être observés. C’est la conséquence du démouillage, c’est-à-dire le retrait du film de bitume à la surface du granulat. Pour rappel, il est spontané quand il est induit par le changement d’équilibre thermodynamique. C’est ce qui a été observé dans le cas de l’essai modèle présenté dans le Chapitre III et dans le cas d’essais d’immersion statique sur matériaux foisonnés. Dans le Chapitre III, il avait été mis en évidence qu’il existait une température d’eau critique comprise entre 40 et 58°C, en deçà de laquelle le phénomène de démouillage ne semble pas activé. Pour l’essai ITSR réalisé selon la norme européenne [NF EN 12697-12-A, 2008], les éprouvettes conditionnées sont immergées dans une eau chauffée à 40°C. Le démouillage spontané n’est pas activé. Cela pourrait expliquer les performances élevées obtenues. Bien que les échantillons n’aient pas été observés après l’essai Duriez, les conditions de température d’immersion et d’écrasement sembleraient mener aux mêmes conclusions. Pour l’essai Hamburg, la température limite n’est pas atteinte, cependant le décapage hydraulique au sein de l’échantillon induit pas le mouvement de la roue permet d’observer le retrait du film de bitume. Comme pour l’essai du « Rolling Bottle », le démouillage n’est pas seulement induit par un déséquilibre thermodynamique mais par un décapage mécanique. Pour les autres essais (Lottman et MIST TSR), la température de l’eau est montée jusqu’à 60°C. Le démouillage spontané est donc activé. Cependant pour l’essai

Lottman, la température d'écrasement ne favorise pas une sollicitation de l'interface. La rupture est donc cohésive dans le bitume.

A l'échelle de la goutte de bitume sur un substrat Calcaire 1, aucun démoillage spontané n'a été observé dans le Chapitre III et ce, quelles que soient les conditions d'essais. Dans le cas d'échantillons foisonnés (Chapitre IV), le phénomène de démoillage peut être observé mais les mélanges contenant du Calcaire reste moins susceptibles que ceux à base de matériaux siliceux. Cela semble être lié au fait que la texture des granulats 6/10, utilisés pour ces essais, favorise la présence de lames d'air à l'interface entre le liant et la surface du granulat. Cette configuration pourrait diminuer dans le temps la qualité d'adhésion du liant sur le granulat en favorisant l'incorporation de l'eau dans l'espace libre. En revanche dans le cas d'échantillons compactés, les pertes de performances sont plus ou moins importantes selon le type de chargement mécanique. La dégradation des matériaux dans le cas des essais destructifs semblerait être due à la diminution de la cohésion du granulat en présence d'eau. En effet, dans le Chapitre II, l'effet de l'eau sur les granulats Calcaires a été mise en évidence grâce à différents essais (Paragraphe 4.4). De nombreuses espèces sont solubilisées dans l'eau par hydrolyse. Cette solubilisation de la roche s'accompagne de l'apparition de microfissures à la surface du granulat, réduit leur résistance à l'usure et les fragiliserait en présence d'eau. Cela explique les granulats broyés ainsi que la création de fines sous le passage de la roue pour l'essai Hamburg.

3.4.2 Pertinence des essais en fonction du mécanisme de dégradation

Les essais qui ont été réalisés sur les enrobés ont été classés en deux catégories : la première est menée dans des conditions destructives, où le rapport d'une grandeur mécanique mesurée sur des échantillons immergés ou pas permet d'obtenir la performance du mélange. La seconde catégorie composée d'essais non destructifs permet de suivre l'évolution des performances des éprouvettes dans le temps. Le Tableau IV-16 présente un bilan des classements obtenus pour les différents essais.

Tableau IV-16 : Bilan du classement des formules en fonction de la minéralogie pour l'ensemble des essais.

	Classement des formules en fonction de la minéralogie
Duriez – Ecrasement à 18°C	Quartzite > Calcaire 1
ITSR – Ecrasement à 15°C	Quartzite > Calcaire 1
Lottman – Ecrasement à 25°C	Quartzite > Calcaire 1
MIST TSR – Ecrasement à 25°C	Quartzite > Calcaire 1
Hamburg – Orniérage à 50°C	Quartzite > Calcaire 1
SATS – Module IT à 20°C (124 ms)	Calcaire 1 = Quartzite dans la vapeur d'eau Calcaire 1 > Quartzite dans l'eau
Evolution du module IT à 10°C (124 ms)	Quartzite > Calcaire 1 avant 60 jours Calcaire 1 = Quartzite après 60 jours
Evolution du module CIT à 15°C (10 Hz)	Quartzite > Calcaire 1 avant 60 jours Calcaire 1 = Quartzite après 60 jours
Evolution de l'angle de phase à 15°C (10 Hz)	Quartzite > Calcaire 1 avant 60 jours Calcaire 1 > Quartzite après 60 jours

Les performances des formules à base de Quartzite sont toujours supérieures à celles des formules à base de Calcaire 1 pour des sollicitations destructives. Il semble donc que ce type d'essai favorise la détection d'une perte de performance par diminution de la cohésion du granulat induite par hydrolyse. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'assemblage granulaire est fortement sollicité lors d'essais d'écrasement. Cependant dans notre recherche d'un essai permettant de différencier clairement le comportement de formules avec des minéralogies différentes, la majorité des protocoles normalisés étudiés s'est avérée peu discriminante car les conditions d'immersion des échantillons sont peu sévères, notamment la température de l'eau trop peu élevée ou le temps d'immersion trop court (Duriez, ITSR, Lottman).

Au contraire, dans le cas des essais non destructifs réalisés, l'évolution des modules et de l'angle de phase dépend de la minéralogie et du temps d'immersion. En effet, pour des échantillons qui contiennent 8 % de vide, au début de l'immersion, les performances de la formule à base de Quartzite sont supérieures à celles du Calcaire 1, mais cette tendance tend à s'inverser après 60 jours d'immersion sans que l'équilibre soit atteint même après 90 jours d'immersion. Les mesures de module semblent donc plus sensibles à une perte de performances par démouillage, qui sollicitent plus l'interface bitume/granulat. Cependant la perte de performance par démouillage est significative seulement après un temps d'immersion très long pour la formule étudiée dans ce travail.

4. Optimisation des essais sur échantillons compactés pour augmenter leur pouvoir discriminant

Afin de rendre les essais normalisés plus discriminants, plusieurs leviers peuvent être activés. La teneur en vide des éprouvettes a déjà été mise en évidence comme étant un paramètre influent sur la résistance à l'eau des échantillons [Terrel, 1994]. Les conditions d'immersion peuvent être sévères pour accroître l'endommagement des éprouvettes et/ou accélérer la dégradation des matériaux. Des études ont pu montrer qu'ajouter des cycles de gel/dégel [Mauduit, 2010][Pan, 2017] ou augmenter le temps et les températures d'immersion [Some, 2014][Rowe, 2015] [Behiry, 2013] permettait de mieux discriminer les matériaux entre eux lors d'essais destructifs.

4.1 Essais destructifs

4.1.1 Influence du nombre de cycle de gel/dégel sur la tenue à l'eau

L'essai Lottman réalisé selon les conditions recommandées par la norme AASHTO T283-07 préconise au moins un cycle de gel/dégel (-18°C pendant 18 heures et 60°C pendant 24 heures) dans la phase préparatoire des éprouvettes. Dix-huit éprouvettes de la formule à base de granulats Quartzite ont été fabriquées et six lots de trois éprouvettes équivalentes en masse volumique ont été formés. Un lot est conservé à l'air en étuve à 25°C pendant 48 heures et les cinq autres lots ont été saturés selon le protocole décrit dans la norme NF EN 12697-12-A (6,7 kPa pendant 30 minutes) et immergés dans un

bain d'eau pour subir jusqu'à 10 cycles de gel/dégel (-18°C pendant 18 heures et 60°C pendant 24 heures).

Au préalable, des éprouvettes ont été instrumentées par des sondes pour mesurer la température au cœur de l'éprouvette afin de bien respecter les temps de maintien en température (à froid et à chaud) et les cinétiques des rampes de montée et de descente en température. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure IV-21.

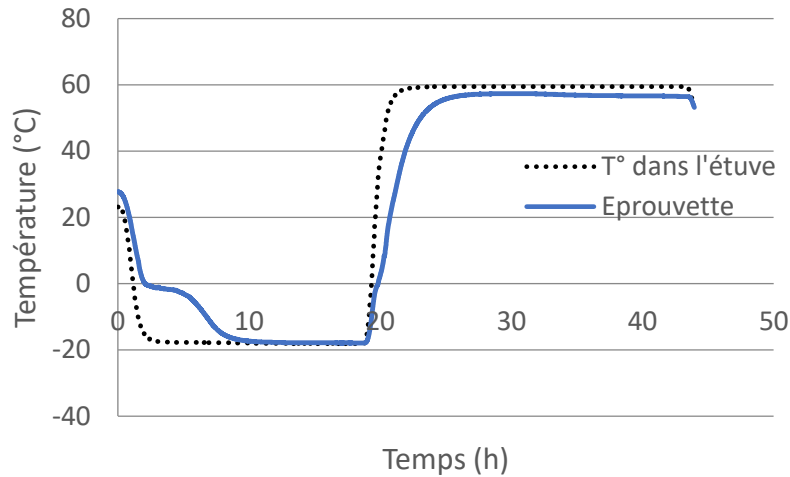


Figure IV-21 : Suivi de la température dans l'étuve et au cœur de l'éprouvette en fonction du temps d'immersion.

L'enceinte est programmée pour descendre dans un premier temps à -18°C en 1 heure puis pour maintenir la température de -18°C pendant 18 heures. La deuxième partie du programme permet d'augmenter la température à 60°C en 1 heure et de maintenir la température pendant 24 heures. Le cycle complet représente une durée totale de 44 heures. Une seconde sonde est placée dans l'étuve et sert de référence pour mesurer la température dans l'enceinte et vérifier que les consignes d'entrée sont respectées. L'éprouvette est immergée selon les conditions décrites par la norme AASHTO T283-07, à savoir que la moitié de l'éprouvette doit être immergée dans l'eau.

Bien que les périodes de transition soient programmées pour durer 1 heure, les températures visées ont été atteintes après environ 3 heures dans l'étuve. Le thermogramme ne présente pas de discontinuité et la température dans l'enceinte évolue de manière linéaire. La différence de température est liée à l'homogénéisation thermique dans le volume de l'étuve (environ 0,2 m³).

Pour la température mesurée au cœur de l'éprouvette, la durée de la transition froid / chaud est plus longue. Lors de la diminution de la température à -18°C, une discontinuité apparaît autour de 0°C. Cela correspond à l'isotherme de solidification de l'eau dans laquelle est plongée l'éprouvette. Finalement, la température de -18°C est seulement maintenue 8 heures au cœur de l'éprouvette. Lors de la remontée en température, l'isotherme de fusion de l'eau n'est pas observée. La transition de remontée en température est plus rapide que celle observée lors du refroidissement. Le palier à 60°C a une durée effective de 17 heures au cœur de l'éprouvette.

Finalement pour cette étude, les durées recommandées par la norme ont été rallongées afin d’augmenter les temps effectifs en isotherme à -18°C et 60°C. Le cycle thermique choisi dure 48 heures et l’enceinte a donc été programmée comme suit :

- 1 heure pour descendre à -18°C.
- 20 heures à 18°C (environ 10 heures effectives au cœur de l’éprouvette).
- 1 heure pour remonter à 60°C.
- 26 heures à 60°C (environ 19 heures effectives au cœur de l’éprouvette).

Le Tableau IV-17 présente les résultats des contraintes à la rupture en traction indirecte R et r ainsi que le rapport P. Chaque valeur correspond à la moyenne des valeurs obtenues pour trois échantillons. En complément de cette approche mécanique, des photographies des surfaces de rupture des échantillons conditionnés après écrasement ont été acquises et sont reportées dans l’Annexe IV-6.

La valeur de R mesurée à 25°C est égale à 1371 ± 8 kPa. C’est la même valeur pour tous les essais qui est comparé à l’ensemble des lots conditionnés dans l’eau. Les valeurs de r diminuent quand le nombre de cycles de gel/dégel augmente. D’après les écart types calculés, la diminution de r par rapport à R est significative à partir de sept cycles de gel/dégel. Dans le même temps, le rapport P diminue. L’observation des profils de rupture montre qu’en dessous de sept cycles de gel/dégel quelques granulats sont cassés sans pour autant avoir de granulats désenrobés ; l’endommagement s’effectue donc principalement dans le bitume. Pour les échantillons ayant subi sept et dix cycles de gel/dégel, des granulats désenrobés apparaissent dans le squelette constitué de granulats de Quartzite.

Tableau IV-17 : Evolution des résultats de Lottman avec le nombre de cycles de gel/dégel pour une formule à base de Quartzite.

Nombre de cycles gel/dégel	-	1 cycle	3 cycles	5 cycles	7 cycles	10 cycles
Saturation	%	47	46	47	45	47
R (moyenne sur 3)	kPa	1371	1371	1371	1371	1371
R (moyenne sur 3)	kPa	1354	1330	1297	1237	1009
Ecart-type sur r	kPa	93,2	41,7	125,3	84,4	98,3
Rapport P	%	99	97	95	90	74

Les résultats précédents peuvent être interprétés de la façon suivante. La dégradation des éprouvettes pourrait être associée à la perte d’adhésion entre le bitume et le granulat, aggravée par les variations géométriques des échantillons induites par les changements d’état de l’eau (gélification/fusion) lors du passage de la température de l’éprouvette autour de 0°C. La dégradation des échantillons au sein d’une éprouvette lors de cycles de gel/dégel a en effet été montrée dans de précédentes études [Lamothe, 2015][Vu, 2017]. En effet, des micro fissures se créent permettant à l’eau après réchauffement de plus pénétrer au sein de l’éprouvette et de l’endommager. Au fur et à mesure des cycles, le niveau de déformation augmente, les dégradations s’accroissent.

Au regard des résultats obtenus et de l’observation des surfaces de rupture des échantillons, les dégradations sont peu importantes pour un nombre de cycles de gel/dégel inférieur à sept et une rupture cohésive qui se manifeste dans le bitume. Au-delà, la rupture est donc en partie adhésive et le phénomène de démouillage est observé.

Pour les formules suivantes, les essais seront donc effectués après sept cycles de gel/dégel, ce qui représente un conditionnement de 14 jours.

4.1.2 Influence de la teneur en vide sur la tenue à l’eau

Plusieurs études ont montré que la compacité des échantillons a une influence sur les résultats d’essais de tenue à l’eau [Behiry, 2013][Terrel, 1994]. En plus de la modalité à 8% de vide, la dépendance de la teneur en vide de mélanges avec des valeurs de 10 et 15 % sur les performances obtenues a été observée à partir des essais destructifs suivants : ITSR, Lottman sévéré avec sept cycles de gel/dégel et écrasement à 15°C, MIST TS.

Le Tableau IV-18 présente les caractéristiques des six formules étudiées dont les échantillons ont été préparés avec la Presse à Cisaillement Giratoire (PCG). Dans cette partie, seuls les résultats de l’essai Lottman sévéré sont présentés pour étudier l’influence de la teneur en vide sur la saturation et les valeurs de contrainte en rupture et le rapport des résistances dans l’eau et dans l’air. Les résultats des trois autres essais sont décrits dans l’Annexe IV-7.

Tableau IV-18 : Caractéristiques des formules pour évaluer l’impact de la teneur en vide.

Minéralogie		Quartzite			Calcaire 1		
Teneur en fines	%	6,7	6,7	6,7	6,9	6,9	6,9
Teneur en bitume	%	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Grade du bitume	10 ^{ème} de mm	35/50	35/50	35/50	35/50	35/50	35/50
Module de Richesse K	-	3,31	3,31	3,31	3,44	3,44	3,44
Température de malaxage	°C	150	150	150	150	150	150
Teneur en vide visée à la PCG	%	8	10	15	8	10	15

4.1.2.1 Influence de la teneur en vide sur le taux de saturation de l’échantillon

La Figure IV-22 montre l’évolution de la saturation des échantillons avec la teneur en vide. Pour les formules compactées à 8% de vide, les éprouvettes à base de Calcaire 1 sont légèrement plus saturées (45 %) que les éprouvettes à base de Quartzite (39 %). Pour les teneurs en vide plus élevées (10 et 15 %), il n’y a pas d’impact de la minéralogie sur la saturation qui présente une valeur comprise entre 56 à 59 %.

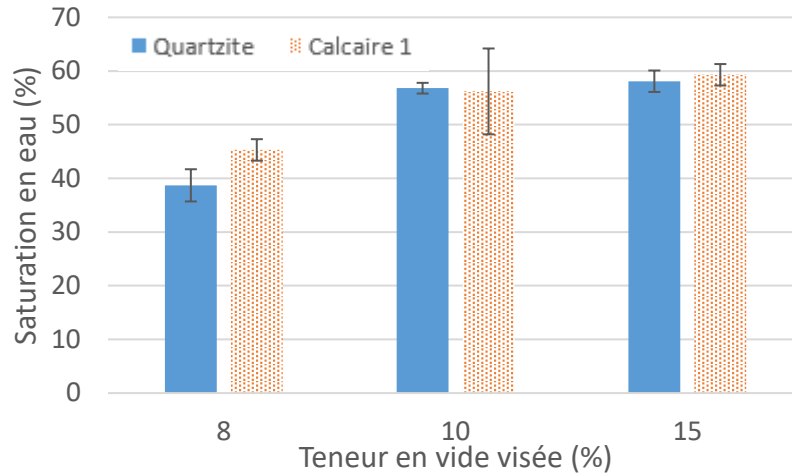


Figure IV-22 : Influence de la teneur en vide sur la saturation des échantillons.

Quelle que soit la minéralogie, la saturation en eau augmente entre 8 et 10 % de vide. Il n’y a pas de différence significative de saturation entre 10 et 15 % de vide. Ces résultats sont en accord avec l’étude de Terrel [Terrel, 1994] qui montre qu’il existe un pessimum de vide entre 5 et 12%. A 10 % de vide et au-delà, l’eau supplémentaire s’écoule de l’échantillon et ne reste pas à l’intérieur du matériau compacté.

4.1.2.2 Influence de la teneur en vide sur les valeurs R et r

La Figure IV-23 présente l’influence de la teneur en vide sur R, la contrainte à la rupture des éprouvettes conditionnées dans l’air et r, celle des éprouvettes conditionnées dans l’eau. Les écrasements sont effectués à 15°C.

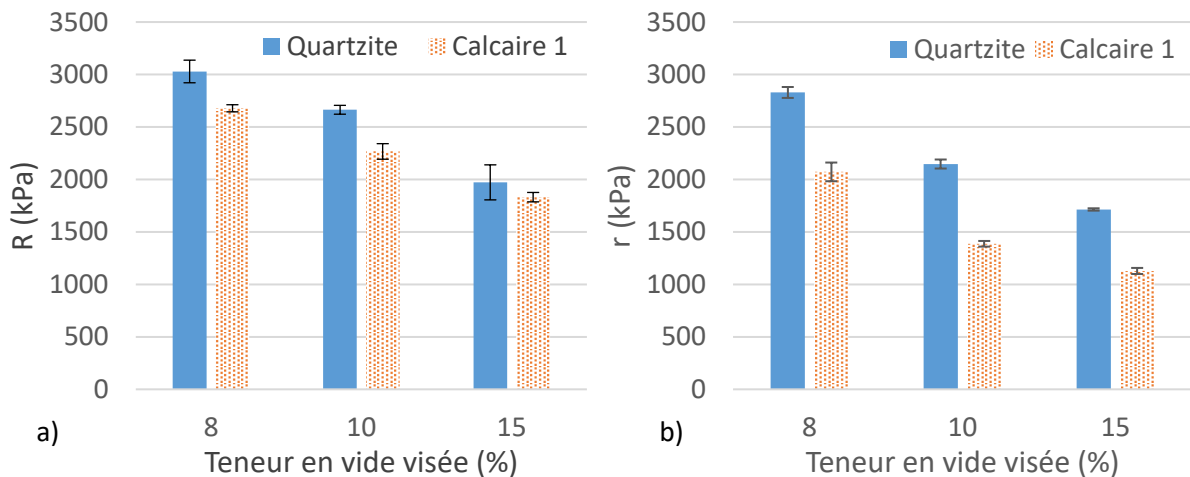


Figure IV-23 : Influence de la teneur en vide a) sur R (air) b) sur r (eau).

Les valeurs de contraintes à la rupture diminuent lorsque la teneur en vide augmente. Ces résultats sont en accord avec l’Annexe IV-5 qui montre que l’évolution de R diminue de manière linéaire avec la teneur en vide du matériau. Plus l’échantillon contient de vides, moins il est résistant à l’écrasement.

Les valeurs de contraintes à la rupture sont plus faibles pour les formules à base de Calcaire 1 que les formules à base de Quartzite. Ces résultats s'expliquent à nouveau par la plus faible résistance des granulats Calcaires. La différence est d'autant plus importante pour les valeurs de r après immersion dans l'eau.

4.1.2.3 Influence de la teneur en vide sur le rapport des résistances

La Figure IV-24 présente l'évolution de la teneur en vide sur les performances des matériaux. Pour l'essai ITSR, la valeur moyenne du rapport (environ 98 % pour la formule Quartzite et 89 % pour la formule Calcaire 1) est très faiblement influencée par la teneur en vide des échantillons quelle que soit la minéralogie des granulats. Pour les essais de type Lottman sévéré et MIST TSR, les rapports diminuent lorsque la teneur en vide augmente. Plus précisément, il semble qu'une performance minimale soit atteinte à partir de 10% de vide. Enfin, en général, les performances des formules à base de Calcaire 1 sont équivalentes ou inférieures à celles des formules à base de Quartzite. Cependant, au-delà de 10% de vide, pour l'essai MIST TSR la tendance semble s'inverser.

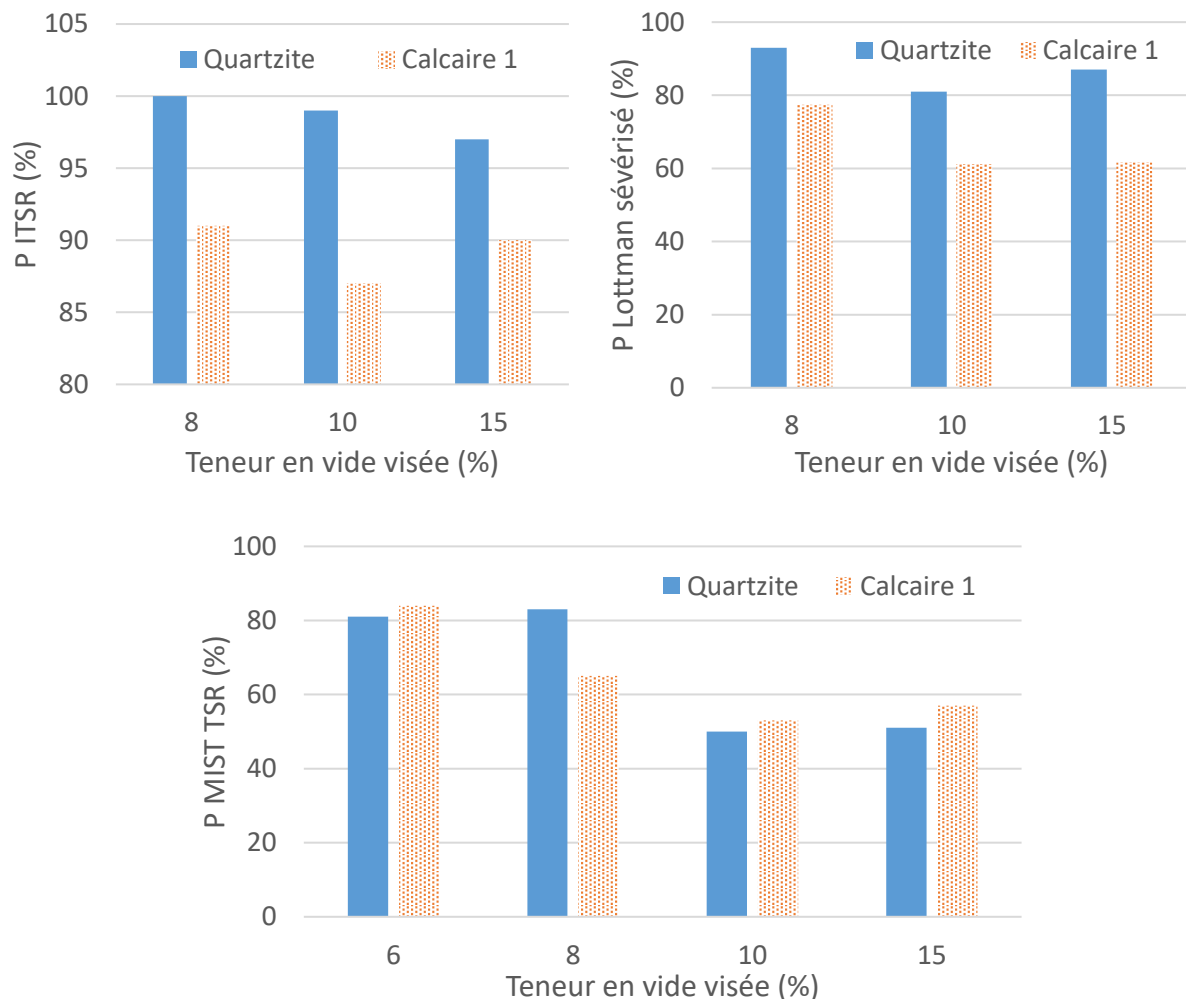


Figure IV-24 : Evolution des performances en fonction de la teneur en vide.

Ces résultats peuvent s’expliquer par le fait que lorsque la saturation en eau dans l’échantillon augmente (entre 6 et 10% de vide), la dégradation des matériaux est plus importante, jusqu’à une limite imposée par le pessimum de teneur en vide. Cependant dans le cas de l’ITSR, les rapports de résistance sont significativement plus élevés que pour les autres essais (jusqu’à deux fois plus) et indépendants de la teneur en vide. Ces résultats confirment le fait que le conditionnement imposé par l’essai ITSR est peu sévère. L’essai MIST TSR semble donc être le plus sévère à cause du conditionnement dynamique et de la température de l’eau à 60°C.

D’après les résultats obtenus et pour évaluer plus facilement la sévérité des essais et les conditions d’immersion des échantillons, les rapports des résistances des échantillons compactés à 15% de vide sont comparés dans le paragraphe suivant.

4.1.3 Influence de la température d’écrasement

Précédemment, différents essais de traction indirecte ont été comparés. Les conditions d’immersion ainsi que la température d’écrasement varient selon les normes utilisées. Il a été montré que la température d’écrasement a une influence sur les valeurs absolues de r et R et le mode de rupture des échantillons identifiés par l’aspect de leur surface de rupture des échantillons après écrasement.

Cependant les éprouvettes n’étaient pas immergées dans les mêmes conditions. Pour connaître l’influence de la température d’écrasement, différents lots d’éprouvettes ont été préparés à une teneur en vide de 15 %. L’essai Lottman sévéré, c’est-à-dire avec sept cycles de gel/dégel, a été réalisé. Suite au conditionnement, une partie des éprouvettes a été écrasée à 15°C et l’autre à 25°C. Les différents résultats sont présentés dans le Tableau IV-19.

Tableau IV-19 : Influence de la température d’écrasement sur les résultats de l’essai Lottman sévéré.

		Quartzite		Calcaire 1	
Température d’écrasement	°C	15	25	15	25
Saturation	%	58	60	59	57
R	kPa	1972 ± 167	989 ± 47	1831 ± 45	728 ± 48
R	kPa	1714 ± 11	799 ± 33	1128 ± 29	436 ± 125
Rapport r/R	%	87	81	62	60

Il apparaît que les résistances en traction indirecte mesurées à 15 °C sont significativement plus élevées que celles mesurées à 25°C, quel que soit le lot. Cela s’explique par le comportement rhéologique du bitume qui se rigidifie avec la diminution de température.

Le rapport de performances ne semble pas impacté par la température d’écrasement. Cependant, l’observation des profils de rupture donne des informations supplémentaires. En effet, dans le cas d’un écrasement à 25°C, la surface de rupture est principalement noire pour les deux formules. Au contraire

après un écrasement à 15°C, de nombreux granulats sont cassés dans les échantillons à base de Calcaire 1 et quelques granulats désenrobés sont observés dans les échantillons à base de Quartzite.

Lorsque la charge est appliquée sur l'échantillon, la rupture a lieu dans la partie du matériau la moins résistante. A 25°C, le bitume est plus mou, la rupture est cohésive dans le liant. A 15°C, le bitume est plus dur. Dans la formule à base de Quartzite, le démouillage a été activé et des granulats sont désenrobés. La rupture est adhésive. Pour la formule à base de Calcaire 1, la cohésion des granulats a été affectée par le contact avec l'eau. La rupture est cohésive dans le granulat.

4.2 Influence de la teneur en vide sur l'évolution du module d'éprouvettes immergées

La Figure IV-25 présente l'évolution de la valeur du module complexe CIT en fonction du temps d'immersion pour les formules à base de Quartzite. Trois différentes teneurs en vide sont testées. Les résultats montrent que le module diminue avec le temps d'immersion. Plus la teneur en vide est importante, plus la chute du module est forte. Pour comparer la perte de module des différentes formules, le module résiduel est calculé pour les différentes formules testées.

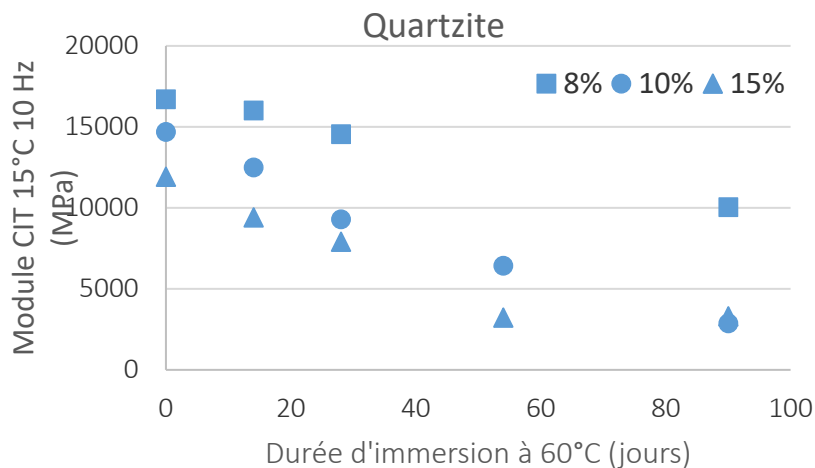


Figure IV-25 : Evolution de la valeur du module CIT pour différentes teneurs en vide dans la formule à base de Quartzite.

La Figure IV-26 présente les résultats de modules résiduels normalisés par rapport à la valeur avant immersion en fonction du temps dans l'eau à 60°C et pour les différentes formules testées à base de granulats de Quartzite et de Calcaire 1.

Les résultats de module IT sont présentés dans l'Annexe IV-8. Les évolutions sont comparables à celles observées pour le module CIT.

Quelle que soit la minéralogie du granulat, le module résiduel CIT diminue avec le temps d'immersion. La perte de module pour les formules à base de Quartzite est d'autant plus importante que la teneur en vide augmente. Au contraire, pour les formules à base de granulat Calcaire 1, bien que l'évolution dépende peu de la teneur en vide des échantillons, le module résiduel aurait tendance à augmenter

lorsque la teneur en vide diminue. Les éprouvettes compactées à 15% de vide se dégraderaient de manière moins importante que celles avec 8% de vide dans le cas du Calcaire 1.

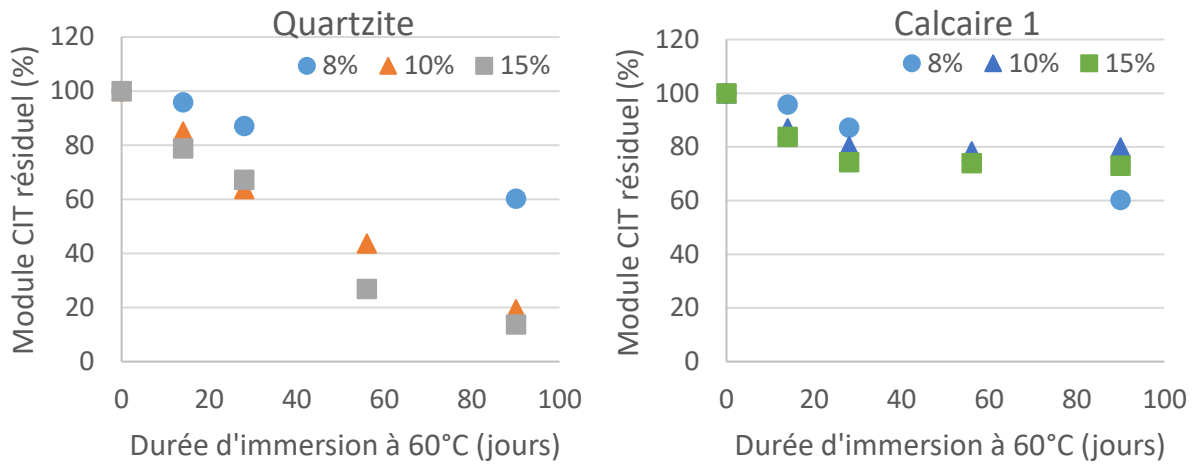


Figure IV-26 : Evolution du module résiduel CIT pour les formules à base de Quartzite (à gauche) et de Calcaire 1 (à droite) en fonction du temps d'immersion à 60°C.

Précédemment, il avait été montré qu'après 60 jours d'immersion, la tendance des performances en fonction de la minéralogie semblait s'inverser (Figure IV-20) pour les modules IT et CIT. Ce résultat est d'autant plus significatif lorsque les éprouvettes sont plus poreuses : l'inversion de tendance est observée avant 28 jours d'immersion pour les formules compactées avec 15% de teneur en vide.

5. Choix des essais pour l'étude paramétrique

Dans un premier temps, trois essais d'immersion de matériaux foisonnés ont été comparés : l'immersion statique selon la norme Pr XP T66-043-2, le « Boiling Test » selon la norme ASTM D3625 et le « Rolling Bottle » selon la norme NF EN 12697-11 – A. Les résultats obtenus pour différents couples bitume/granulat sont classés du mélange le plus susceptible à l'eau à celui présentant la surface résiduelle enrobée la plus élevée. Les classements sont comparés à celui obtenu à partir du système modèle du Chapitre III pour déterminer la pertinence des essais à évaluer le démouillage spontané. Finalement, il apparaît que l'essai du « Boiling Test » présente exactement le même classement que celui obtenu pour le système modèle : le Quartzite est très susceptible au démouillage alors que le Calcaire 1 présente une bonne résistance au démouillage. De plus, les conditions d'immersion permettent de différencier suffisamment les mélanges.

Dans un second temps, des essais permettant d'évaluer la tenue à l'eau d'échantillons compactés sont comparés. Les résultats des essais destructifs ainsi que l'observation des échantillons conditionnés dans l'eau après l'essai permettent d'identifier les mécanismes de dégradation (ou non) ayant lieu au sein de l'échantillon en présence d'eau. Il apparaît que sous certaines conditions d'immersion, des granulats se désenrobent pour le mélange à base de Quartzite. Le démouillage est d'autant plus important que la température de l'eau lors de l'immersion est élevée, ou que la durée d'immersion est longue. Dans le cas du mélange à base de Calcaire 1, en général, le contact des granulats avec l'eau fragilise le matériau et induit une diminution de la cohésion granulaire. Finalement, pour l'ensemble des essais destructifs, la formule Quartzite apparaît plus résistante à l'action de l'eau que la formule Calcaire 1. Cette tendance cependant semble s'inverser lorsque la sollicitation est non destructive. Plus précisément, les performances deviennent équivalentes, voir s'inversent, après un temps d'immersion très long. En comparant les classements avec ceux obtenus pour les essais sur mélanges foisonnés et celui du système modèle, il peut être conclu que :

- Les essais destructifs sont plus adaptés pour détecter une dégradation du granulat (par exemple par hydrolyse).
- Les essais non destructifs sont plus adaptés pour évaluer une dégradation à l'interface par démouillage au sein d'un échantillon.

L'influence de trois paramètres sur le pouvoir discriminant des essais a été évaluée : le nombre de cycles de gel/dégel, la teneur en vide au sein de l'échantillon et la température d'essai lors de la sollicitation mécanique. Il a été fixé que sept cycles de gel/dégel permettaient d'observer des dégradations plus importantes au sein de l'éprouvette. De plus, une teneur en vide plus importante accélère les mécanismes de dégradation quels qu'ils soient. Enfin, diminuer la température d'écrasement lors d'un essai en traction indirecte permet de solliciter plus spécifiquement l'interface.

Aux vues des différents résultats, quatre essais sont retenus pour la suite du travail :

Chapitre IV – Recherche d'un essai plus discriminant pour évaluer la tenue à l'eau

- Le « Boiling Test ».
- L'essai Lottman sévéré avec sept cycles de gel/dégel et écrasement à 15 °C.
- L'essai MIST TSR avec un écrasement à 25°C. Il a été montré qu'un écrasement à 15°C était plus pertinent, cependant ces essais ont été effectués par nos partenaires américains qui ont suivi leur norme habituelle.
- Le suivi du module CIT en fonction de la durée d'immersion à 60°C.

Pour étudier la dégradation des matériaux compactés plus rapidement (Chapitre V), les échantillons ont tous été compactés à 15 % de vide.

CHAPITRE V
APPLICATION A L'ETUDE DE
PARAMETRES DE
FORMULATION

1 . Introduction

Le chapitre précédent a permis de classer différents essais d'évaluation de la tenue à l'eau selon leur pouvoir discriminant. Le « Boiling Test » selon la norme ASTM D3625 est retenu pour évaluer le démouillage sur des matériaux enrobés foisonnés. Trois essais ont été retenus pour évaluer l'évolution des performances mécaniques sur des échantillons compactés : l'essai Lottman sévéré avec sept cycles de gel/dégel, l'essai MIST TSR et l'évaluation de la chute du module en fonction du temps d'immersion.

Dans ce chapitre, l'influence de deux paramètres pouvant impacter la tenue à l'eau des matériaux est étudiée :

- La teneur en bitume dans le mélange
- L'additivation chimique du bitume

En effet, il a été montré qu'augmenter la teneur en bitume dans le mélange améliore la tenue à l'eau de l'interface [Andersland, 1955]. La teneur en bitume est imposée dans les normes produits par la formule de l'enrobé et sa classe [NF EN 13108-1, 2007] (Chapitre I, Paragraphe 2.2).

De plus, l'additivation chimique du bitume est une méthode très répandue pour optimiser la tenue à l'eau des enrobés dans le cas d'un couple bitume/granulat montrant une sensibilité à l'eau (Chapitre I, Paragraphe 4.1.3.2). Leur rôle est d'améliorer l'affinité entre le bitume et le granulat en formant des liaisons entre la tête polaire des tensioactifs et les sites actifs à la surface des granulats.

Pour ces deux paramètres, les essais doivent permettre de montrer leur influence vis-à-vis de la tenue à l'eau.

2. Influence de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau d'un enrobé

2.1 Impact de la teneur en bitume sur le Boiling Test

Dans le Chapitre IV, tous les échantillons ont été préparés en incorporant 5 ppc de bitume aux granulats, c'est-à-dire que pour 100 g de granulats, 5 g de bitume sont ajoutés. Dans cette partie, l'influence de la diminution de la quantité de bitume ajouté sur la tenue à l'eau du mélange est étudiée. L'impact sur le pouvoir discriminant de l'essai est également évalué.

2.1.1 Impact de la teneur en bitume sur la surface résiduelle enrobée après immersion

La quantité minimum de bitume nécessaire pour l'enrobage a été déterminée pour l'essai d'immersion statique selon la norme Pr XP T66-043-2. L'ensemble des résultats est présenté dans l'Annexe V-1. Il

apparaît que pour une quantité inférieure à 3ppc de bitume, l'enrobage des granulats n'est pas total. Au-delà, augmenter la quantité de bitume introduite dans le mélange a pour conséquence d'augmenter l'épaisseur du film de bitume autour des granulats. Cette épaisseur de film peut être évaluée à partir de la composition du mélange, de la courbe granulométrique de la fraction 6/10 utilisée et du module de richesse K issu du guide de formulation française [Delorme, 2006]. L'Annexe V-2 détaille les étapes de calcul de l'épaisseur.

L'impact de la teneur en bitume sur le démouillage a été évalué en utilisant deux teneurs en bitume différentes pour lesquelles l'enrobage initial des granulats est complet : 3 ppc et 5 ppc. L'épaisseur du film de bitume a été évaluée pour le Calcaire 1 et le Quartzite en fonction de la teneur en bitume. Les valeurs sont présentées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Evaluation de l'épaisseur du film de bitume pour les mélanges foisonnés.

Teneur en bitume	3 ppc	5 ppc
Quartzite	47,4 μm	75,1 μm
Calcaire 1	46,6 μm	73,7 μm

Quelle que soit la teneur en bitume, l'épaisseur du film de bitume à la surface du granulat est légèrement plus faible dans le cas du Calcaire 1. L'écart est inférieur à 2% et est considéré comme négligeable.

Lorsque la quantité de bitume augmente de 3 à 5 ppc, l'épaisseur du film de bitume est multipliée par 1,6. Pour connaître l'impact de cette augmentation de l'épaisseur sur le démouillage, les trois essais de tenue à l'eau sur matériaux foisonnés précédents ont été effectués. Dans ce Chapitre, seuls les résultats de l'essai Boiling Test (BT) le plus discriminant sont présentés ici. Les résultats de l'Immersion Statique (IS) et du Rolling Bottle (RB) sont présentés dans l'Annexe V-3.

La Figure V-1 présente l'impact de la teneur en bitume sur l'évolution de la surface enrobée résiduelle après l'essai du Boiling Test sur des échantillons de différentes minéralogies et pour les deux teneurs en bitume étudiées. Les résultats sont obtenus avec la méthode de traitement d'images développée précédemment (Chapitre IV, Paragraphe 2.1.2).

On constate qu'en général, une diminution de la teneur en bitume dans le mélange s'accompagne d'une légère diminution de la surface enrobée résiduelle après immersion dans les conditions de l'essai BT. Dans le cas du Gneiss, de la Diorite et du Calcaire 3, l'évolution du résultat n'est pas significative.

Il semble donc qu'un film de bitume plus épais permette de ralentir le phénomène de démouillage. Au début du Chapitre III (Paragraphe 2), le bilan des forces du système met en évidence que le démouillage dépend de l'équilibre entre les forces volumiques et les forces surfaciques. Bien que dans l'eau bouillante, la consistance du bitume soit fluide, la viscosité freine le phénomène de démouillage induit pas le changement d'équilibre thermodynamique. Plus la masse de bitume est importante, plus les forces volumiques freinent le retrait du film à la surface du granulat.

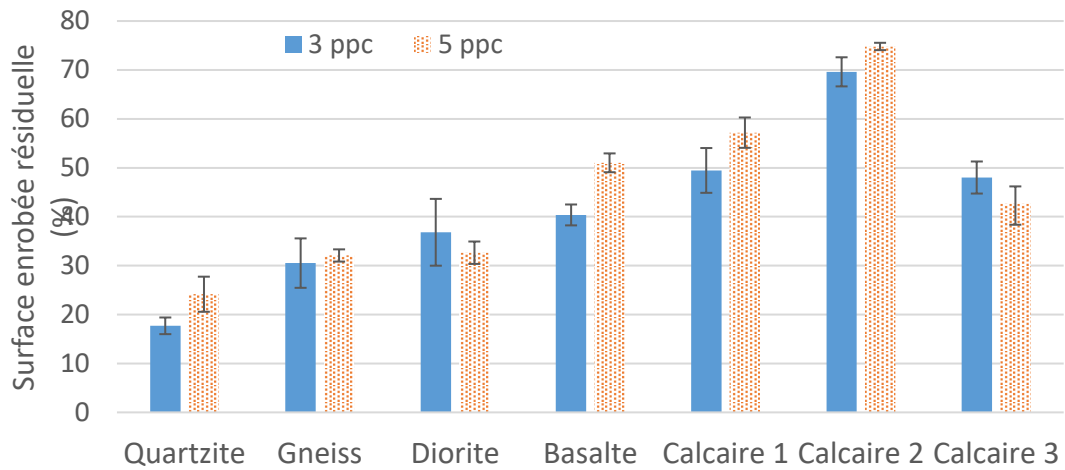


Figure V-1 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après le BT.

2.1.2 Impact de la teneur en bitume sur le classement des performances en fonction de la minéralogie

Comme dans le Chapitre IV, Paragraphe 2.3.2.1, les couples bitume/granulat sont classés selon leur résultats vis-à-vis de la tenue à l'eau. La comparaison des classements est présentée dans la Figure V-2.

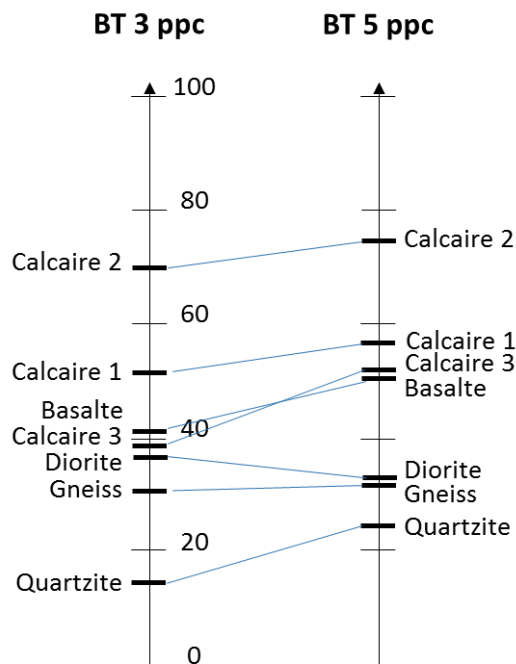


Figure V-2 : Comparaison des classements obtenus après le BT avec 3 et 5 ppc de bitume dans le mélange.

Quelle que soit la teneur en bitume, le couple bitume/Calcaire 2 présente la surface enrobée résiduelle la plus élevée et le couple bitume Quartzite la surface la plus faible. Seuls les granulats Calcaire 3 et Basalte sont inversés dans les classements. Cependant, aux vues des résultats proches et des écarts

types présentés dans la Figure V-1, il est conclu que la teneur en bitume n'a pas d'impact sur le classement des performances vis-à-vis de la tenue à l'eau.

2.1.3 Impact de la teneur en bitume sur le pouvoir discriminant de l'essai

Comme précédemment, la capacité de l'essai à différencier les mélanges se base sur deux indicateurs :

- L'écart de susceptibilité à l'eau entre le couple bitume / granulat présentant la surface enrobée résiduelle la plus élevée et celui montrant la surface enrobée résiduelle la plus faible.
- Le nombre de groupes issu de l'analyse statistique (Annexe III-3).

Le Tableau V-2 présente un résumé des analyses statistiques du Boiling Test pour les deux teneurs en bitume étudiées.

Tableau V-2 : Ecart entre les résultats des extrema pour le Boiling Test, pour 3 et 5 ppc de bitume introduit initialement.

Teneur en bitume	3 ppc	5 ppc
Nombre de groupes formés par ANOVA	5	4
Performance maximum (%)	69,6	74,8
Performance minimum (%)	17,7	24,2
Ecart entre les extrema	49,9	50,6

Le nombre de groupes formés par ANOVA est plus élevé pour les essais réalisés avec une teneur en bitume plus faible. Les écarts entre les extrema sont très proches. Il semble donc que diminuer la teneur en bitume dans le mélange permette de rendre l'essai plus discriminant.

2.2 Impact de la teneur en bitume sur les pertes de performances mécaniques

Dans le cas de la formulation des enrobés étudiés dans ce travail, la teneur en bitume minimale pour enrober le substrat minéral est supérieure ou égale à 3 ppc. En effet, la proportion de fillers dans le mélange est d'environ 6,8 % (Tableau V-3). Ces fillers présentent une surface spécifique très élevée. Ils absorbent donc une part importante du bitume pour former le mastic qui permet ensuite d'avoir une surface de contact importante entre les granulats et une bonne cohésion du matériau enrobé [Chambard, 2004]. Le mastic étant plus visqueux que le bitume seul, si la quantité de bitume est trop faible, les gros granulats ne seront pas parfaitement enrobés, ce qui favorise l'intrusion de l'eau dans le matériau. Pour chaque minéralogie de granulat étudié, deux formules sont fabriquées avec deux teneurs en bitume différentes : 5,49 et 4,20 ppc. Les caractéristiques des formules sont présentées dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Caractéristiques des formules pour évaluer l'impact de la teneur en bitume.

Minéralogie		Quartzite		Calcaire 1	
Teneur en fines	%	6,7	6,7	6,9	6,9
Teneur en bitume	ppc	4,20	5,49	4,20	5,49
Grade du bitume	-	35/50	35/50	35/50	35/50
Module de Richesse K	-	2,53	3,31	2,63	3,44
Température de malaxage	°C	150	150	150	150
Teneur en vide visée à la PCG	%	15	15	15	15

L'ensemble des échantillons est préparé à la Presse à Cisaillement Giratoire et compacté à une teneur en vide de 15%. Comme dans la partie précédente sur le Boiling Test, l'épaisseur du film de bitume peut être évaluée à partir du module de richesse de la formule. Les épaisseurs calculées pour le Calcaire 1 et le Quartzite en fonction de la teneur en bitume sont présentées dans le Tableau V-4.

Tableau V-4 : Evaluation de l'épaisseur du film de bitume pour les mélanges compactés.

Teneur en bitume	4,20 ppc	5,49 ppc
Quartzite	3,4 µm	4,5 µm
Calcaire 1	3,5 µm	4,5 µm

La courbe granulométrique des formules étant très proche, l'épaisseur du film pour une teneur en bitume donnée est équivalente pour les formules à base de Quartzite et de Calcaire 1. La formulation des mélanges est faite en masse, c'est-à-dire que pour 100 g de granulats, les masses de bitume ajoutées sont de 4,20 g ou 5,49 g. L'épaisseur diminue lorsque la quantité de bitume diminue car la masse de granulat est inchangée.

L'épaisseur théorique obtenue pour les mélanges compactés est environ 15 fois plus faible que celle évaluée pour les mélanges foisonnés. Cette différence est liée à la granulométrie des granulats utilisés. Pour le Boiling Test, seuls des granulats de la fraction 6/10 sont utilisés. Dans le cas des matériaux compactés, le squelette granulaire continu est composé de trois fractions distinctes : 0/2 (ou 0/4), 2/6 (ou 4/6) et 6/10. La teneur en fines (diamètre inférieur à 63µm) est de 6,7 % pour la formule à base de Quartzite et 6,9 % pour la formule à base de Calcaire 1 (Tableau V-3). Ces éléments ont une surface spécifique importante (généralement supérieure à 1000 m²/kg) [Chambard, 2004]. Les fines mobilisent donc une part importante du bitume, ce qui explique la diminution de l'épaisseur moyenne du film de bitume autour des granulats par rapport aux mélanges foisonnés.

D'après le Chapitre IV, trois essais ont été retenus pour évaluer l'impact de la teneur en bitume sur la résistance à l'eau des enrobés bitumineux. Les paragraphes suivants présentent les résultats de chacun des essais menés sur une même formule d'enrobé avec des teneurs en bitume de 4,20 et 5,49 ppc.

2.2.1 Impact de la teneur en bitume sur l'essai AASHTO T283-07 sévéré

La Figure V-3 présente les résultats de l'essai AASHTO T283-07 sévéré avec sept cycles de gel/dégel puis écrasé à 15°C. Les valeurs représentent les moyennes calculées à partir de trois échantillons avec l'écart type associé.

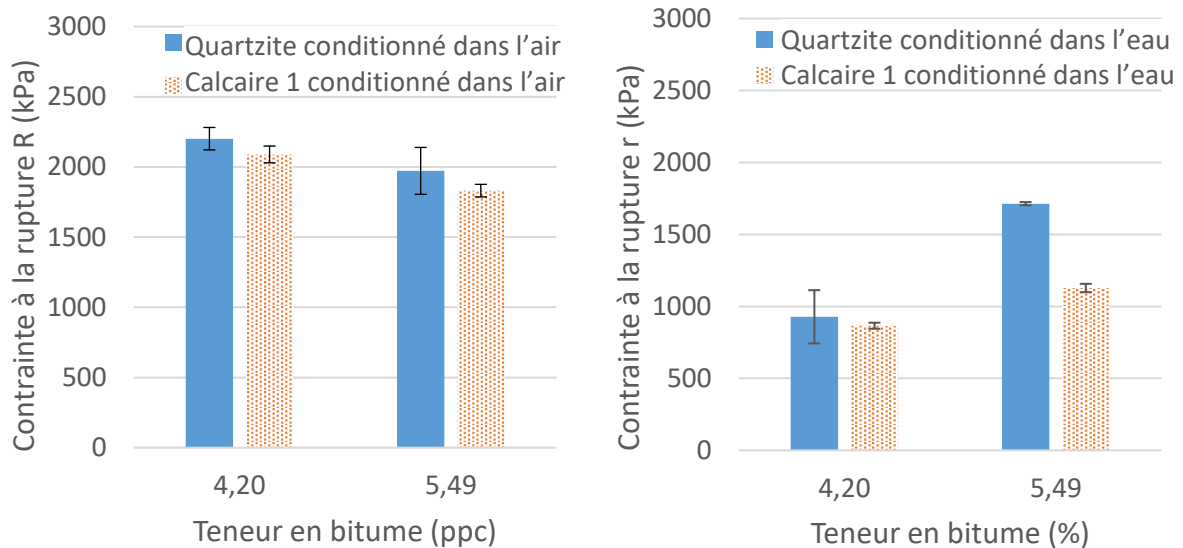


Figure V-3 : Evolution des contraintes en rupture issues de l'AASHTO T283-07 sévéré en fonction de la teneur en bitume – Ecrasement à 15°C.

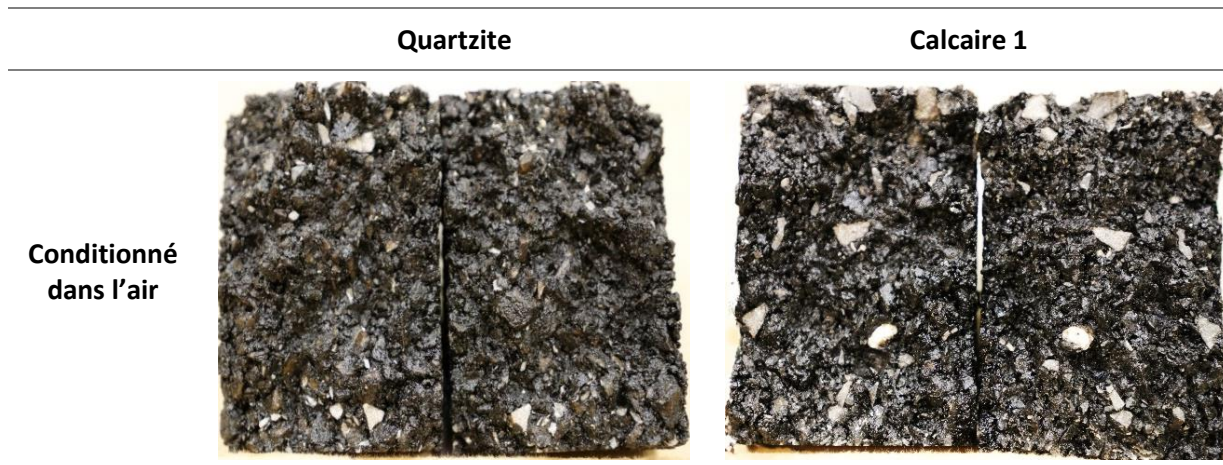
2.2.1.1 Analyse des résultats des échantillons conditionnés dans l'air

Quelle que soit la minéralogie, lorsque la quantité de bitume diminue, la contrainte à la rupture R des échantillons conditionnés dans l'air augmente légèrement. Après écrasement, les états de surface de rupture des éprouvettes conditionnées dans l'air ont été observés. Pour les formules avec 5,49 ppc de bitume, les échantillons à base de Quartzite présentent une surface noire ce qui correspond à une rupture essentiellement cohésive dans le bitume. Pour la formule à base de Calcaire 1, quelques granulats broyés sont observés. Ces échantillons ont déjà été montrés dans le Chapitre précédent (Figure IV-10). Dans le Chapitre IV, il a été montré qu'à 15°C, la sollicitation des granulats est importante. Comme il a été conclu dans le Chapitre IV, la différence de l'état de surface de rupture observé après écrasement des deux minéralogies pourrait s'expliquer par la résistance au choc du Calcaire 1 qui est plus faible que celle du Quartzite (Chapitre II).

Les états de surface de rupture après conditionnement dans l'air des mélanges contenant 4,20 ppc de bitume sont présentés dans le Tableau V-5.

Pour la formule à base de Quartzite, quelques granulats cassés sont observés mais seulement sur la zone en contact avec les bandes de chargement. Pour la formule à base de Calcaire 1, les granulats cassés sont plus nombreux que pour le mélange contenant plus de bitume.

Tableau V-5 : Etat de surface de rupture des échantillons conditionnés dans l'air des formules à base de 4,20 ppc de bitume.

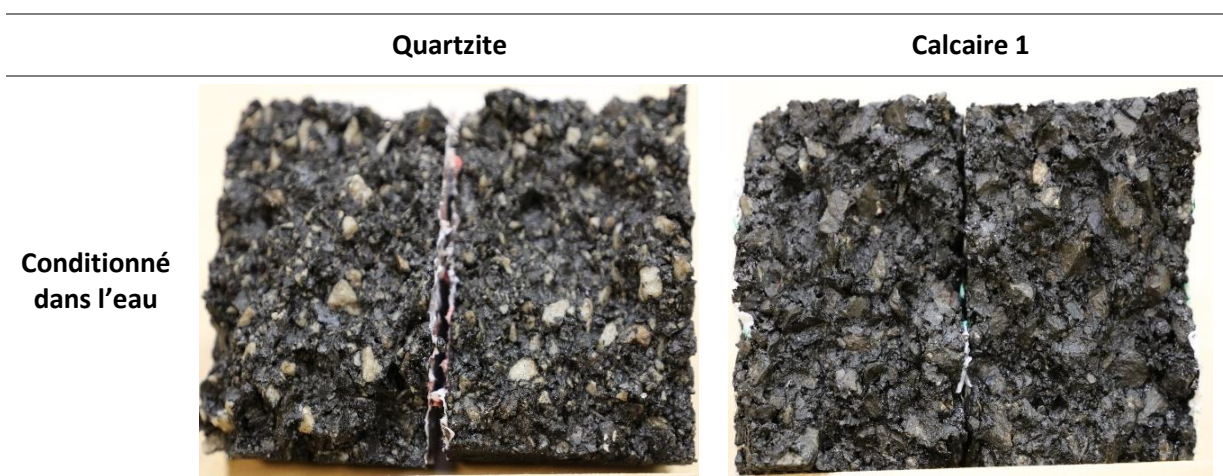


2.2.1.2 Analyse des résultats des échantillons conditionnés dans l'eau

Après sept cycles de gel/dégel, la contrainte de rupture r des échantillons conditionnés dans l'eau est toujours inférieure à celle mesurée pour les échantillons non conditionnés, quelle que soit la minéralogie (Figure V-3). Les valeurs les plus faibles (environ 900 kPa) sont obtenues pour les formules ayant une teneur en bitume de 4,20 ppc.

Les états de surface des éprouvettes fissurées incorporant 4,20 ppc de bitume sont présentés dans le Tableau V-6. Des granulats désenrobés sont observés dans les formules à base de Quartzite. Le phénomène de désenrobage est d'autant plus important que la teneur en bitume est faible. Pour les formules à base de Calcaire 1, aucun désenrobage n'a été observé. Il n'y a pas non plus de granulats broyés.

Tableau V-6 : Etat de surface de rupture des échantillons conditionnés dans l'eau des formules à base de 4,20 ppc de bitume.



2.2.1.3 Analyse des performances

La Figure V-4 présente le rapport des contraintes à rupture issu de l'essai AASHTO T283-07 sévéré pour les différents enrobés étudiés.

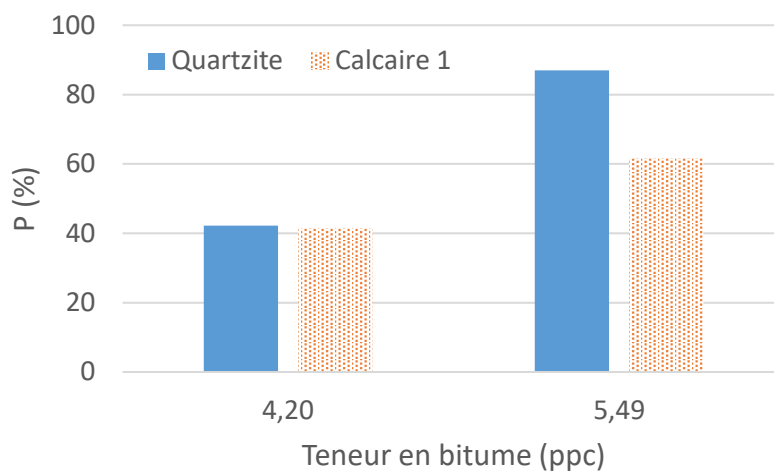


Figure V-4 : Evolution des performances après l'essai AASHTO T283-07 sévéré en fonction de la teneur en bitume.

Le rapport des formules avec 4,20 ppc de bitume est plus faible que celui des formules avec 5,49 ppc de bitume pour les deux minéralogies. Pour les modalités étudiées, la dégradation des échantillons à l'eau est donc d'autant plus importante que la quantité de bitume est faible bien que l'enrobage initial soit complet et que les conditions de viscosité du bitume lors de la phase de fabrication soient optimisées.

Pour les mélanges contenant 5,49 ppc de bitume, la formule contenant du Calcaire 1 montre des performances significativement plus faibles que la formule contenant le Quartzite. Lorsque la teneur en bitume diminue, les performances sont équivalentes quelle que soit la minéralogie. L'essai ne permet donc plus de différencier les formules.

2.2.2 Impact de la teneur en bitume sur l'essai MIST TSR

La Figure V-5 montre les résultats issus de l'essai MIST TSR après écrasement à 25°C. Les valeurs représentées sont les moyennes calculées sur trois échantillons avec l'écart type associé.

La contrainte à la rupture pour les échantillons conditionnés dans l'air (R) et dans l'eau (r) ne dépend pas de la minéralogie. Contrairement à l'essai précédent (AASHTO T283-07 sévéré) et de manière surprenante, la contrainte en rupture R des échantillons conditionnés dans l'air diminue lorsque la teneur en bitume est plus faible. Pour les échantillons conditionnés dans l'air, la seule différence dans le protocole expérimental est la température lors de l'écrasement : 15°C pour l'AASHTO T283-07 sévéré et 25°C pour le MIST TSR. D'après les écarts types calculés, la valeur de la contrainte maximale à la rupture après le conditionnement dans l'eau ne semble pas dépendre de la minéralogie non plus.

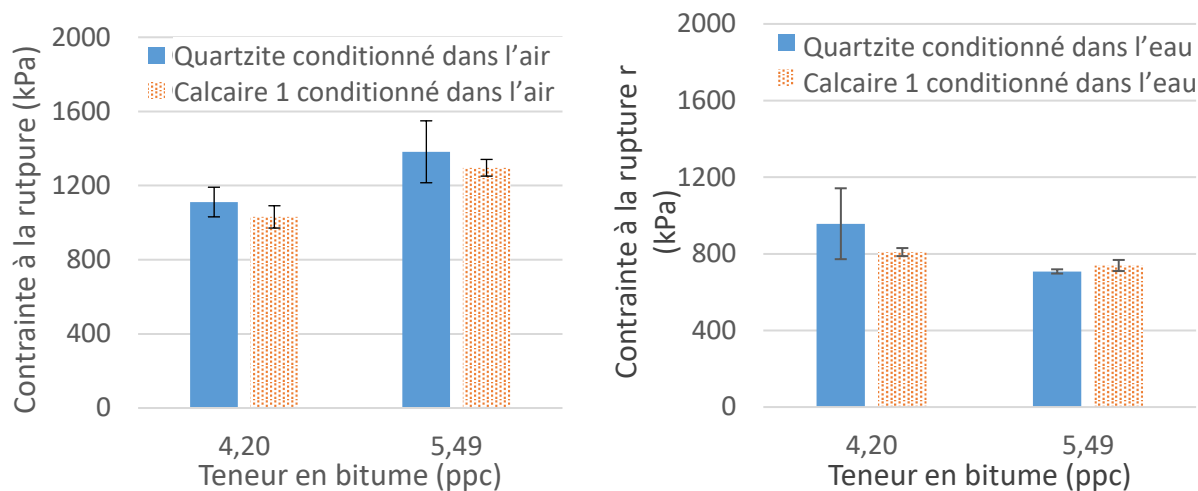


Figure V-5 : Evolution des contraintes en rupture issues de l'essai MIST TSR en fonction de la teneur en bitume – Ecrasement à 25°C.

Le rapport P des contraintes maximales à la rupture de l'essai MIST TSR pour les différentes modalités étudiées est présenté sur la Figure V-6.

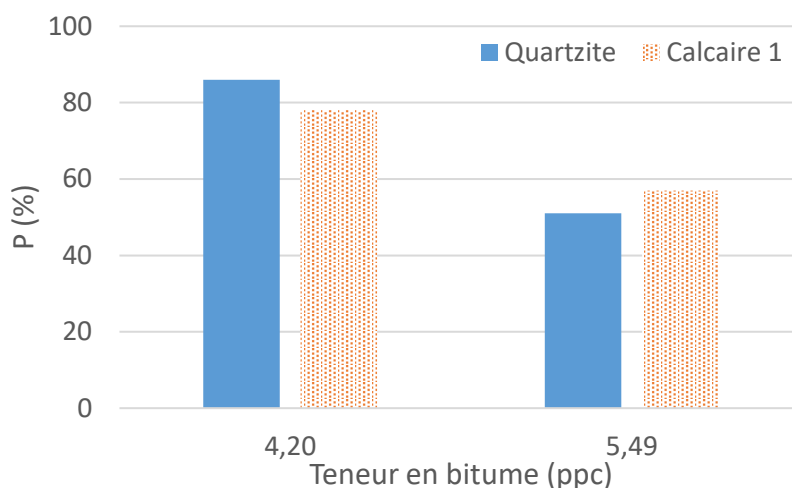


Figure V-6 : Evolution des performances après l'essai MIST TSR en fonction de la teneur en bitume.

Contrairement à l'essai AASHTO T283-07 sévéré, les performances des formules avec 4,20 ppc de bitume sont plus élevées que celles des formules avec 5,49 ppc de bitume. De plus, lorsque la teneur en bitume diminue, le classement des performances en fonction de la minéralogie semble s'inverser.

2.2.3 Impact de la teneur en bitume sur l'évolution du module avec le temps d'immersion

En complément de l'approche destructive par des essais d'écrasement d'échantillons immergés ou non, la tenue à l'eau des enrobés a été étudiée par un suivi du module des mélanges (c'est-à-dire pour un faible niveau de sollicitation) jusqu'à 90 jours.

2.2.3.1 Analyse des résultats bruts du module en traction indirecte

La Figure V-7 montre l'évolution du module complexe en traction indirecte CIT d'éprouvettes avec des granulats de Quartzite (à gauche) et de Calcaire 1 (à droite). Le module est mesuré à 15°C et à une fréquence de 10 Hz en fonction du temps d'immersion à 60°C (Chapitre VI).

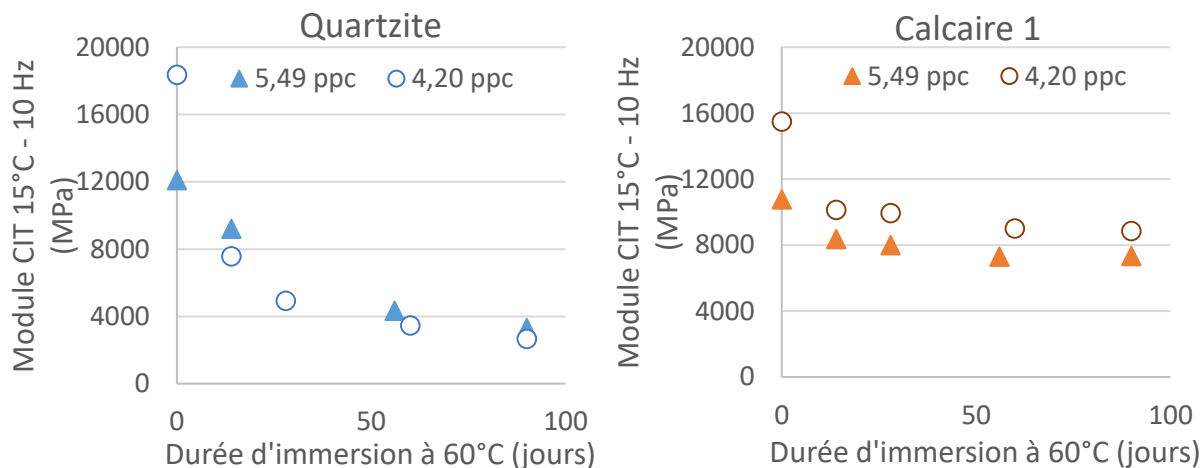


Figure V-7 : Evolution du module complexe en traction indirecte dans le temps d'immersion pour les formules à base de Quartzite et à base de Calcaire 1.

Quelles que soient la minéralogie et la teneur en bitume étudiée, le module diminue avec le temps d'immersion. Cependant la perte de module est plus ou moins importante selon la formule étudiée.

Quelle que soit la minéralogie, le module initial est d'autant plus élevé que la teneur en bitume est faible. En effet, pour les formules à base de Quartzite, le module est plus élevé d'environ 6000 MPa. Pour les formules à base de Calcaire 1, le module est plus élevé d'environ 5000 MPa. Ces résultats sont en accord avec la tendance observée pour la contrainte à la rupture R de l'essai AASHTO T283-07. L'augmentation du module s'explique par le fait que le calcul du module de l'enrobé suit une loi des mélanges. Le module du bitume (ou du mastic) est plus faible que celui des granulats seuls. Lorsque la quantité de bitume dans la formule augmente, le module de l'enrobé diminue.

De plus, pour une teneur en bitume de 5,49 ppc, la différence de module entre la formule à base de Quartzite et celle à base de Calcaire 1 est peu significative (environ 1300 MPa). La différence entre les deux minéralogies est deux fois plus élevée pour une teneur en bitume de 4,20 ppc (environ 2800 MPa). Lorsque la teneur en bitume est plus faible, il est plus facile de différencier des minéralogies différentes.

Pour les formules Quartzite, quelle que soit la teneur en bitume, après 60 jours d'immersion, le module est inférieur à 4000 MPa. Le module semble continuer à chuter entre 60 et 90 jours d'immersion. Pour les formules à base de Calcaire 1, le module semble se stabiliser après 60 jours d'immersion. Le module est sensiblement plus élevé pour la formule contenant 4,20 ppc de bitume (9000 MPa) en comparaison de la formule contenant (5,49 ppc de bitume (7300 MPa).

2.2.3.2 Analyse des résultats de module résiduel

Pour évaluer l'impact de la teneur en bitume sur la chute des performances, le module résiduel (c'est-à-dire le rapport du module à un temps donné sur le module initial) est calculé pour chaque formule. Les résultats sont présentés dans la Figure V-8.

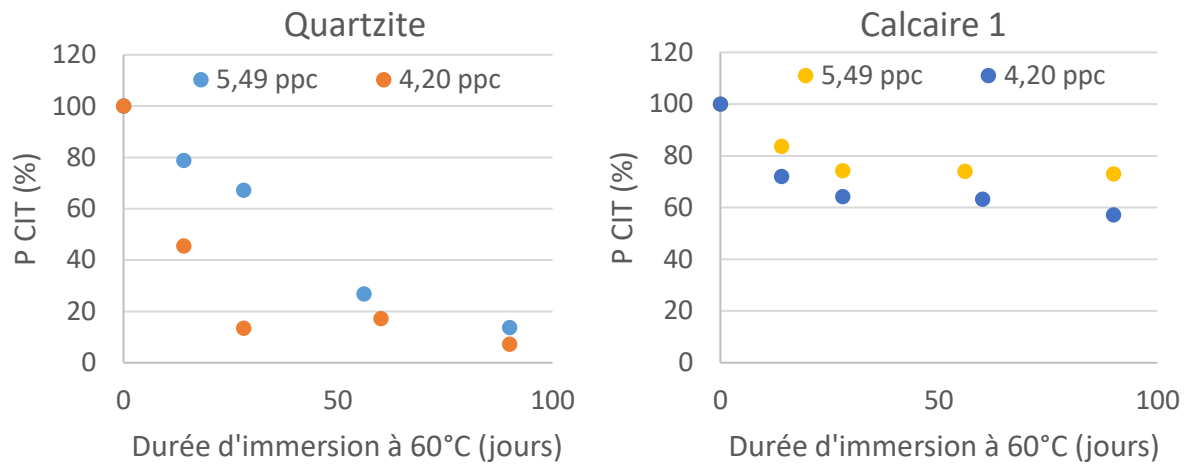


Figure V-8 : Evolution du module complexe résiduel dans le temps d'immersion pour les formules à base de Quartzite et à base de Calcaire 1.

Quelle que soit la teneur en bitume, la chute de module est plus importante pour les formules à base de Quartzite avec un module résiduel après 90 jours d'immersion d'environ 10 % contre 65 % pour les formules à base de Calcaire 1.

Pour une minéralogie donnée, la perte de module dans le temps d'immersion est plus rapide lorsque la teneur en bitume est plus faible. La perte de module étant associée au démouillage, celle-ci est d'autant plus importante que le film de bitume est fin.

2.3 Bilan sur l'impact de la teneur en bitume

Pour les différents mélanges étudiés, l'enrobage était total (c'est-à-dire qu'après le mélange, aucun granulat n'était partiellement enrobé). Cependant, le simple enrobage n'est pas synonyme d'une bonne adhésion. Dans l'industrie routière, les additifs chimiques sont d'ailleurs utilisés pour optimiser l'adhésion et créer de bonnes liaisons chimiques entre les constituants avant d'améliorer la durabilité en présence d'eau (Chapitre I, Paragraphe 4.1.3.2).

Dans cette première partie, l'influence de la diminution de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau a été étudiée avec les quatre essais sélectionnés dans le Chapitre IV. Il apparaît que la diminution de la quantité de bitume dans le mélange influence le résultat de la tenue à l'eau pour un couple bitume/granulat donné mais aussi le pouvoir discriminant de l'essai et le classement des formules en fonction de leur performance. Le Tableau V-7 présente un résumé de l'influence de la teneur en bitume sur ces différents points.

Tableau V-7 : Bilan sur l'influence de la diminution de la teneur en bitume sur le résultat, le pouvoir discriminant et le classement des performances pour l'ensemble des essais.

	T° de l'eau	Conséquence de la diminution de la teneur en bitume dans le mélange sur :		
		Résultat	Pouvoir discriminant	Classement des performances
Boiling Test	85 °C	Diminue	Augmente	Inchangé
AASHTO T283-07 sévéré	60 °C	Diminue	Diminue	-
MIST TSR	60 °C	Augmente	Equivalent	Tendance à s'inverser
Evolution du module	60 °C	Diminue	Diminue légèrement	Inchangé

Quel que soit l'essai, la température limite pour activer le démouillage est atteinte.

En général, la tenue à l'eau du mélange est d'autant plus faible que la teneur en bitume diminue. L'évolution du pouvoir discriminant de l'essai dépend de l'essai considéré. Pour le Boiling Test et le MIST TSR, la diminution de la teneur en bitume est favorable et permet de mieux différencier les couples bitume/granulat. Au contraire, après sept cycles de gel/dégel, le rapport des performances en traction indirecte ne permet plus de différencier les deux formules étudiées. Enfin, en général, le classement des performances n'est pas impacté par la quantité de bitume contenue dans le mélange, excepté pour le MIST TSR. C'est-à-dire que lorsque la quantité de bitume est élevée dans le mélange, la perte de performance par démouillage du Quartzite est moins importante que celle induite par l'hydrolyse du Calcaire 1. Lorsque la quantité de bitume est plus faible, le démouillage est plus important.

Ce résultat ne suit pas la tendance observée précédemment qui montrait que les essais d'écrasement favorisent la détection d'une dégradation dans le granulat. Il semble que la température d'écrasement de 25°C influence de manière importante la lecture du résultat.

3. Influence de l'additivation chimique du bitume sur la tenue à l'eau des enrobés

Pour résoudre les problèmes de durabilité en présence d'eau, l'ajout d'additifs chimiques au liant bitumineux est une solution aujourd'hui largement utilisée (Chapitre I). Pour rappel, ces différents produits doivent permettre d'améliorer la durabilité du collage liant/granulat en renforçant le pontage chimique à l'interface entre le bitume et le granulat. En effet, les additifs chimiques de type tensio actifs sont composés d'une tête polaire, généralement issue de la chimie des amines et d'une chaîne aliphatique issue de l'industrie pétrolière, qui présente donc une bonne affinité avec le bitume. Ces produits (appelés aussi dopes) ont la capacité de se placer à l'interface entre le bitume et le granulat grâce à leur propriété tensioactive. Dans cette étude, l'influence d'additifs fournis par EUROVIA et INGEVITY sur les performances des mélanges bitumineux a été étudiée.

Ces produits diffèrent dans la géométrie et la nature de la tête polaire (amine, acide gras, phosphate) ainsi que sur la géométrie de la chaîne aliphatique (longueur et/ou nombre de chaînes). Cinq additifs provenant d'autres fabricants (notés de Additif 1 à Additif 5) ont également été testés.

Dans une première partie, l'essai de démouillage d'une goutte de bitume présenté dans le Chapitre III a été utilisé pour tester l'ensemble des additifs. Le but de cette première approche est de déterminer l'efficacité ou non des additifs à limiter le démouillage. Une bonne efficacité est synonyme aux temps longs d'un maintien à une surface résiduelle d'enrobage SRe supérieure ou égale à 90% et d'une réduction significative de la cinétique du démouillage. Suite à ces essais, cinq additifs présentant des comportements différents ont été sélectionnés.

Dans une deuxième partie, l'efficacité des cinq additifs est testée par le Boiling Test. Le but est de confirmer les tendances observées à l'échelle de la goutte et de sélectionner un additif compatible avec le Quartzite, noté Additif Q et un additif compatible avec le Calcaire 1, noté Additif C1.

Enfin dans un troisième temps, l'efficacité des dopes sur les performances mécaniques a été évaluée. Les deux formules testées sont décrites dans le Tableau V-8.

Tableau V-8 : Caractéristiques des formules utilisées pour tester l'efficacité des dopes.

Minéralogie	Quartzite	Calcaire 1
Bitume	35/50	35/50
Additif	Additif Q	Additif C1
Teneur en bitume	5, 49 ppc	5, 49 ppc
Teneur en vide	15 %	15 %

3.1 Evaluation de l'efficacité des additifs en fonction de la nature des granulats

La Figure V-9 présente les conditions expérimentales utilisées pour étudier l'influence du grade de bitume sur le démouillage. Tous les bitumes testés ont été dopés avec une teneur en additif de 0,3 ppc (c'est-à-dire 0,3 g d'additif pour 100 g de bitume).

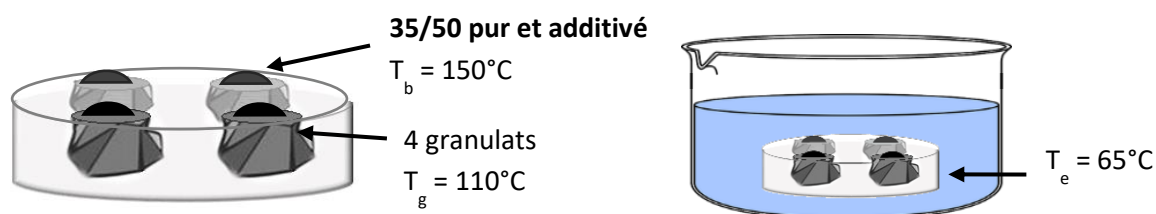


Figure V-9 : Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de l'additivation du bitume.

L'influence de la nature chimique de la tête polaire est évaluée. Dans le cas des amines, l'influence de la taille de la tête polaire est étudiée. Enfin, pour deux additifs donnés, l'influence de la teneur en additif dans le bitume est estimée.

3.1.1 Influence de la nature de la tête polaire

Une valeur de SRe = 90 % a été choisie comme limite minimum à atteindre pour considérer un additif efficace avec les granulats étudiés : le Quartzite, le Gneiss, la Diorite et le Calcaire 1.

Cependant, dans les conditions expérimentales présentées dans la Figure V-9, la valeur de SRe pour le Calcaire 1 avec le bitume pur est déjà supérieure à 90%. Une amélioration des performances sera donc difficilement notable. Ces essais ne permettent donc pas de déterminer quels additifs sont compatibles avec des granulats de type Calcaire. Cependant, il a été observé qu'aucun des additifs testés ne dégrade les performances du couple, c'est-à-dire ne diminue la valeur de SRe (Annexe V-4).

La Figure V-10 présente l'ensemble des valeurs de SRe déterminées dans le cas du Quartzite avec le bitume pur ou les différents bitumes additivés.

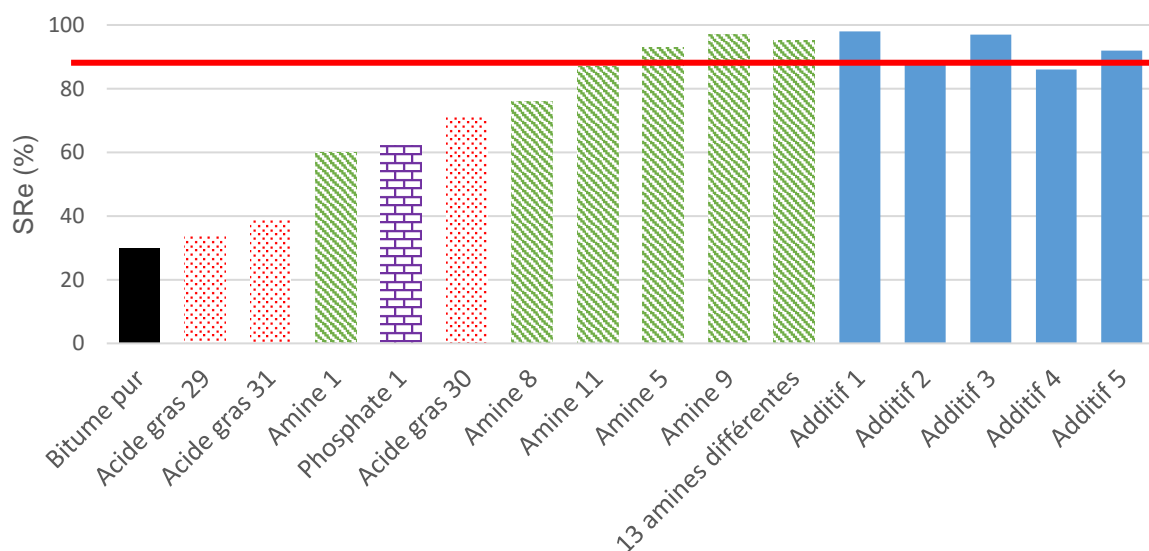


Figure V-10 : Valeur de SRe pour des couples Quartzite/bitume pur ou additivé après une immersion à 65°C.

A partir des résultats présentés, il est possible de classer les dopes selon leur efficacité avec la surface du granulat Quartzite :

- Trois acides gras différents ont été testés. Pour deux d'entre eux, la valeur de SRe reste inférieure à 40% contre 35% pour le bitume pur. Il est conclu qu'il n'y a pas d'effet significatif du dope. La valeur de SRe augmente à 70% pour l'acide gras 30. La valeur limite de 90% n'ayant pas été atteinte, il est conclu que bien qu'il y ait un effet significatif de l'additif (valeur de SRe doublée), il n'est pas efficace pour éviter le démouillage.

- Un additif à base de phosphate a été testé. Celui-ci montre une faible valeur de SRe (SRe = 62%). Les données fournies par le partenaire ne permettent de conclure sur les interactions possibles entre la tête polaire et la surface du granulat.
- Dix-huit additifs dérivés d'amine ont été testés. La majorité d'entre eux (15 additifs différents) montre une très bonne efficacité avec le Quartzite en présentant une valeur de SRe supérieure à 90%. Les additifs 1, 8 et 11 ont un effet significatif sur la valeur de SRe bien que la valeur limite de 90 % ne soit pas atteinte.

Les cinq autres additifs (de Additif 1 à 5) testés montrent une bonne efficacité, excepté l'Additif 4 qui présente une valeur de SRe légèrement inférieure à 90 %.

Les résultats obtenus avec le Gneiss suivent les mêmes tendances (Figure V-11) ainsi qu'avec la Diorite (Figure V-12). Tous les additifs dérivés d'amines montrent une bonne efficacité avec la surface du granulat Gneiss.

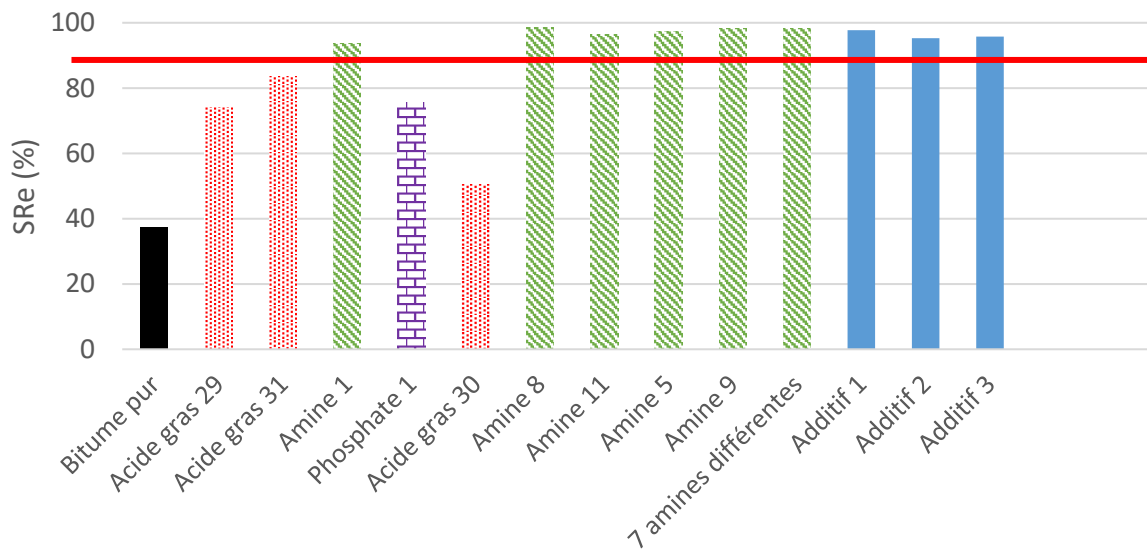
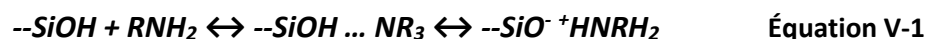


Figure V-11 : Valeur de SRe pour des couples Gneiss/bitume pur ou additivé après une immersion à 65°C.

Ces résultats montrent que l'effet de l'additif dépend de la nature de la tête polaire. Ils permettent d'affirmer que les dérivés d'amine montrent une bonne compatibilité avec les surfaces siliceuses. Ce comportement spécifique peut s'expliquer par la réaction chimique décrite dans le Chapitre I [Ardebrant, 1991] :



L'espèce ionique formée permet d'avoir une interface plus résistante à l'eau, puisque l'énergie de liaison dans le cas d'interactions ioniques est plus forte (355 – 1050 kJ/mol) que les liaisons hydrogènes (10 – 40 kJ/mol) [Aufray, 2009][Lamure, 2016].

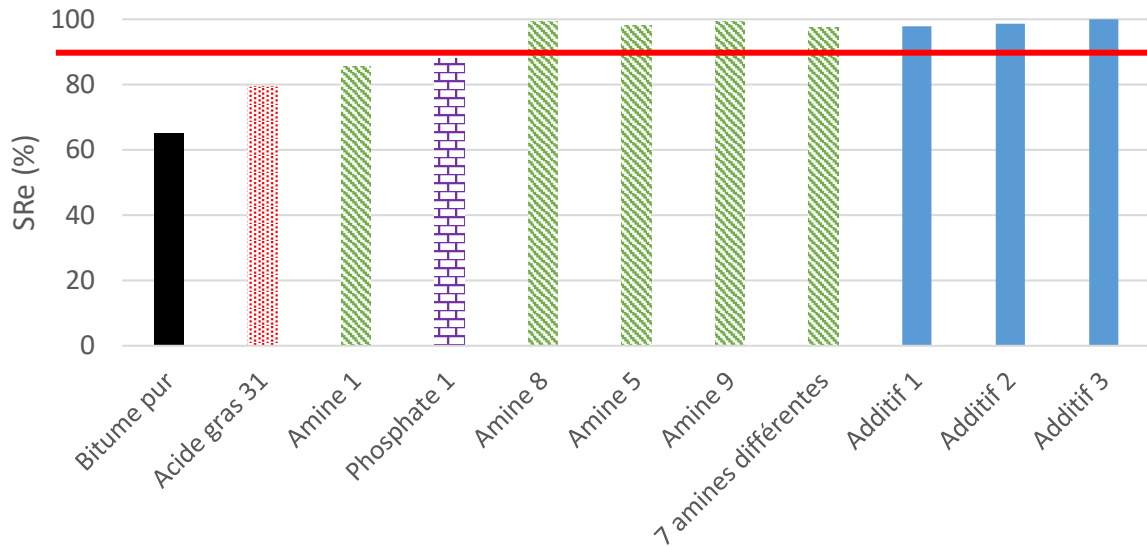


Figure V-12 : Valeur de SRe pour des couples Diorite/bitume pur ou additivé après une immersion à 65°C.

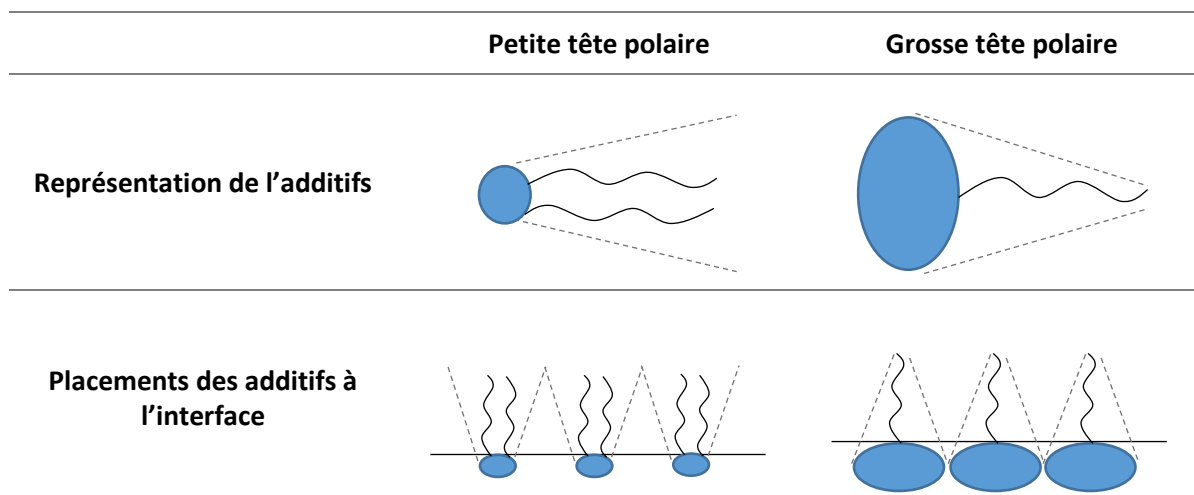
3.1.2 Influence de la taille de la tête polaire

Dans la partie précédente, l'efficacité entre les additifs de type amine et les granulats siliceux a été montré. En effet, pour tous la valeur de SRe obtenue est supérieure à celle du bitume pur. Cependant, la valeur de SRe est significativement plus faible dans le cas des amines 1 et 8 :

- L'Amine 1 semble présenter deux chaînes aliphatiques greffées sur une tête polaire de petite taille (d'après les données du fournisseur).
- L'amine 8 possède une tête polaire de petite taille.

Le Tableau V-9 présente une schématisation de la forme des tensioactifs ainsi que leur position à l'interface bitume/granat.

Tableau V-9 : Schématisation des tensioactifs en fonction de la taille de la tête polaire.



Il semble donc que plus la tête polaire est petite, moins la surface du granulat est saturée en additif. Cela peut s'expliquer par des interactions répulsives induites par les chaînes aliphatiques. L'additif moins présent à l'interface est moins efficace dans l'amélioration de la durabilité du collage entre les deux matériaux en présence d'eau.

3.1.3 Influence de la teneur en additifs dans le bitume

L'Amine 1 (SRe = 60,6 %) et l'Amine 9 (SRe = 98,9 %) ont été utilisées pour évaluer l'impact de la teneur en additif dans le bitume. Les résultats précédant correspondent à des bitumes additivés à 0,3 ppc. Deux nouveaux bitumes ont été préparés : un bitume avec 0,9 ppc d'additif « Amine 1 » et un bitume avec 0,1 ppc d'additif « Amine 9 ». Les valeurs de SRe obtenues sont présentées dans le Tableau V-10.

Tableau V-10 : Valeur de SRe pour différentes teneurs en additif.

	Amine 1	Amine 9
0,1 ppc	-	95,5 %
0,3 ppc	60,6 %	98,9 %
0,9 ppc	95,6 %	-

Diminuer la teneur en additif pour l'amine 9 semble ne pas avoir d'impact significativement négatif sur l'efficacité du dope. Au contraire, l'amine 1 qui présentait une moindre compatibilité avec la surface siliceuse avec 0,3 ppc est cette fois bien plus performante et la valeur de SRe dépasse la valeur limite de 90%. La tête polaire étant petite, augmenter la teneur en additif dans le bitume permet de mieux saturer l'interface bitume/granulat et donc d'améliorer l'efficacité du dope.

3.1.4 Choix de cinq additifs

Le but de cette partie était de sélectionner cinq additifs présentant des performances vis-à-vis de l'amélioration de la résistance au démoillage différentes. Il a été montré que la bonne compatibilité de l'additif avec la surface du granulat était déterminante pour avoir une bonne efficacité et donc diminuer le démoillage.

Les résultats obtenus avec le Quartzite montre que la compatibilité de l'additif avec le substrat dépend de la chimie de l'additif. Notre partenaire nous a fourni des additifs de trois chimies différentes : un phosphate, des acides gras et des amines.

Le Phosphate 1 est sélectionné car c'est le seul additif phosphate fourni par notre partenaire. L'Acide gras 31 est préféré au 29 et au 30 car il est sous forme liquide. L'Amine 1 est sélectionnée car, bien que la chimie de l'additif soit favorable à une bonne compatibilité avec les surfaces siliceuses, il semble que la taille de sa tête polaire soit trop petite pour saturer l'interface entre le bitume et le granulat. Cependant augmenter la concentration en additif dans le bitume permet d'augmenter son efficacité. Pour la suite cependant, le mélange contenant 0,3 ppc d'additif est utilisé. Les Amines 5 et 9 sont

sélectionnées car elles permettent d'obtenir une valeur de SRe supérieure à 90%, qui est la valeur limite à atteindre.

3.2 Evaluation de l'effet de l'additif par le Boiling Test

Dans cette partie, trois granulats présentant des performances différentes au Boiling Test ont été sélectionnés : le Quartzite, le Calcaire 1 et la Diorite. Dans la partie précédente, il a été montré que dans le cas du Boiling Test, diminuer la teneur en bitume permet d'augmenter la sévérité et le pouvoir discriminant de l'essai. Les mélanges sont donc préparés avec 3 ppc de bitume. Comme précédemment, les bitumes sont dopés avec 0,3 ppc d'additifs.

D'après les résultats précédents, l'impact de l'additif dépend de la compatibilité entre la tête polaire et la surface du granulat et une valeur de 90% est considérée comme nécessaire pour que l'additif soit sélectionné.

La Figure V-13 présente les résultats du Boiling Test pour les trois granulats avec les bitumes additivés sélectionnés.

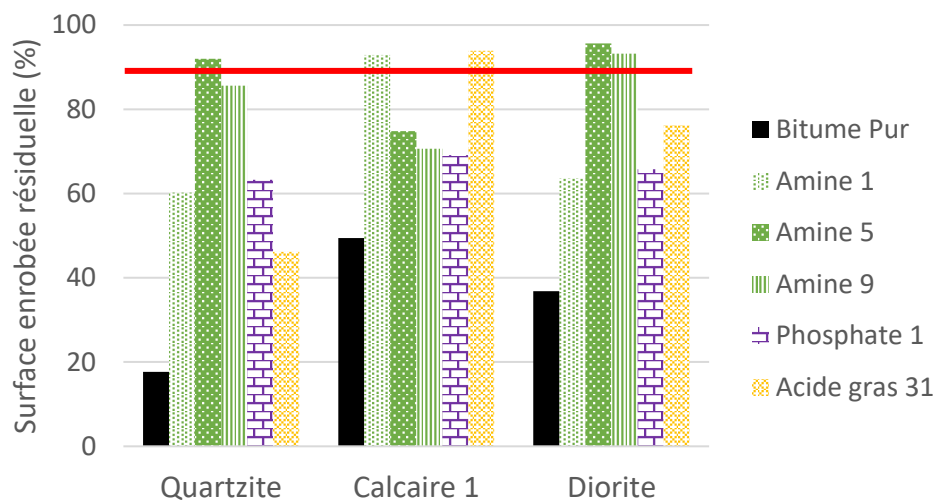


Figure V-13 : Résultats du Boiling Test pour bitume pur et additivé – Echantillons préparés à 150°C avec 3 ppc de bitume.

La surface résiduelle après immersion du Calcaire 1 est de 49%. Une amélioration des performances grâce à l'additif dans le cas d'une bonne compatibilité sera donc remarquable, contrairement à la partie précédente.

Concernant le Quartzite, tous les additifs testés montrent une amélioration des performances. Cependant, seul l'Amine 5 atteint la valeur limite de 90% de surface résiduelle recouverte après immersion, synonyme d'une bonne efficacité. L'Amine 1 et le Phosphate présentent un résultat moyen autour des 60% et avec l'Acide gras dont l'amélioration est la plus faible (46%).

Au contraire, pour le Calcaire 1, l'Acide gras et l'Amine 1 montre une bonne efficacité (> 90%) avec le granulat alors que le Phosphate et les Amines 5 et 9 présente une amélioration moyenne de la tenue à l'eau avec une surface résiduelle recouverte autour de 70%.

Enfin, pour la Diorite, les résultats sont semblables aux tendances observés pour le Quartzite, excepté pour l'Acide gras qui montre une meilleure efficacité, bien qu'elle ne soit pas totale (76%).

Comme dans le Chapitre IV (Paragraphe 2.3.2), les résultats sont comparés avec ceux obtenus pour le système modèle. La Figure V-14 présente la comparaison entre la surface enrobée résiduelle et la valeur de SRe issu du système modèle pour les différents couples Quartzite/bitume pur ou additivés et la Figure V-15 pour les couples Diorite/bitume.

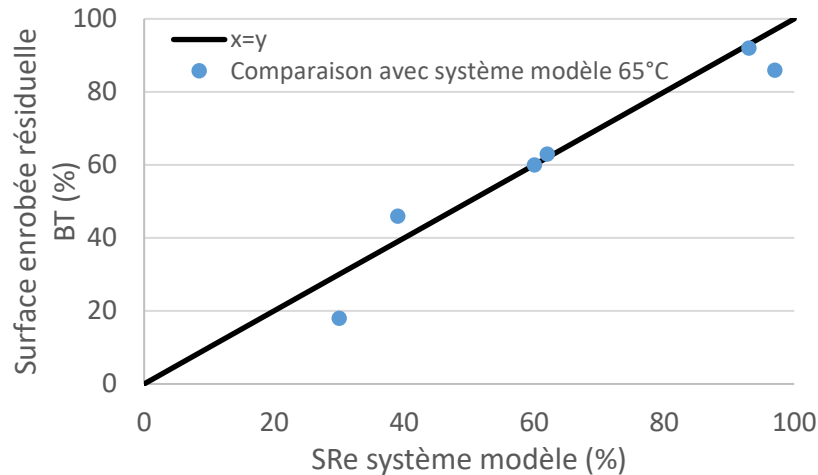


Figure V-14 : Comparaison des surfaces enrobées résiduelles des échantillons foisonnés après immersion avec les valeurs de SRe du système modèle pour une température d'immersion de 65°C – système Quartzite/bitume.

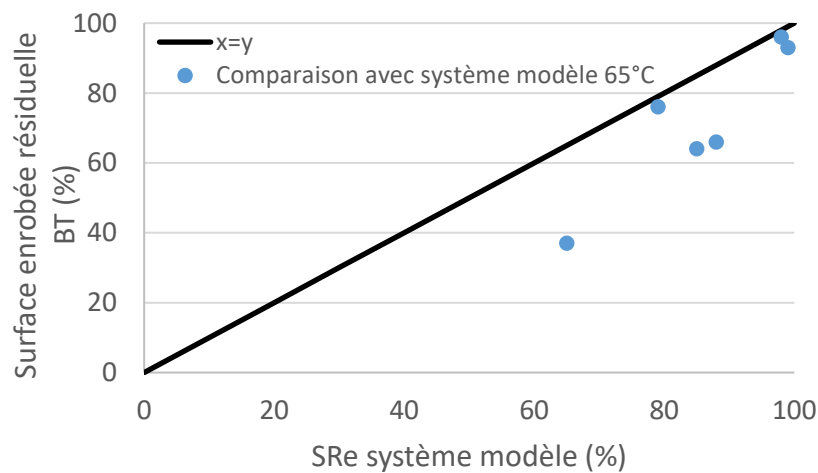


Figure V-15 : Comparaison des surfaces enrobées résiduelles des échantillons foisonnés après immersion avec les valeurs de SRe du système modèle pour une température d'immersion de 65°C – système Diorite/bitume.

Pour le Quartzite, les points sont proches de la droite $x=y$. Les additifs limitent donc l'impact de la texture du granulat. L'essai du système modèle permet donc de bien prévoir les résultats de tenue à l'eau et l'efficacité des additifs. Pour le système avec le granulat Diorite, les points s'éloignent de la droite $x=y$. Les résultats de l'essai BT ne peuvent donc pas être estimés par l'essai du démoillage de la goutte. Cela peut s'expliquer par la complexité et l'hétérogénéité de sa composition minéralogique.

3.3 Evaluation de l'effet de l'additif sur la perte de performances mécaniques

D'après les résultats précédents, l'additif Amine 5 a été sélectionné pour la formule Quartzite et l'Acide gras 31 pour la formule Calcaire 1.

3.3.1 Impact de l'additivation du bitume sur l'essai AASHTO T283-07 sévéré

La Figure V-16 présente les résultats de l'essai AASHTO T283-07 sévéré avec 7 cycles de gel/dégel et écrasement à 15°C. Les valeurs représentées sont les moyennes calculées sur trois échantillons avec l'écart type associé.

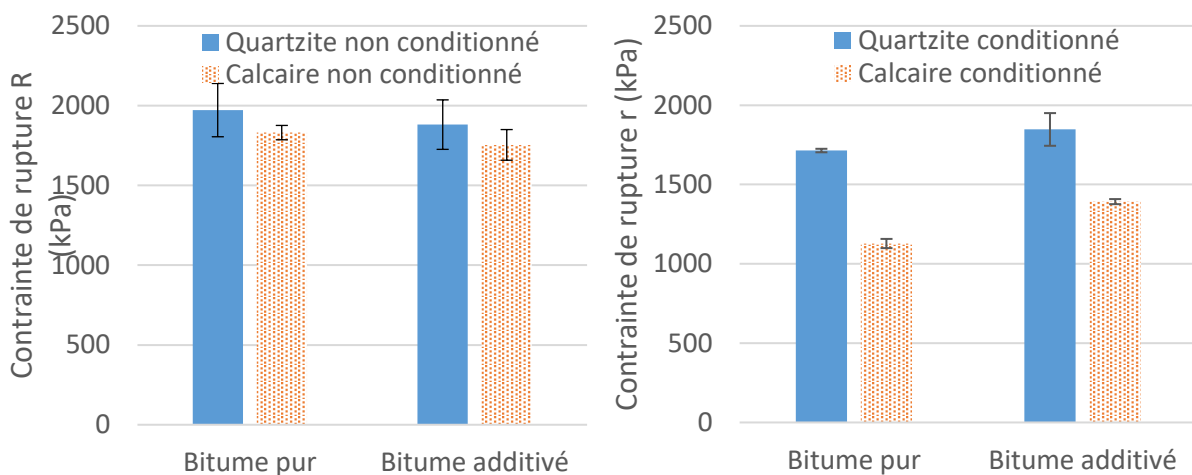


Figure V-16 : Evolution des contraintes en rupture issues de l'AASHTO T283-07 sévéré avec l'additivation du bitume – Ecrasement à 15°C.

Quelle que soit la minéralogie, la contrainte à la rupture R des échantillons non conditionnés n'est pas influencée par la présence de l'additif. Après écrasement, les états de surface de rupture des éprouvettes non conditionnés sont similaires à ceux observés précédemment pour le même essai, à savoir noir pour le Quartzite et présence de quelques granulats broyés pour le Calcaire 1.

Après 7 cycles de gel/dégel, la contrainte à la rupture r augmente lorsque le bitume est additivé par rapport au bitume pur, quelle que soit la minéralogie. Les profils de rupture des formules contenant l'additif ne montrent pas de granulat désenrobé et peu de granulats broyés.

La Figure V-17 présente le rapport des contraintes maximales à la rupture à partir de l'essai AASHTO T283-07 sévéré pour les différentes formules étudiées.

Les performances des formules avec le bitume additivé sont plus élevées quelle que soit la minéralogie, signe que la dégradation des échantillons est moins importante. Bien qu'aucun démouillage ne soit observé au sein des échantillons Calcaires, les performances sont significativement plus élevées après additivation. Il semble que le dope permette de limiter l'impact de l'eau sur le granulat.

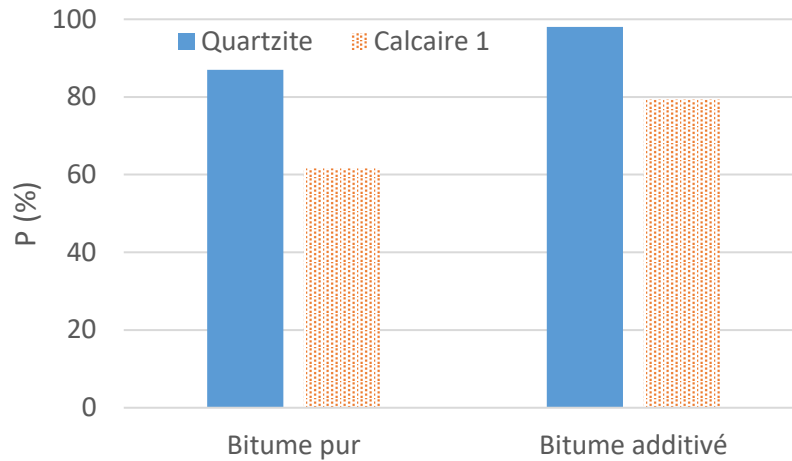


Figure V-17 : Evolution des performances après l'essai AASHTO T-283 sévéré avec l'additivation.

3.3.2 Impact de l'additivation du bitume sur l'évolution du module avec le temps d'immersion

L'évolution du module résiduel en fonction du temps d'immersion est présentée dans la Figure V-18. La valeur du module complexe en traction indirecte CIT initiale n'est pas impacté par l'additivation du bitume.

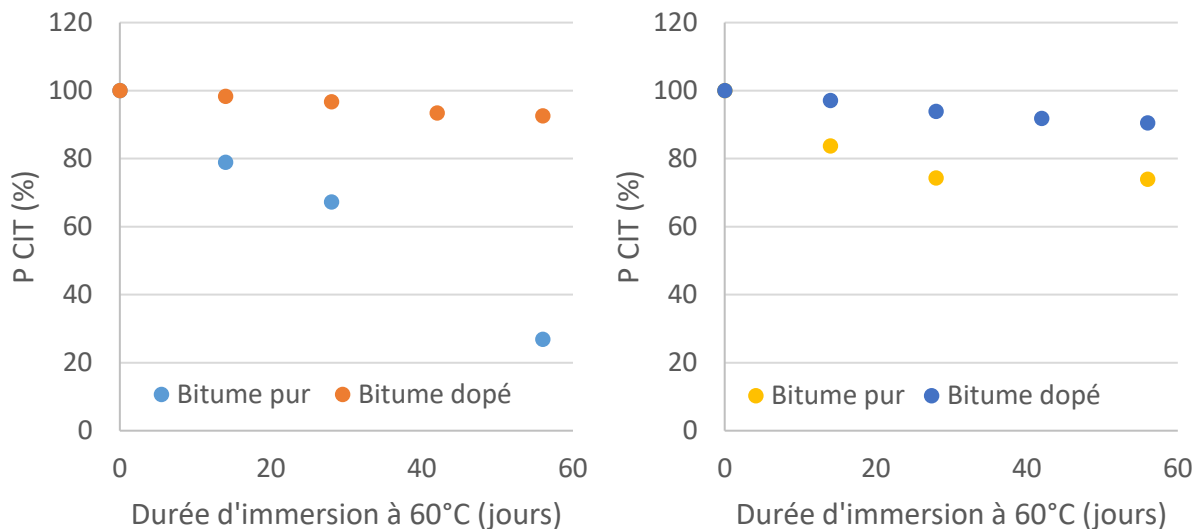


Figure V-18 : Evolution du module complexe résiduel dans le temps d'immersion pour les formules à base de quartzite à gauche et à base de calcaire 1 à droite.

Quelle que soit la minéralogie, le module résiduel reste supérieur à 80% après 56 jours d'immersion à 60°C. La présence d'additifs dans le bitume permet de ralentir et diminuer l'effet de l'eau, en évitant le démouillage pour la formule Quartzite, et en limitant l'accès de l'eau au granulat et donc sa dégradation pour le Calcaire.

4. Bilan sur le Chapitre V

Pour le Boiling Test, le mélange contenant une plus forte teneur en bitume présente une surface résiduelle enrobée plus importante après immersion. Pour les essais d'écrasement, la tendance dépend de la température d'écrasement : à 15°C, augmenter la teneur en bitume permet d'augmenter les performances alors qu'à 25°C, les performances sont plus faibles pour le mélange le plus riche en bitume. Concernant le suivi du module dans le temps, les mélanges à base de 5,49 ppc de bitume montre une chute de module moins importante que les mélanges contenant 4,20 ppc de bitume. En général, augmenter la teneur en bitume dans le mélange permet de le rendre moins susceptible à l'action de l'eau.

L'efficacité de différents additifs a été évaluée. Dans une première partie, la compatibilité de l'ensemble des additifs a été évalué par l'essai de démouillage d'une goutte de bitume. Suite à ces essais, 5 additifs présentant des performances bien distinctes ont été sélectionnés. Le Boiling Test montre des résultats comparables à ceux obtenus par l'essai de démouillage d'une goutte. Enfin, 2 mélanges à base de bitumes additivés ont été formulés pour évaluer la capacité des dopes à améliorer les performances mécaniques vis-à-vis de l'action de l'eau. Quel que soit l'essai, destructif ou non, les performances sont augmentées dans le cas du bitume additivé.

CHAPITRE VI
DESCRIPTION DES
PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1 . Introduction

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans une première partie, les protocoles de caractérisation des bitumes et des granulats utilisés dans cette étude sont présentés. Dans une deuxième partie, la préparation des mélanges et les protocoles des essais de tenue à l'eau sur les mélanges foisonnés sont décrits. Enfin, dans une troisième partie, les essais réalisés sur les échantillons compactés sont présentés.

2. Caractérisation des matériaux

2.1 Caractérisation du bitume

2.1.1 Détermination de la consistance des bitumes

Les mesures de la Température Bille Anneau (TBA) (NF EN 1427) et de la pénétrabilité à l'aiguille (NF EN 1426) sont les deux essais les plus couramment utilisés pour évaluer la consistance des bitumes.

2.1.1.1 Température Bille Anneau (TBA)

La mesure de la TBA consiste à déterminer la température de ramollissement du bitume. Pour cette mesure les liants ont été chauffés à 150°C pendant 30 minutes puis coulés dans des anneaux métalliques de $19,8 \pm 0,1$ millimètres de diamètre supérieur. Les échantillons sont refroidis à température ambiante pendant 30 minutes puis la surface du bitume est arasée grâce à une spatule préalablement chauffée. Les anneaux pleins sont ensuite placés pendant 5 minutes dans une enceinte refroidie à 5°C. Les échantillons sont enfin disposés sur des porte anneaux et introduits dans un bécher d'eau distillée à 5°C. Après 15 minutes, des billes en acier inoxydables de 9,5 millimètres de diamètre sont disposées sur les anneaux et le bécher est installé dans l'appareil de mesure qui chauffe le système à 5°C/min (Figure VI-1).

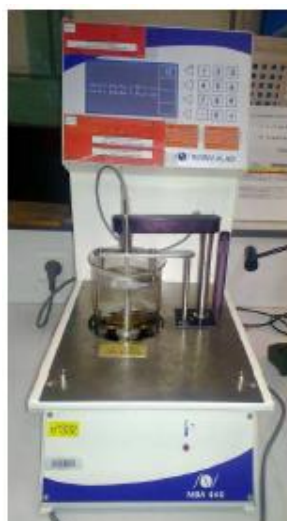


Figure VI-1 : Dispositif expérimental pour la mesure de la Température Bille Anneau (NF EN 1427).

La Température Bille Anneau (TBA), ou température de ramollissement correspond à la température à laquelle les billes atteignent un point situé à 50 millimètres sous le rebord supérieur de la surface des anneaux.

2.1.1.2 Pénétrabilité à l'aiguille

La mesure de pénétrabilité consiste à déterminer la dureté du bitume à 25°C. Pour cette mesure les liants ont été chauffés à 150°C pendant 30 minutes puis coulés dans des pots métalliques. Les pots sont placés dans un bain thermostaté à 25°C pendant 1 heure et demi. Ils sont ensuite placés dans l'appareil qui est équipé d'une aiguille de $0,15 \pm 0,01$ millimètre de diamètre (Figure VI-2). La pointe de l'aiguille est placée à la surface du liant et une charge de 100 g a été appliquée sur l'aiguille pendant 5 secondes. La pénétrabilité correspond à la profondeur exprimée en dixième de millimètre à laquelle l'aiguille s'enfonce.



Figure VI-2 : Dispositif expérimental pour mesurer la pénétrabilité à l'aiguille (NF EN 1428).

2.1.2 Caractérisation chimique

2.1.2.1 Fractions SARA

Le bitume est un résidu du pétrole constitué en majeure partie de composés hydrocarbonés complexes. Les différents composants ont des structures chimiques et des polarités différentes, qui permettent de les classer en quatre familles différentes : les saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes.

Les différences de polarité entre les diverses familles permettent de les séparer par chromatographie liquide. La première étape consiste à mélanger le bitume avec de l'heptane, ce qui permet de séparer les asphaltènes de la phase malténique (qui regroupe les saturés, les aromatiques et les résines) puisque les asphaltènes ne sont pas solubles dans ce solvant. D'autres solvants sont utilisés pour séparer les trois fractions présentes dans les maltènes. Les solvants diffèrent selon les méthodes

d'essais (plus ou moins polaires). La séparation des fractions est alors différente et les résultats ne sont parfois pas comparables.

Méthode SAR-AD

Dans cette étude, la première méthode d'analyse permet de déterminer l'ensemble des fractions composants le bitume. Il s'agit de la caractérisation SAR-AD : Saturates, Aromatiques, Resines and Asphaltenes Determinator. Cette méthode a été développée par Schabron et Rovani [Boysen, 2013][Schabron, 2010]. Les asphaltènes sont redivisés en trois sous parties grâce à des solvants de polarités différentes : le cyclohexane, le toluène et un mélange de méthylène et de méthanol. De leur côté, les maltènes sont séparés en cinq familles différentes : les saturés, les naphtalènes saturés, deux groupes d'aromatiques et les résines. L'appareil utilisé est une chromatographie liquide haute performance équipée de quatre colonnes comportant des phases stationnaires de polarités différentes. La quantification est établie à partir de l'aire des pics présents sur les chromatogrammes.

Méthode interne LCPC

Une deuxième méthode a permis de déterminer uniquement la teneur en asphaltène dans les bitumes. La teneur en asphaltène d'un bitume pétrolier est le pourcentage en masse des constituants insolubles dans le n-heptane auxquels sont retranchés les insolubles dans le toluène. Le protocole d'essai est interne au laboratoire MIT et est basé sur la norme NF T60-115. Il s'effectue en deux étapes :

- Détermination des insolubles dans le n-heptane : environ 2 g de bitume sont solubilisés dans 60 mL de n-heptane. Le mélange est porté à ébullition avec reflux pendant 60 minutes puis après refroidissement, l'ensemble est filtré. La masse de résidu divisée par la masse initiale donne un pourcentage P1 d'éléments insolubles dans le n-heptane.
- Détermination des insolubles dans le toluène : environ 2 g de bitume sont solubilisés dans 100 mL de toluène. Le mélange est porté à ébullition avec reflux pendant 60 minutes puis après refroidissement, l'ensemble est filtré. La masse de résidu divisée par la masse initiale donne un pourcentage P2 d'éléments insolubles dans le toluène.

La teneur en asphaltènes A est calculée à partir de l'équation suivante :

$$A = P1 - P2 \qquad \text{Équation VI-1}$$

2.1.2.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) donne des informations sur la composition des bitumes. Le principe se base sur la mise en résonance de liaisons dans les molécules par un rayonnement dans la gamme de l'infrarouge transmis au travers de l'échantillon. A chaque liaison chimique correspond une fréquence spécifique. Les spectres infrarouges représentent la transmittance T en fonction de la longueur d'onde émise. La transmittance T est calculée à partir de l'équation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{Équation VI-2}$$

Avec I_0 l'intensité du rayon infrarouge incident traversant l'échantillon et I l'intensité du rayon reçu.

Les spectres sont obtenus grâce à l'appareil Spectrum Two de PerkinElmer (Figure VI-3). Le liant froid est prélevé avec une spatule préalablement chauffée. L'échantillon (environ 0,2 g) est étalé sur le diamant de sélénure de zinc (ZnSe).

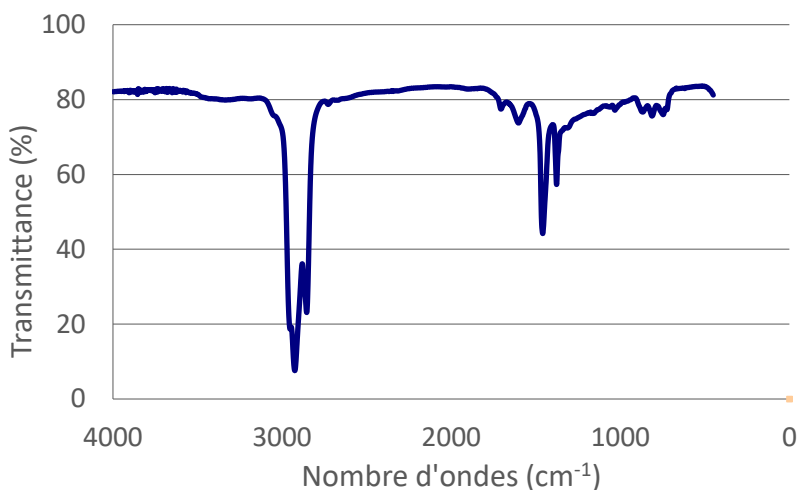


Figure VI-3 : Spectre infrarouge.

Pour évaluer le vieillissement d'un bitume, la transmittance des liaisons carbonyles et sulfoxydes est mesurée et deux indices sont déterminés en mesurant l'aire sous les pics situés à 1700 cm^{-1} pour les carbonyles et 1030 cm^{-1} pour les sulfoxydes.

Les indices de Pieri sont calculés en faisant le rapport de l'aire du pic caractéristique sur l'aire de pics correspondants aux groupements aliphatiques C-H (situés à 1450 cm^{-1} et 1370 cm^{-1}) qui sont non sensibles au vieillissement et utilisés comme référence.

2.1.3 Caractérisation rhéologique

2.1.3.1 Etude entre -20 et $60 \text{ }^\circ\text{C}$

Dans cette gamme de température, l'essai consiste à imposer à l'échantillon de bitume une déformation ou une contrainte sinusoïdale d'amplitude définie puis à mesurer la contrainte ou la déformation induite. L'appareil utilisé est l'Analyseur Mécanique Dynamique DMA + 450 (Figure VI-4).

Deux géométries différentes sont utilisées : de -20 à 20°C , la mesure est réalisée en traction/compression et de 20 à 60°C , la mesure est exécutée en cisaillement annulaire.

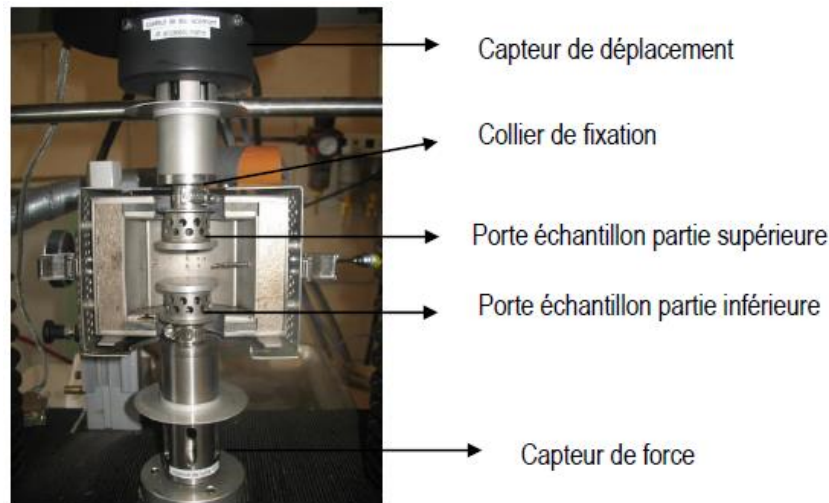


Figure VI-4 : Dispositif pour mesurer le module complexe sur liant bitumineux.

2.1.3.2 Etude entre 80 et 160 °C

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide du rhéomètre Malvern Kinexus Pro. La géométrie utilisée est un montage cône-plan de 40 mm de diamètre avec un angle de 4° au sommet du cône (Figure VI-5). Cette géométrie permet d'avoir une bonne sensibilité pour caractériser les échantillons ayant une faible viscosité, comme les bitumes à haute température.



Figure VI-5 : Géométrie cône-plan du rhéomètre.

L'appareil est couplé à une platine à effet Peltier qui permet de réguler la température de l'échantillon avec une précision de 0,01°C.

L'échantillon est chargé sur la partie plane préchauffée à 80°C pour faciliter le chargement. Puis la viscosité dynamique est mesurée en régime oscillatoire. La séquence de chargement utilisée consiste à augmenter la température de l'échantillon de 80 à 160°C par palier de 10°C. Pour chaque température étudiée, la viscosité est mesurée à cinq fréquences différentes : 0,01 Hz, 0,031 Hz, 0,1 Hz, 0,31 Hz et 1 Hz (Figure VI-6).

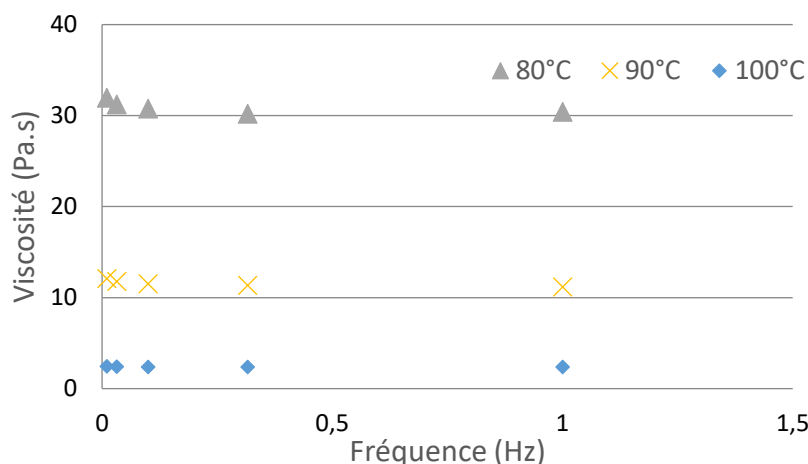


Figure VI-6 : Viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour le bitume 35/50.

Lorsque la viscosité ne dépend pas de la fréquence d'oscillation, le fluide se comporte comme un liquide newtonien. D'après la Figure VI-6, à partir de 80°C, le bitume 35/50 peut être considéré comme tel.

2.2 Caractérisation des granulats

2.2.1 Caractérisation colorimétrique

Les mesures se font grâce au spectrodensimètre Konica. L'essai se fait sur des granulats 6/10 lavés et séchés. L'échantillon prélevé est disposé dans un plat en couche épaisse et la surface est aplani. La colorimétrie est mesurée en cinq points. L'ensemble des granulats est mélangé puis aplani à nouveau pour refaire une série de cinq mesures. Le protocole est répété pour avoir cinq séries de cinq points soit vingt-cinq mesures.

Trois coefficients sont obtenus par cette analyse : L^* , a^* et b^* . Ceux-ci définissent respectivement la clarté (valeur comprise entre 0 (noir) et 100 (blanc)), une teinte sur un axe vert – rouge et une autre sur un axe bleu – jaune (valeur comprise entre -127 et 128).

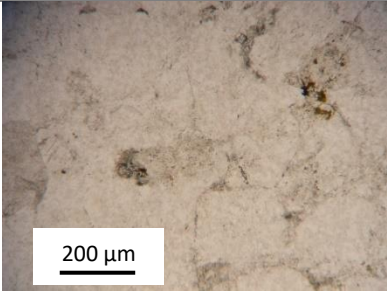
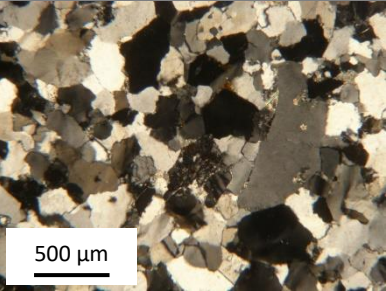
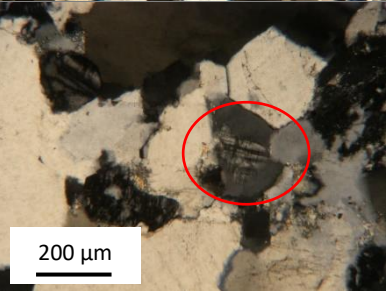
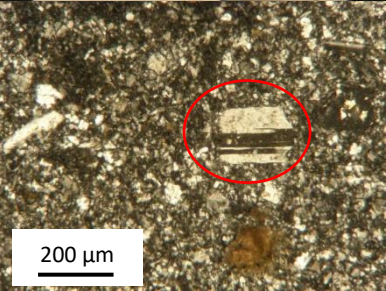
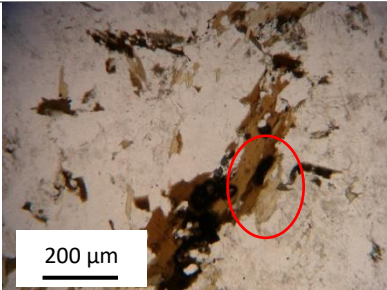
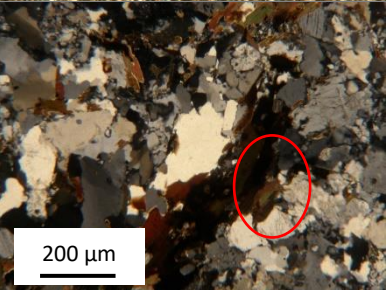
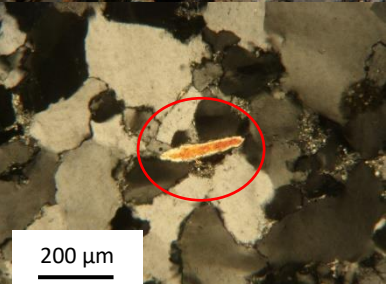
2.2.2 Caractérisation minéralogique

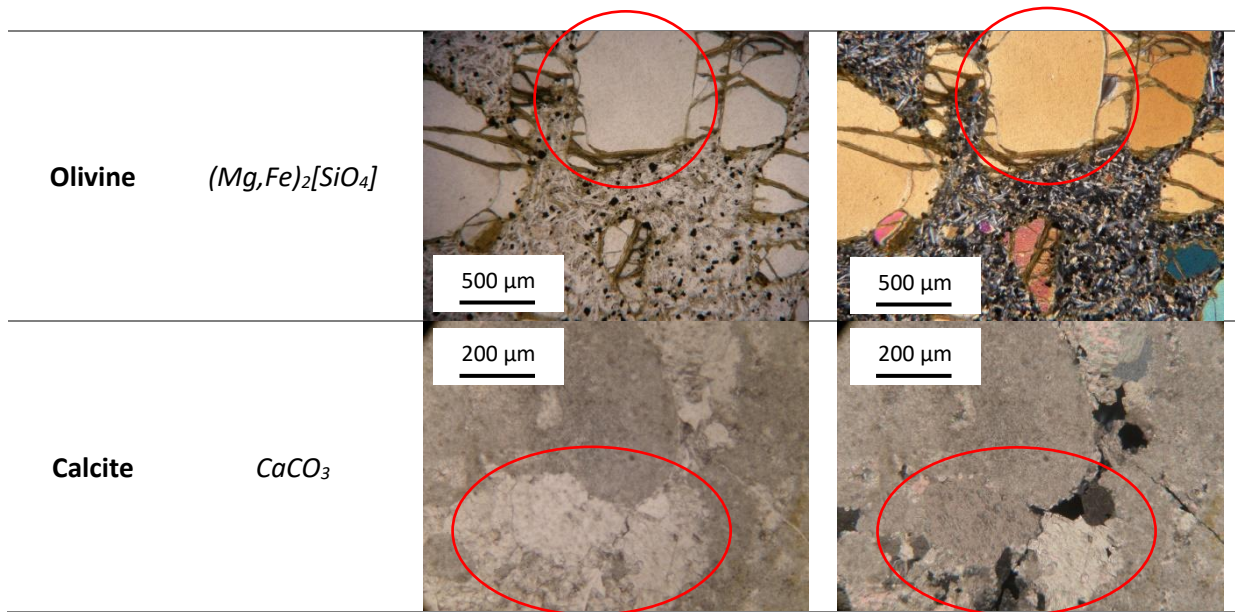
2.2.2.1 Observation de lames minces

La composition minéralogique des granulats a été déterminée par microscopie optique en lumière polarisée. Des lames minces de granulats sont collées sur des lames de verre et polies jusqu'à obtenir une lame de substrat minéral d'environ 30 μ m d'épaisseur.

Les lames sont placées sous lumière polarisante et l'identification des minéraux s'effectue à partir de leur couleur et de l'évolution de cette couleur en fonction de l'angle du polariseur. L'aspect des principaux minéraux observés dans les granulats est montré dans le Tableau VI-1. La quantification des minéraux est réalisée de manière visuelle.

Tableau VI-1 : Aspect de minéraux usuels en lumière polarisée et non polarisée.

Minéraux	Composition chimique	Aspect en lumière non polarisée	Aspect en lumière polarisée
Quartz	SiO_2		
Feldspath	Alcalin (Orthose, Microcline) $KAlSi_3O_8$		
	Plagioclase $NaAlSi_3O_8$ à $CaAl_2Si_2O_8$		
Mica	Mica noir (Biotite) $K(Mg, Fe)_3(OH, F)_2$ (Si_3AlO_{10})		
	Mica blanc (Muscovite) $KAl_2(AlSi_3O_{10})$ $(OH, F)_2$		



2.2.2.2 Analyse micro fluorescence X

La composition minérale des granulats a été déterminée par micro fluorescence X. C'est une méthode non destructive qui permet d'identifier la présence d'éléments chimiques dans des échantillons solides ou liquides. L'analyse est semi-quantitative.

La Figure VI-7 présente le principe de la fluorescence X.

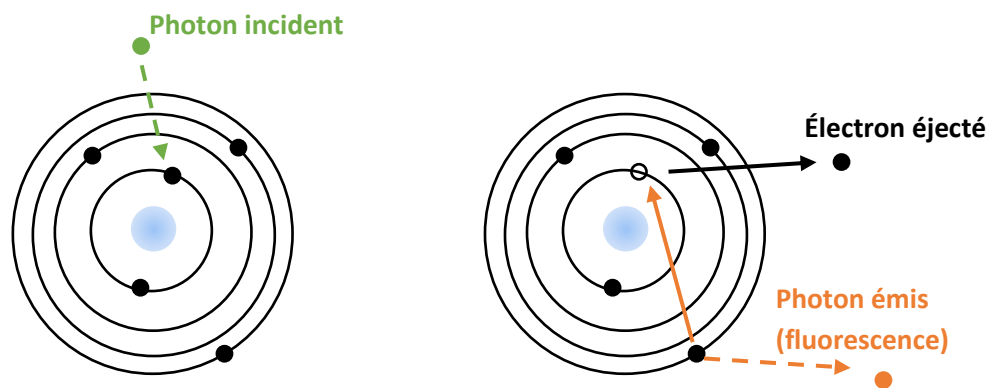


Figure VI-7 : Principe de la fluorescence.

L'échantillon introduit dans l'appareil est soumis à un faisceau de rayons X. Lorsque le faisceau interagit avec la matière, un électron est éjecté de sa couche électronique, ce qui déstabilise la structure de l'élément qui est alors dans un état dit « excité ». Pour revenir à un état stable, un électron d'une couche électronique plus externe va redescendre. Cette transition de couche électronique est accompagnée de l'émission d'un photon. L'énergie de cette émission (en eV) dépend de la nature de la transition électronique et donc de la nature chimique du noyau excité. Pour chaque couche électronique d'un atome (couches K, L, M, N, O), les transitions électroniques possibles sont :

- la transition $L \rightarrow K$ est notée $K\alpha$

- la transition $M \rightarrow K$ est notée $K\beta$
- la transition $M \rightarrow L$ est notée $L\alpha$

Par exemple, la transition $K\alpha$ spécifique du Calcium ressort à 3,35 keV alors que celle de la silice ressort à 1,7 keV.

Les échantillons utilisés sont des lames de granulats polis. La préparation de ces échantillons est la même que celle utilisée pour les mesures des énergies de surface (voir Chapitre VI, Paragraphe 2.2.4.1).

L'appareil M4 Tornado de Brucker a été utilisé pour réaliser ces expériences. Le dispositif permet d'acquérir des spectres d'émission présentant l'ensemble des transitions des éléments chimiques de la surface d'un échantillon. L'intensité des pics dépend de la concentration de l'élément dans l'échantillon. Des cartographies d'éléments chimiques peuvent donc être obtenues et la bibliothèque associée au logiciel de traitement permet de former par recombinaison des oxydes présents dans les minéraux (Figure VI-8).

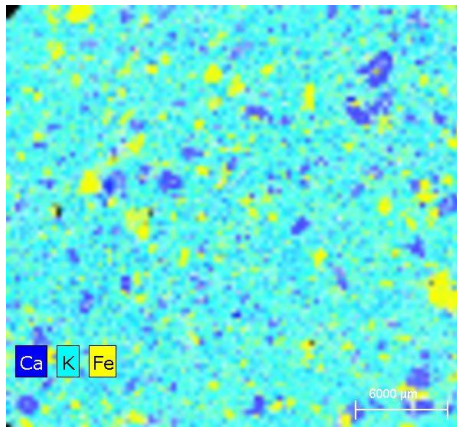


Figure VI-8 : Répartition des éléments Calcium, Potassium et Fer à la surface d'un échantillon de Basalte.

2.2.3 Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques des granulats déterminent la résistance au trafic. Ils peuvent être caractérisés via leur résistance à l'usure (essai Micro Deval, NF EN 1097-1) ou leur résistance au choc (Los Angeles, NF EN 1097-2).

2.2.3.1 Essai de résistance à l'usure Micro Deval

L'essai Micro Deval consiste à déterminer la proportion de roche réduite à une taille inférieure à 1,6 mm par action de charges abrasives [NF EN 1097-1, 2011]. Généralement l'essai est réalisé en présence d'eau (MDE). Pour découpler les effets de l'eau de celui de la charge abrasive sur l'usure du granulat, des essais ont été réalisés dans l'air uniquement (MDS). Pour les deux modalités d'essais avec ou sans eau, une masse (M) de 500 g de granulats 6/10 lavés et séchés est utilisée. Ces granulats sont disposés avec 4 kg de charges abrasives (billes d'acier de 1 cm de diamètre) dans une jarre qui peut être remplie

d'un volume de 2L d'eau dans les conditions d'essai usuel. La jarre est ensuite placée dans un tambour rotatif cylindrique (Figure VI-9) et mise en rotation à 100 tours par minute pendant 2 heures. Après rotation, les échantillons sont lavés sur un tamis filtrant les gravillons de plus de 1,6 mm de diamètre puis séchés à 110°C. Le résidu est pesé (M1) pour pouvoir calculer le coefficient Micro-Deval comme décrit dans l'Equation VI-3. Plus la valeur de ce coefficient est faible, meilleure sera la résistance à l'usure du granulat.

$$MDE = \frac{M-M1}{M} \times 100 \quad \text{Équation VI-3}$$



Figure VI-9 : Préparation des échantillons pour l'essai Micro Deval.

2.2.3.2 Essai de résistance au choc Los Angeles

L'essai Los Angeles permet de déterminer la résistance à la fragmentation par choc [NF EN 1097-2, 2010]. Pour cela une masse M de matériaux granulaires 6/10 est introduite dans le tambour (Figure VI-10) avec des boulets en acier de 47 mm de diamètre (environ 430 g). L'essai consiste à réaliser 500 rotations à une vitesse de 30 tours par minute du mélange. A la fin de l'essai, les granulats sont lavés sur un tamis pour récupérer les fractions supérieures à 1,6 mm de diamètre puis sont séchés à 110°C. La masse présente sur le tamis est notée M1. Le résidu séché (M1) est utilisé pour calculer le coefficient Los Angeles comme décrit dans l'Équation VI 3. Plus la valeur de ce coefficient est faible, meilleure est la résistance à la fragmentation par choc du granulat.



Figure VI-10 : Tambour de rotation Los Angeles.

2.2.4 Caractérisation de surface

2.2.4.1 Energie de surface

Préparation des échantillons de roche

Des lames de granulats sont préparées à partir de blocs prélevés en carrière. Ceux-ci sont forés au moyen d'une carotteuse de diamètre interne de 40 mm. Les carottes sont ensuite sciées sous eau afin d'obtenir des lames de 40 mm de diamètre et d'environ 10 mm d'épaisseur.

Ces lames sont polies afin d'obtenir une surface la plus lisse possible pour s'affranchir de la texture des granulats lors des étapes de mouillage et de dé mouillage. Pour cela, une polisseuse Struers est utilisée ainsi que différents draps de polissage et solutions abrasives (Figure VI-11). Le protocole de polissage est décrit dans le Tableau III-3.

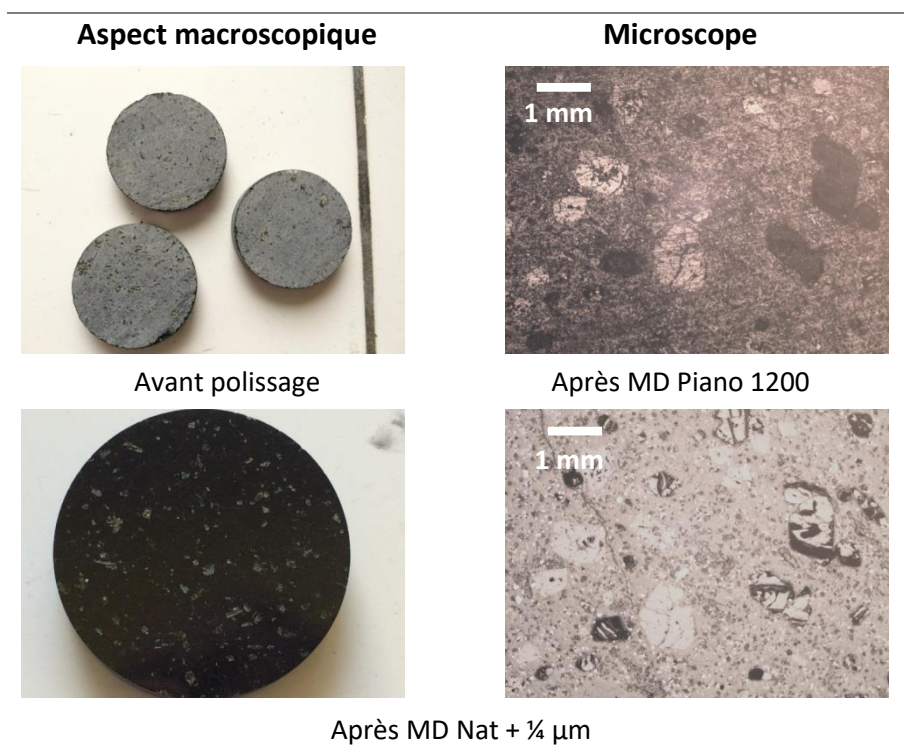


Figure VI-11 : Polisseuse Struers.

La diminution de la vitesse de rotation durant le protocole de polissage permet de limiter l'arrachement de minéraux en surface du granulat. A la fin de chaque étape, les lames sont nettoyées à l'eau du réseau avec du coton puis séchées au sèche-cheveux. L'état de surface des lames est contrôlé grâce à un microscope optique en mode réflexion.

Après l'étape de polissage, les échantillons sont conservés à température ambiante pendant 7 jours à l'air et sous cloche afin d'éviter le dépôt de poussières qui pourraient polluer la surface polie. Le Tableau VI-2 montre des photographies de l'état de surface d'une lame de Basalte au cours des différentes étapes du protocole de polissage.

Tableau VI-2 : Aspects macroscopique et microscopique d'une lame de basalte au cours du polissage.



Dépôt des gouttes de liquide de référence

Le tensiomètre à gouttes utilisé est l'appareil DSA 100 de Kruss (Figure VI-12). L'instrument est muni d'une caméra CCD de résolution 1024 × 768 pixels, d'une source de lumière halogène, d'un prisme pour réfracter la lumière, d'une partie basse mobile selon trois axes, sur laquelle le substrat est placé et d'une partie haute, la cellule de dosage, dans laquelle une seringue peut être introduite.

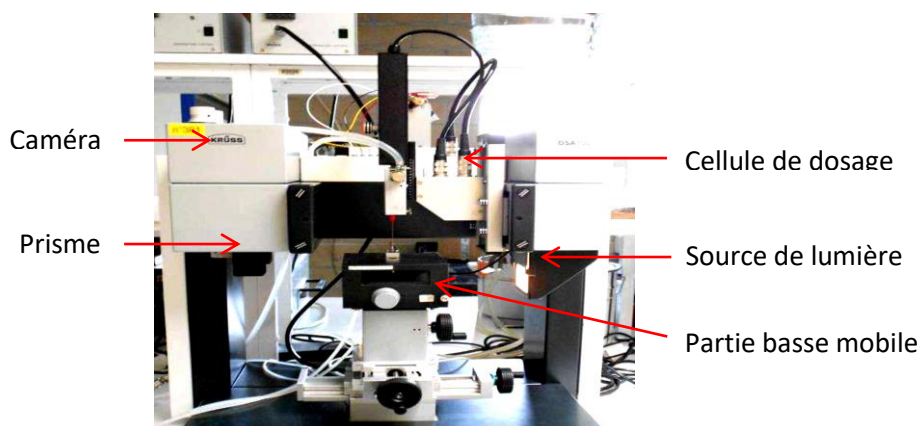


Figure VI-12 : Tensiomètre à gouttes.

Les lames de substrat ont été placées dans la chambre thermostatée réglée à 25°C et les liquides de référence sont déposés grâce à la cellule de dosage. Le débit d'écoulement diffère selon le liquide utilisé. Le Tableau VI-3 décrit les informations relatives aux liquides de référence utilisés pour la caractérisation. Les liquides ont été sélectionnés pour leurs propriétés polaires et dispersives différentes à 25°C.

Tableau VI-3 : Liquides de référence utilisés pour la détermination de l'énergie de surface.

Liquide de référence	Débit d'écoulement ($\mu\text{L}/\text{min}$)	γ (mN/m)	γ^P (mN/m)	γ^D (mN/m)
Ethylène glycol	50	47,7	30,9	16,8
Glycérol	500	63,4	37,0	26,4
Eau	200	72,8	21,8	51,0
Diiodométhane	50	50,8	50,8	0,0

Les angles de contact sont mesurés selon la méthode de la goutte posée. La caméra du tensiomètre permet d'obtenir des clichés de la goutte déposée à la surface de la lame et le logiciel DSA Analyse extrait le profil de cette goutte. Les modèles préenregistrés permettent de déterminer l'angle de contact. Dans le cas de liquides de référence déposés sur les substrats polis, deux méthodes permettent une bonne extraction du profil : la première appelée « Circle » suppose que la goutte représente un arc circulaire et la seconde « Tangent-1 » suppose que la goutte représente une calotte sphérique.

Les valeurs d'angles de contact utilisées sont des moyennes d'au moins huit gouttes pour chaque liquide de référence, déposées sur trois lames minces d'un même échantillon de roche. Les gouttes déposées présentent en moyenne un volume compris entre 1 et 2 μL pour limiter les effets de la gravité lors des phases de mouillage et de démouillage. La valeur de l'angle de contact liquide/substrat évolue au cours du temps, puisqu'immédiatement après le dépôt, la ligne triple avance : c'est l'étalement de la goutte. A l'étalement de la goutte s'ajoute l'absorption du liquide dans les pores du substrat. Il a donc été retenu de prendre la valeur de l'angle mesurée 1 minute après le dépôt, afin de s'assurer avoir atteint un état d'équilibre au mouillage.

Calcul de l'énergie de surface

La méthode Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) consiste à réécrire différemment la formule de Fowkes :

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos\theta)}{2 (\gamma_L^D)^{1/2}} = (\gamma_S^D)^{1/2} + (\gamma_S^P)^{1/2} \frac{(\gamma_L^P)^{1/2}}{(\gamma_L^D)^{1/2}} \quad \text{Équation VI-4}$$

Avec γ_L , γ_L^D , γ_L^P l'énergie de surface du liquide de référence, sa composante dispersive et sa composante polaire et γ_S^D et γ_S^P les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface du solide.

A partir des angles de contact et des composantes des tensions de surface des liquides de référence, il est donc possible de tracer la droite $\frac{\gamma_L (1 + \cos\theta)}{2 (\gamma_L^D)^{1/2}} = f \left(\frac{(\gamma_L^P)^{1/2}}{(\gamma_L^D)^{1/2}} \right)$. L'ordonnée à l'origine et la pente permettent de déterminer les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface du solide.

La théorie d'Owens-Wendt est valable pour des surfaces de polarité moyenne et de charge de surface faible et est bien adaptée à l'étude de matériaux routiers.

2.2.4.2 Evaluation de la texture par mesures 3D

Les mesures de texture ont été effectuées grâce à l'appareil InfiniteFocus de Alicona qui fonctionne sur le principe de variation focale (Figure VI-13). Ce dispositif combine la faible profondeur de champ d'un système optique et un balayage vertical.

Deux types d'échantillons sont utilisés : des lames de granulats préparées comme pour les mesures d'énergie de surface (voir Chapitre VI, Paragraphe 2.2.4.1) avant et après le protocole de polissage (Tableau III-3) et des granulats bruts issus d'une fraction 10/14.

L'échantillon est placé sur une platine motorisée et éclairé par une lumière blanche dont l'intensité peut être modulée. La lumière blanche incidente sur l'échantillon est composée d'un ensemble de longueurs d'ondes. La position de l'échantillon est détectée par filtrage de l'unique longueur d'onde qui interagit avec la surface de l'échantillon. Elle détermine la qualité de focalisation.



Figure VI-13 : Capteur Infinite Focus pour l'analyse de la texture des échantillons granulaires.

L'objectif est fixé sur un point de l'échantillon (x et y définis). Les images sont enregistrées en continu pendant que l'objectif translate sur l'axe z. Pour caractériser nos échantillons, un pas de 1 nm est choisi sur l'axe z. La qualité de focalisation est calculée pour chaque position et sa variation sur l'axe z est utilisée pour déterminer l'information de topographie. Par recombinaison de toutes les images acquises, une image 3D de la surface de l'objet est obtenue.

Les analyses de profils et de surface permettent de calculer les paramètres de rugosité Ra et la mesure de rugosité moyenne arithmétique de surface Sa.

2.2.5 Comportement des granulats en présence d'eau

2.2.5.1 Essai 1 : Immersion sans agitation de lames de granulats polies – Observation au Microscope Electronique à Balayage

Pour évaluer l'impact de l'eau sur le granulat, des observations microscopiques sont effectuées sur des échantillons de granulats avant et après immersion.

Six lames de granulats sont préparées comme cela est décrit dans le Paragraphe 2.2.4.1.

Conditions d'immersion

Les 6 échantillons sont d'abord observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le premier échantillon est non immergé et fait office de témoin. Les cinq autres échantillons (échantillons 2 à 6) sont immergés dans l'eau distillée à 65°C puis sortis de l'eau à des temps définis par le Tableau VI-4. Après les avoir sortis de l'eau, les échantillons sont séchés puis observés une nouvelle fois au MEB.

Tableau VI-4 : Durée d'immersion des différents échantillons à observer.

Notation de l'échantillon	Durée d'immersion
Echantillon 2	30 minutes
Echantillon 3	1 heure
Echantillon 4	6 heures
Echantillon 5	24 heures
Echantillon 6	72 heures

Analyse en Microscopie Electronique à Balayage

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) a été utilisé pour obtenir des informations concernant l'évolution de la texture des surfaces après immersion dans l'eau ainsi que la nature des éléments chimiques composant l'échantillon. Les observations sont réalisées grâce à l'appareil SU5000 fabriqué par Hitachi. Le principe du MEB réside dans l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon. L'interaction des électrons dans l'échantillon dépend de l'énergie du faisceau incident et de l'élément chimique en surface. Les électrons peuvent interagir de différentes façons avec la matière :

- Comme pour la micro fluorescence X décrite précédemment (Chapitre VI, Paragraphe 2.2.2.2), suite à l'interaction du faisceau incident avec la matière, un photon X est émis du noyau excité. L'énergie du photon dépend de la nature de l'élément chimique.
- Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec la matière, des électrons peuvent être éjectés. Ce sont des électrons secondaires, qui ont une faible énergie. Ces électrons secondaires sont détectés et donnent des informations sur la topographie de la surface (Figure VI-14). Plus le nombre d'électrons secondaires détectés est important, plus la zone est brillante. Cela

correspond à des cavités. A l'inverse, plus le nombre d'électrons secondaires détectés est faible, plus la zone est sombre. Cela correspond à des saillies.

- Le faisceau d'électrons incident peut entrer en interaction avec le noyau de l'atome. Ces mêmes électrons sont réémis avec peu de perte d'énergie. Ce sont des électrons rétro diffusés. La quantité d'électrons détectée augmente avec le numéro atomique des atomes excités. Leur détection donne donc des informations sur les différences de nature chimique à la surface de l'échantillon (Figure VI-14). Plus le nombre d'électrons rétro diffusés détectés est important, plus la zone est brillante. Cela correspond à des atomes de numéro atomique élevé. A l'inverse, plus le nombre d'électrons rétro diffusés détectés est faible, plus la zone est sombre. Cela correspond à des atomes de faible numéro atomique.

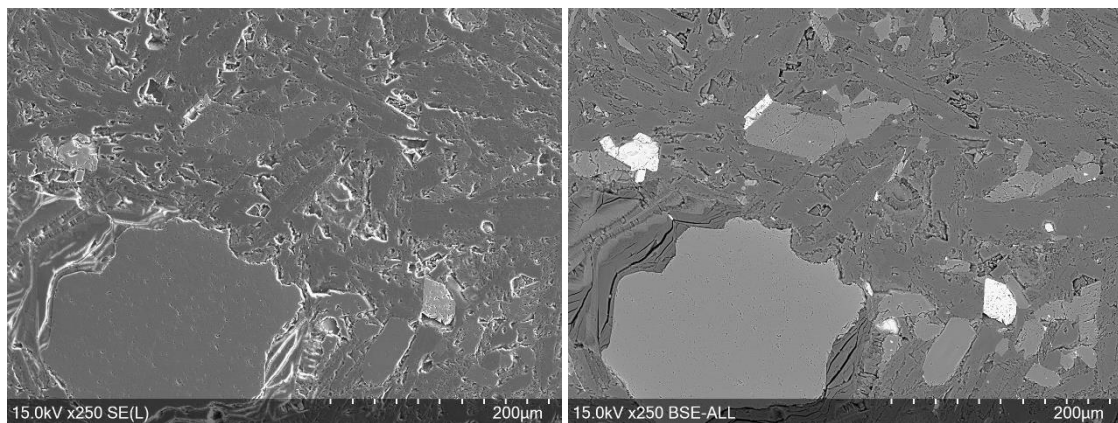


Figure VI-14 : Observation MEB d'un échantillon de Basalte en mode de détection "électrons secondaires" à gauche et « électrons rétro diffusés » à droite.

A l'aide d'un marquage sur l'échantillon, des zones bien précises sont observées avant et après immersion dans l'eau.

Pour l'observation des échantillons avant immersion, la surface n'est pas métallisée. Des effets de charge (accumulation d'électrons) peuvent apparaître à la surface de l'échantillon, ce qui pollue l'acquisition des images (surexposition de la surface). La tension d'accélération qui est proportionnelle à la quantité d'électrons envoyés sur l'échantillon est donc ajustée sur une valeur basse pour limiter ces effets de charge. Le spot qui correspond à l'intensité du faisceau d'électron est également réglé à 20 pA. Ces deux réglages limitent la résolution de l'image acquise par le microscope. Chaque lame de roche est observée à trois grossissements différents : x70 ; x300 ; x1000.

Après immersion, les échantillons sont séchés puis métallisés au carbone avec l'appareil Denton Vacuum Dask IV pour observer la surface en contact avec l'eau. La métallisation permet de limiter l'accumulation des électrons en les chassant de la surface de l'échantillon. La tension d'accélération et le spot peuvent donc être augmentés sans risque d'effet de charge. La résolution de l'image est donc améliorée.

Le Tableau VI-5 résume les réglages utilisés pour les différents essais. Les modes de détection « électrons secondaires » et « électrons rétro diffusés » sont toujours utilisés. L'analyse chimique n'est effectuée que ponctuellement pour identifier les éléments où des dégradations sont observées.

Tableau VI-5 : Réglages du microscope électronique à balayage.

	Tension d'accélération	Spot	Distance de travail
Avant immersion – Echantillons non métallisés	5 kV	20 pA	5 mm
Après immersion – Echantillons métallisés	15 kV	50 pA	10 mm

2.2.5.2 Essai 2 : Immersion sans agitation de granulats 6/10 – Mesures du pH et de la conductivité

Le pH et la conductivité de l'eau distillée en contact avec les granulats ont été mesurés en fonction du temps d'immersion. 50 g de granulats 6/10 sont immergés dans 400 mL d'eau distillée à température ambiante. Le pH et la conductivité de la solution sont mesurés à l'aide du pHmètre de VWR étalonné avec des solutions tampons de pH 2 et 7.

2.2.5.3 Essai 3 : Immersion avec agitation de granulats 6/10 – Mesures du pH, de la conductivité, des résidus secs et identification des ions libérés en solution pas ICP EOS

Les essais de lixiviation permettent d'extraire les espèces des granulats solubles dans l'eau. 90 g de granulats 6/10 sont introduits dans une bouteille en plastique d'1 litre et 900 mL d'eau distillée sont ajoutés. Les bouteilles sont disposées dans une machine d'agitation pour 24 heures et remuées à 10 tours par minute. A la fin du cycle d'agitation, le lixiviat est filtré à 45 μm .

Mesure du pH et de la conductivité

Le lixiviat filtré à 45 μm est introduit dans un bécher (100 mL) et le pH et la conductivité sont mesurés avec le pHmètre de VWR.

Mesure des résidus secs

100 mL de lixiviat filtrés sont introduits dans un bécher et mis en étuve à 110°C jusqu'à évaporation totale de l'eau. Une fois l'évaporation terminée, les béchers sont mis dans un dessiccateur à température ambiante. La masse est ensuite mesurée avec une balance de précision.

Analyse chimique du lixiviat

L'analyse chimique des lixiviats a été réalisée par spectroscopie d'émission optique couplée par induction de plasma ou ICP-OES, afin de quantifier les éléments présents dans les granulats par détection de leurs signaux lumineux. L'appareil utilisé est le modèle 720-ES de Varian, Inc. La Figure VI-15 présente un schéma du fonctionnement de l'appareil.

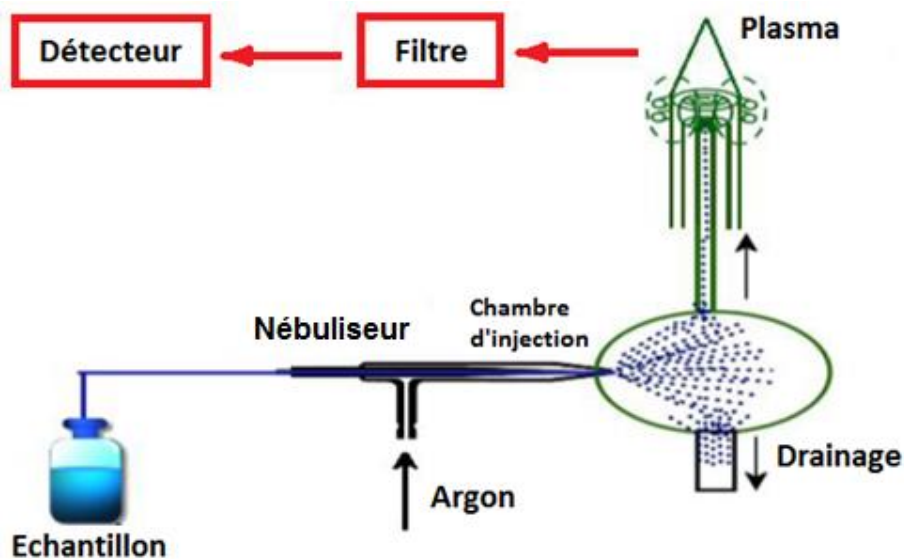


Figure VI-15 : Principe de l'ICP – EOS.

La solution à analyser est amenée vers le nébuliseur qui permet de vaporiser l'échantillon qui peut ensuite être injecté dans un plasma d'argon à haute fréquence pour former un aérosol. Les particules présentes dans l'échantillon sont ionisées, c'est-à-dire que les électrons sont excités. Le retour à l'état fondamental de l'électron s'accompagne de l'émission d'un photon qui va passer dans un ou plusieurs monochromateurs, puis dans des détecteurs. L'intensité de l'émission est propre à chaque élément. C'est cette signature qui permet l'identification des éléments présents dans le lixiviat. En comparant l'intensité de l'émission à celle de l'élément pur contenu dans un étalon préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser, il est possible de calculer la concentration de l'élément dans l'échantillon.

3. Tenue à l'eau de mélanges foisonnés

Les essais retenus dans cette étude sont le « Boiling Test » selon la norme ASTM D3625, le « Rolling Bottle » selon la norme NF EN 12697-11 – A et le retrait du film de bitume selon la norme Pr XP T66-043-2. Le principe des essais consiste à immerger un échantillon de gravillons 6/10 préalablement enrobé par du bitume. Après immersion, les échantillons sont observés visuellement pour évaluer le pourcentage de surface granulaire encore enrobée par le bitume.

3.1 Procédure de l'essai

Pour l'ensemble des essais retenus, les gravillons ont été nettoyés avec de l'eau afin d'éliminer les particules fines en surface puis séchés au moins 12 heures à 110°C avant les essais. Les granulats sont mis en température 5 heures avant l'essai et le bitume 30 minutes avant. Les matériaux sont chauffés à 150°C.

3.1.1 Pr XP T66-043-2

Une masse de 100 g de granulats sont mélangés à 5 g de bitume. Le mélange est laissé à reposer 30 minutes dans un bécher. 300 mL d'eau distillée préalablement chauffée à 60°C sont ajoutés puis le bécher est recouvert et placé en étuve à 60°C pour 24 heures. Le pourcentage de surface résiduelle recouverte est apprécié visuellement à l'aide du guide présenté dans le Chapitre IV (Figure IV-1).

3.1.2 ASTM D3625

Une masse de 250 g de granulats 6/10 enrobés est préparée à 150°C et est laissée à refroidir jusqu'à environ 90°C. Un volume de 1 litre d'eau distillée est introduit dans un bécher et porté à ébullition. L'échantillon d'enrobé est introduit dans le bécher d'eau bouillante. Lorsque l'eau est ramenée à ébullition, un chronomètre est déclenché. Après 10 minutes, le bécher est retiré de la plaque chauffante et le mélange est laissé à refroidir jusqu'à température ambiante. Ensuite, l'eau est vidée et les granulats partiellement enrobés sont disposés sur un papier blanc. La surface recouverte après immersion est évaluée visuellement et exprimée en pourcent.

3.1.3 NF EN 12697-11 – A

Une masse de 510 g de granulats lavés, séchés et chauffée est mélangée avec du bitume (teneur de 3 %) à 150°C. Après mélange, les granulats enrobés sont étalés sur un papier siliconé et bien séparés pour éviter les agrégats. Le matériau malaxé est conservé à température ambiante au minimum 12 heures à l'abri des poussières. Les bouteilles en verre de 1 litre sont remplies à 50% de leur volume avec de l'eau déionisée à 5°C puis une masse de 150 g de granulats enrobés y est incorporée (granulat par granulat). Une baguette en verre est ajoutée en biais dans la bouteille qui est remplie d'eau. Les bouteilles sont placées sur une machine à rouler les bouteilles et la vitesse est réglée sur 40 tours par minutes. Après 6 heures, 24 heures et 48 heures de roulement, la surface résiduelle enrobée est évaluée visuellement par deux opérateurs et exprimée en pourcent.

3.2 Traitement d'images

Dans ce travail et pour améliorer la répétabilité de la lecture de la surface résiduelle enrobée des différents essais réalisés et pour que le résultat soit indépendant de l'opérateur, un protocole de prise de photographies et de traitement des images a été mis en place. Le mode opératoire est décrit en détail dans le Paragraphe 2.1.2 du Chapitre IV.

4. Tenue à l'eau de mélanges compactés

Le travail a été réparti de la manière suivante pour limiter les biais expérimentaux associés à la réalisation des essais bien que normalisés :

- Les corps d'épreuves et les éprouvettes ont tous été fabriqués et sciés à l'IFSTTAR.
- Les essais destructifs Duriez, ITSR et AASHTO T283-07 ont été réalisés à l'IFSTTAR.
- L'essai destructif MIST TSR a été effectué par Ingevity à Charleston (US).
- Les mesures de module en traction indirecte ont été réalisées au Centre de Recherche de Mérignac d'Eurovia.
- L'essai SATS a été réalisé par un laboratoire Eurovia au Royaume Uni.

4.1 Fabrication des enrobés

4.1.1 Malaxage

L'ensemble des formules de cette étude est établi formulées avec des granulats neufs, sur une formule de type BBSG 0/10. Deux minéralogies ont été utilisées : Calcaire 1 et Quartzite. Pour chacune des trois fractions par minéralogie étudiée, une analyse granulométrique (NF EN 933-1) et une mesure de masse volumique (NF EN 1097-6) ont été effectuées.

Le protocole de fabrication a été défini de manière à avoir des conditions identiques pour l'ensemble des fabrications :

- Les granulats et les fillers sont chauffés à la température de fabrication pendant au moins 12 heures (150°C pour nos formules).
- Le bitume est chauffé à la température de fabrication pendant 4 heures.
- L'ensemble des fractions granulaires et des fillers est incorporé dans le malaxeur (présenté dans la Figure VI-16) préalablement chauffé à la température de fabrication et mélangé pendant 30 secondes pour homogénéiser le mélange granulaire.
- Le bitume est ajouté dans le malaxeur et l'ensemble est malaxé pendant 2 minutes.



Figure VI-16 : Malaxeur utilisé pour la fabrication des enrobés.

La masse volumique MVRe de l'enrobé est calculée à partir des masses volumiques de chaque fraction granulaire, de la courbe granulométrique, de la masse volumique du bitume et de la teneur en bitume dans le mélange.

4.1.2 Compactage

4.1.2.1 Presse à Cisaillement Giratoire (NF EN 12697-31)

Les échantillons pour les essais ITSr, AASHTO T283-07, MIST TSR, SATS et les mesures de modules sont préparés grâce à une Presse à Cisaillement Giratoire (Figure VI-17). Celle-ci permet de compacter les échantillons en compression. Le mouvement de cisaillement et l'angle d'inclinaison imposé permettent de faciliter le réarrangement granulaire dans l'échantillon.



Figure VI-17 : Presse à Cisaillement Giratoire.

Les moules sont mis en étuve à la température de la fabrication de l'enrobé. Une masse M d'enrobé est introduite dans les moules de 100 mm de diamètre. Ils sont remis en étuve entre 30 minutes et 2 heures avant le compactage.

Les moules sont introduits dans la PCG et la hauteur finale visée est enregistrée dans le logiciel. La pression appliquée est de 600 kPa avec un angle d'environ 1°. Le compactage se termine lorsque la hauteur visée est atteinte.

Pour une hauteur visée donnée, la teneur en vide de l'échantillon dépend de la masse M introduite dans le moule.

4.1.2.2 Compactage Duriez (NF EN 12697-12)

Le compactage des éprouvettes Duriez est décrit dans la norme. 1000 g d'enrobé sont introduits dans un moule de 80 mm de diamètre (préalablement portés à la température de fabrication). Le compactage se fait par une compression simple. Une charge de 60 kN est appliquée pendant 300 secondes.

4.2 Saturation des éprouvettes

En général, pour les essais étudiés, une partie des éprouvettes est conditionnée dans l'air, l'autre est conditionnée dans l'eau. Pour ce dernier lot d'éprouvettes, un protocole de saturation est suivi, afin de remplir les porosités des échantillons avec de l'eau avant de les immerger.

4.2.1 Saturation simple

En général, pour saturer les éprouvettes, le dispositif présenté dans la Figure VI-18 (ou équivalent dans un autre laboratoire) est utilisé. Il est constitué d'une enceinte hermétique et d'une pompe pour extraire l'air de l'enceinte.

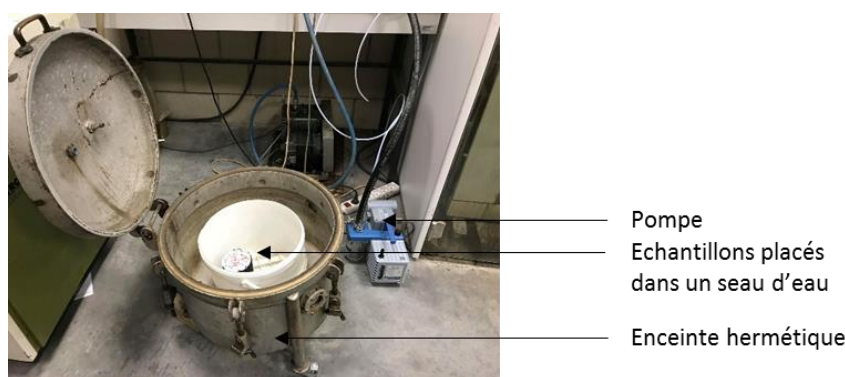


Figure VI-18 : Dispositif mis en place pour saturer les éprouvettes avant le conditionnement dans l'eau.

La masse M_1 des éprouvettes est mesurée avant la phase de saturation. Les éprouvettes sont introduites dans un seau rempli d'eau. Celui-ci est placé dans une enceinte reliée à la pompe permettant de faire le vide. Selon l'essai, la pression varie de 6,7 à 47 kPa et la durée de la dépression varie de 30 minutes à 2 heures.

Après la dépression, la masse M_2 des éprouvettes est mesurée à nouveau pour déterminer la masse d'eau à l'intérieur des échantillons. La saturation S des éprouvettes est calculée à partir de l'équation suivante :

$$S = 100 \times \frac{M_2 - M_1}{M_1 \times \left(\frac{1}{MV_a} - \frac{1}{MV_{Re}} \right)} \quad \text{Équation VI-5}$$

Avec MV_a la masse volumique apparente de l'échantillon (qui prend en compte la teneur en vide) et MV_{Re} la masse volumique maximale de l'enrobé (sans prendre en compte la teneur en vide).

4.2.2 *Moisture Induced Stress Tester (MIST)*

Pour l'essai MIST TSR, un conditionnement selon le protocole MIST est utilisé. Ce protocole inclut la phase de saturation et de conditionnement.

Les éprouvettes sont d'abord immergées sans être saturées dans une colonne hermétique remplie d'eau chauffée à 60°C (Figure VI-19). Après 20 heures d'immersion statique, les échantillons immergés à 60°C sont soumis à 3500 cycles de chargement/déchargement sous une pression de 275 kPa.



Figure VI-19 : Colonne de saturation pour le protocole MIST.

4.3 *Essais sur matériaux compactés*

Tous les essais sélectionnés pour cette étude consistent à comparer les performances selon diverses sollicitations mécaniques d'éprouvettes immergées dans l'eau et/ou maintenues à l'air, excepté l'essai Hamburg qui est un essai de mesure de la profondeur d'orniérage sous le passage cyclique d'une roue métallique.

Pour apprécier la dégradation du matériau sous l'effet de l'eau, le rapport des variables humide et à sec est calculé selon la formule suivante :

$$P = \frac{r}{R} * 100 \quad \text{Équation VI-6}$$

Avec P le rapport des variables, r la variable du lot d'éprouvettes conditionnées dans l'eau et R la variable du lot d'éprouvettes conditionnées dans l'air. Plus le rapport est proche de 100 %, meilleure sera la résistance à l'eau du mélange. La résistance en compression, la résistance en traction indirecte et le module de rigidité en traction indirecte sont mesurés sur des échantillons après conditionnement soit dans l'eau (voix humide), soit dans l'air (voix sèche). Le Tableau VI-6 présente les grandeurs associés aux différents essais. Pour l'ensemble des essais, les deux lots doivent être équivalents en terme de masse volumique moyenne.

Tableau VI-6 : Présentation des grandeurs mesurées pour les différents essais.

Essai	Destructif / Non destructif	Grandeur mesurée
Duriez NF EN 12 697-12 Méthode B	Destructif	Résistance en compression
ITSR NF EN 12 697-12 Méthode A	Destructif	Résistance en traction indirecte
Lottman AASHTO T283-07	Destructif	Résistance en traction indirecte
MIST TSR ASTM D 7078	Destructif	Résistance en traction indirecte
Module IT NF EN 12697 – 26 Annexe C	Non destructif	Module de rigidité en traction indirecte
Module CIT NF EN 12697 – 26 Annexe F	Non destructif	Module complexe de rigidité en traction indirecte
SATS NF EN 12697-45	Non destructif	Module de rigidité en traction indirecte

Les paragraphes suivant décrivent les conditions d’essais utilisées pour mesurer les variables r (humide) et R (sec) pour les différents essais normalisés.

4.3.1 Essai Duriez (NF EN 12 697-12 Méthode B)

L’essai Duriez est un essai d’immersion compression qui est utilisé par la méthode française de formulation d’enrobé (Niveau 1) pour évaluer leur résistance à l’eau. Pour ce faire, 10 éprouvettes cylindriques sont fabriquées dans des moules de 80 millimètres de diamètre.

Après démoulage le lendemain de la fabrication, une partie des éprouvettes est conservée pendant 7 jours dans une enceinte climatique réglée à 18°C et 50% d’humidité relative. L’autre partie des éprouvettes est saturée selon un protocole de saturation décrit précédemment (Paragraphe 4.2.1), pendant 120 minutes sous vide (47 kPa). Les échantillons sont ensuite immergés dans l’eau à 18°C. Les résistances maximales en compression dans l’air (notée R) et dans l’eau (notée r) sont mesurées en écrasant les éprouvettes à l’aide de la presse pneumatique de marque Provitech. La mesure est effectuée à 18°C. Le dispositif utilisé pour l’écrasement est présenté en Figure VI-20.



Figure VI-20 : Dispositif Essai Duriez (Compression axiale).

Le chargement s'effectue à vitesse constante (55 mm/min) jusqu'à rupture de l'éprouvette. La rupture est détectée sur la courbe représentant l'évolution de la force appliquée en fonction du temps lors du déplacement de la traverse (Figure VI-21).

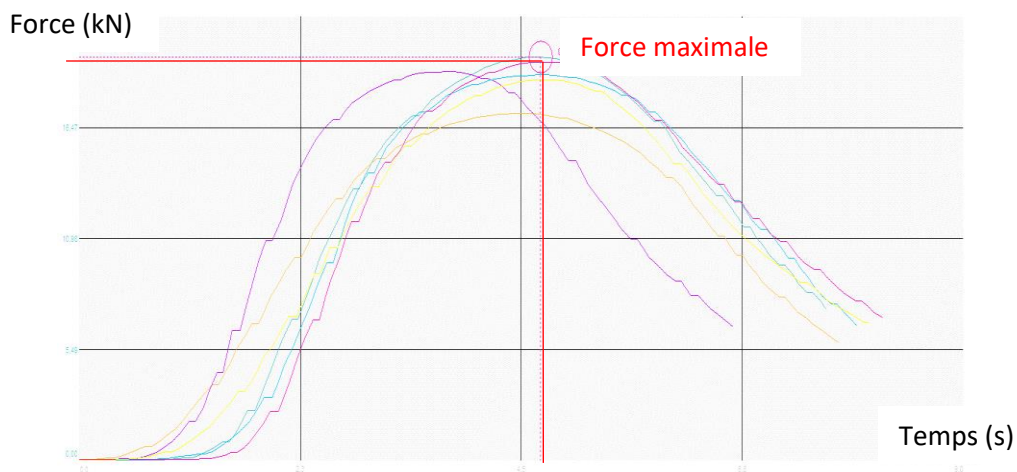


Figure VI-21 : Evolution de la force en fonction du temps.

La résistance en compression est calculée à partir de la force maximale et des dimensions de l'échantillon grâce à l'équation suivante :

$$R = \frac{F_{max}}{S} \quad \text{Équation VI-7}$$

Avec R la résistance en compression pour une éprouvette sèche (l'équation est la même pour une éprouvette humide), F_{max} la force maximale et S la section de l'éprouvette où s'effectue la charge. Pour l'essai Duriez, la section se calcule comme suit :

$$S = Ray^2\pi \quad \text{Équation VI-8}$$

Avec Ray le rayon de l'éprouvette (égal à 40 mm environ).

4.3.2 Essai ITSR (NF EN 12 697-12 Méthode A)

Les échantillons sont fabriqués grâce à la Presse à Cisaillement Giratoire, dans des moules de 100 mm de diamètre, compactés à une hauteur de 63,5 mm.

Une partie des éprouvettes est conservée en enceinte à sec à 15°C. L'autre partie des éprouvettes est saturée selon le protocole de saturation décrit dans le Paragraphe 4.2.1, pendant 30 minutes sous vide (6,7 kPa). Après calcul du taux de saturation, les échantillons sont immergés à 40°C pendant 72 heures. Après le conditionnement, les éprouvettes sont immergées dans l'eau à 15°C pendant 4 heures avant l'essai d'écrasement. L'essai d'écrasement en traction indirecte se fait également à 15°C. Le dispositif est présenté sur la Figure VI-22.



Figure VI-22 : Dispositif essai ITSR.

Comme pour l'essai Duriez, le chargement s'effectue à vitesse constante de 51 mm/min jusqu'à rupture de l'éprouvette. La résistance en traction indirecte se calcule à partir de l'Equation VI-7. Pour les essais de traction indirecte (ITSR, Lottman et MIST TSR), la section S se calcule comme suit :

$$S = \frac{Ray \times Hau \times \pi}{2} \quad \text{Équation VI-9}$$

avec Ray et Hau respectivement le rayon (environ 50 mm) et la hauteur de l'éprouvette (environ 63,5 mm).

4.3.3 Essai modifié de Lottman (AASHTO T283-07)

L'essai Lottman est une variante du précédent test (essai ITSR) décrit dans le Paragraphe 4.3.2. Les éprouvettes humides sont saturées dans l'eau jusqu'à 70 % puis sont immergées. Elles subissent un cycle de gel/dégel de -18°C (pendant 16 heures) à 60°C (pendant 20 heures). La norme indique que le nombre de cycles de gel/dégel peut être augmenté. Dans le cadre de notre étude, deux séries de tests ont été réalisées en faisant varier le nombre de cycles de gel/dégel de un à dix. Sur la base des résultats obtenus dans le Chapitre IV, Paragraphe 4.1.1, le nombre de cycles a été fixé à sept.

Après conditionnement, les éprouvettes sont mises dans un bain réglé à la température d'écrasement pendant 4 heures. La résistance en traction indirecte est mesurée dans les mêmes conditions que celles détaillées pour l'essai ITR (Chapitre VI, Paragraphe 4.3.2).

4.3.4 MIST TSR (ASTM D 7078)

L'essai MIST TSR s'apparente à nouveau à un essai de traction indirecte. Dans ce cas, les éprouvettes sont saturées selon le protocole MIST décrit précédemment (Chapitre VI, Paragraphe 4.2.2). Après immersion, les éprouvettes sont immergées dans l'eau à 25°C pendant 2 heures. Puis les corps d'épreuve sont écrasés à 25°C à une vitesse de 51 mm/min jusqu'à rupture. La résistance en traction indirecte est mesurée dans les mêmes conditions que précédemment (Chapitre VI, Paragraphe 4.3.2).

4.3.5 Module en traction indirecte (NF EN 12697 – 26)

Pour ce travail, deux essais issus de la norme NF EN 12697 – 26 sont utilisés : l'essai de traction indirecte sur éprouvette cylindrique sous contrainte statique ou sinusoïdale.

Le module de rigidité du matériau E mesuré à 20°C s'exprime selon le rapport entre la contrainte σ et la déformation ε par l'équation suivante :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Équation VI-10}$$

Les éprouvettes présentent la même géométrie que pour les essais d'écrasement en traction indirecte. Une partie des éprouvettes compactées est immergée simplement dans l'eau à 60°C alors qu'une autre partie est préalablement saturée avant immersion selon le protocole décrit dans la norme AASHTO T283-07. La veille de la mesure, les éprouvettes sont sorties du bain puis séchées pour mesurer leur rigidité de deux façons : en traction indirecte simple (module IT – NF EN 12697 – 26 Annexe C) et en traction indirecte cyclique (module CIT – NF EN 12697 – 26 Annexe F).

4.3.5.1 Module en traction indirect simple (Module IT - NF EN 12697 – 26 Annexe C)

Les échantillons sont placés en étuve à 10°C. Une fois en température, l'éprouvette est placée dans le dispositif présenté dans la Figure VI-23. Ce dispositif est placé dans une enceinte thermorégulée à 10°C.

Le chargement mécanique soumis à l'éprouvette correspond à une impulsion qui a la forme décrite par la Figure VI-24.

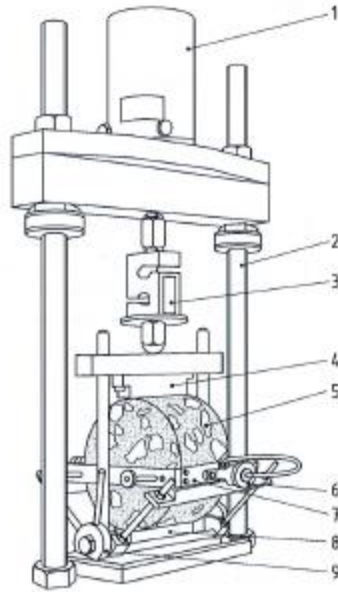


Figure VI-23 : Schéma de l'appareillage pour mesurer le module IT [NF EN 12697-26, 2018].

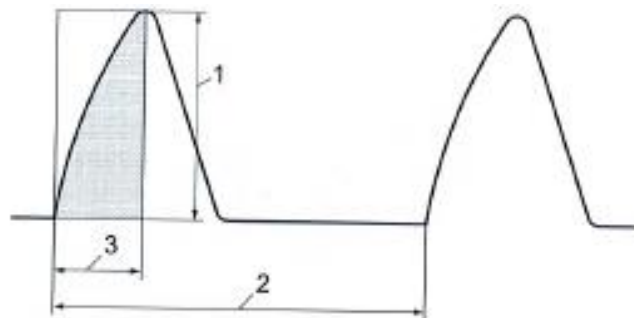


Figure VI-24 : Forme de l'impulsion imposée à l'échantillon pour le module IT [NF EN 12697-26, 2018].

Dans la Figure VI-24, 1 est la valeur maximale de la charge, 2 est la période de répétition des impulsions et 3 le temps de montée. Pour nos essais, le temps de montée est de 124 ms.

4.3.5.2 Module en traction indirecte cyclique (Module CIT - NF EN 12697 – 26 Annexe F)

Les éprouvettes sont placées en étuve à 15°C. Le dispositif d'essai est placé en enceinte thermorégulée à 15°C.

La contrainte imposée à l'échantillon est une charge sinusoïdale harmonique de 110 cycles contrôlée en force sans période de repos. La fréquence de chargement pour nos essais est de 10 Hz.

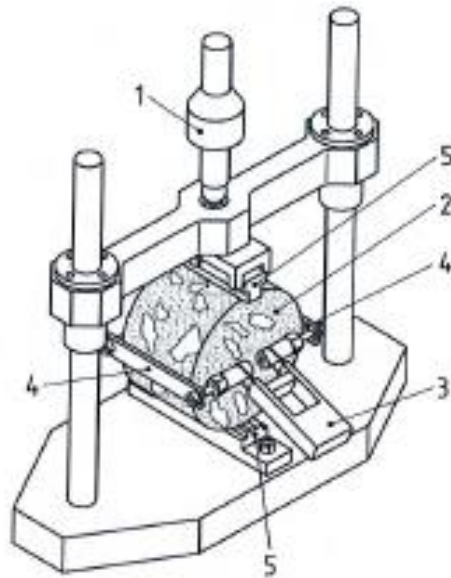


Figure VI-25 : Schéma de l'appareillage pour mesurer le module CIT [NF EN 12697-26, 2018].

4.3.5.3 Protocole expérimental

Pour ce travail, cinq éprouvettes pour chaque formule sont étudiées. Avant immersion, deux d'entre elles ont subi une étape de saturation des vides à température ambiante. La Figure VI-26 montre un schéma de la procédure de conditionnement. Les éprouvettes ont été sollicitées à des temps fixes (1, 7, 14, 25, 56 et 90 jours) pour mesurer à nouveau et avec les mêmes modalités le module IT et CIT (Chapitre VI) puis replacées dans le bain après essai.

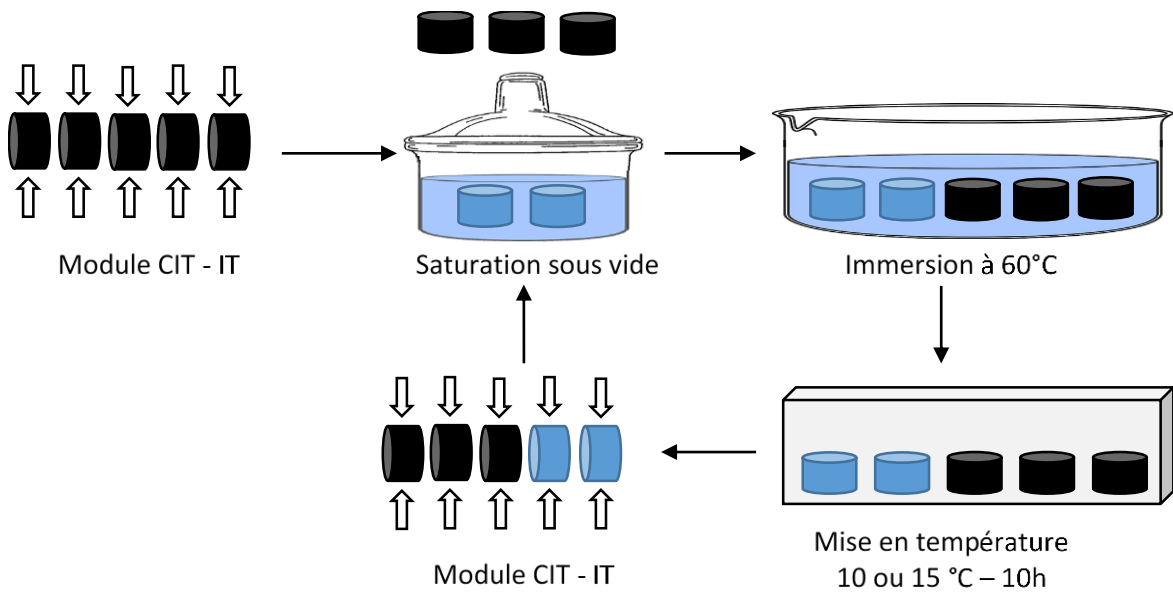


Figure VI-26 : Protocole expérimental pour l'étude de l'évolution des modules CIT et IT.

On peut signaler enfin que pour chaque campagne d'essai, l'ensemble des échantillons est placé dans le même bain et en même temps, pour limiter les biais expérimentaux ou les variations de conditionnement liées aux matériels utilisés.

4.3.6 SATS (NF EN 12697-45)

L'essai SATS est issu de la norme EN 12 697 45 et consiste à mesurer l'évolution du module de rigidité en traction indirecte avant et après conditionnement dans l'eau. Le module de rigidité est mesuré en traction indirecte à partir de cinq éprouvettes sèches selon la norme EN NF 12697 – 26, Annexe C. Ces mêmes éprouvettes sont ensuite saturées en eau sous vide (entre 40 et 70 kPa pendant 30 minutes) selon le protocole décrit dans la norme NF EN 12 6997-26 puis stockées verticalement dans une colonne hermétique pouvant être mise en température et sous pression. Les éprouvettes sont introduites dans une colonne de conditionnement sous pression présentée dans la Figure VI-27.

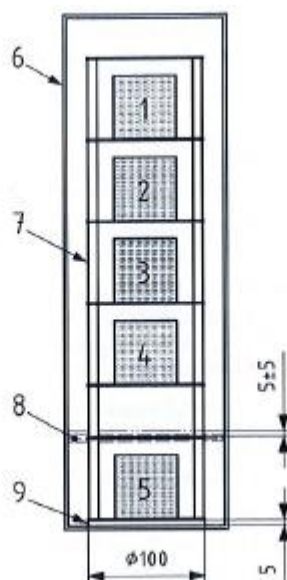


Figure VI-27 : Schéma de la position des éprouvettes dans la colonne de conditionnement sous pression selon l'essai SATS [NF EN 12697-45, 2018].

Sur la Figure VI-27, seule l'éprouvette N°5 est immergée dans l'eau. L'eau de la colonne est chauffée à 85°C et la pression dans la colonne est portée à 2,1 MPa. Dans ces conditions, une partie de l'eau se vaporise et les quatre éprouvettes non immergées dans l'eau sont saturées en vapeur d'eau. Les éprouvettes sont récupérées après ce conditionnement pendant 65 heures et à nouveau leur module de rigidité est mesuré à 20°C. Le rapport des modules de rigidité est ensuite calculé.

4.3.7 Essai Hamburg (AASHTO T324)

Le premier essai est l'essai Hamburg. C'est un essai de mesure de la profondeur d'orniérage réalisé dans l'eau à 50°C. Les échantillons sont sollicités par le passage d'une roue métallique chargée à 705

N et à une vitesse de 50 cycles par minute pendant 20 000 cycles maximum. La profondeur d'ornièrè est mesurée en fonction du nombre de cycles.

L'essai est arrêté après 20 000 cycles ou bien lorsque la profondeur d'ornièrè est supérieure à 12,5 mm.

5. Bilan

L'ensemble des essais et des notations utilisés pour le rapport est donné dans le Tableau VI-7

Tableau VI-7 : Bilan des références des essais.

	Normes	Notation de l'essai
Matériaux foisonnés	Pr XP T66-043-2	IS
	ASTM D3625	BT
	NF EN 12697-11 – A	RB
Matériaux compactés	NF EN 12 697-12 Méthode B	Duriez
	NF EN 12 697-12 Méthode A	ITSR
	AASHTO T283-07	Lottman
	ASTM D 7078	MIST TSR
	NF EN 12697 – 26 Annexe C	IT
	NF EN 12697 – 26 Annexe F	CIT
	NF EN 12697-45	SATS

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse consiste à avoir une meilleure compréhension de l'évolution du comportement de matériaux routiers composés de bitume et de granulats en présence d'eau. Pour les partenaires industriels, la finalité des travaux menés passe par l'applicabilité des avancées de la recherche et par l'expérimentation des solutions sur chantier.

Une synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence plusieurs manques concernant l'étude de la tenue à l'eau des matériaux enrobés. A travers ce travail, nous avons répondu aux questions posées à la fin du Chapitre I.

Dans la première partie de ce manuscrit, le retrait du film de bitume à la surface d'un substrat minéral poli en présence d'eau a été caractérisé. L'influence des conditions d'essai et de la nature des constituants sur le démouillage spontané et sa cinétique a été évaluée. Dans une deuxième partie, les résultats issus de tests normalisés d'éprouvettes compactés ou d'échantillons foisonnés ont été comparés afin de mettre en évidence les avantages et les limites des protocoles et des essais pratiqués actuellement dans les laboratoires routiers français, européens et américains. Enfin, la dernière partie de ces travaux s'est focalisée plus spécifiquement sur l'évaluation de l'impact de la diminution de la teneur en bitume dans le mélange et de l'additivation du bitume sur la tenue à l'eau des matériaux enrobés.

Au début du Chapitre III, nous avons établi que le bilan des forces au point triple, c'est-à-dire le point de contact entre le bitume, le granulat et l'eau, dépend de forces surfaciques entre les différents constituants et les effets de volume associé au liant comme la viscosité. Théoriquement, le retrait de la goutte est lié à l'évolution des forces surfaciques lorsque le système est immergé. Une viscosité élevée du liant permet de limiter le phénomène de démouillage. Ce phénomène dépend donc de l'équilibre entre les forces surfaciques et les forces volumiques.

Modélisation du retrait d'un film de bitume à la surface d'un substrat minéral

Les travaux de thèse ont dans un premier temps porté sur la mise en place d'un essai permettant d'observer et de quantifier le démouillage spontané d'une goutte de bitume sur un substrat minéral dont l'état de surface est maîtrisé par un protocole de polissage. L'objectif était de minimiser l'impact de la morphologie du substrat et de maximiser l'influence des interactions chimiques entre le bitume et le granulat. Les variations de texture sont négligeables mais elle peut être hétérogène chimiquement. Une campagne expérimentale a permis de développer une méthodologie fiable en fixant le volume de la goutte à déposer et en s'assurant de la bonne répétabilité de l'essai. L'évolution de la surface résiduelle de contact $S(t) / S(0)$ entre la goutte de bitume et le substrat minéral poli et plan en fonction du temps d'immersion a été étudié pour différents couples bitume/granat. Il apparaît que pour les couples les plus susceptibles à l'eau, la surface de la goutte diminue de manière exponentielle avec le temps. L'allure de ces courbes surface résiduelle de contact en fonction du temps a été modélisée ce qui a permis d'extraire deux traceurs pour suivre le phénomène de démouillage :

- Le premier 'SRe' représente la surface résiduelle de la goutte à l'équilibre dans l'eau (exprimée en %). Plus la valeur de SRe est élevée, moins la goutte de bitume se contracte en présence d'eau.
- Et le second ' τ ' est une constante de temps associée à la cinétique du démouillage.

En complément, la vitesse de démouillage instantanée pour les temps courts d'immersion a été également utilisée comme un autre traceur de la cinétique du phénomène. Nous avons montré que la forme de la courbe $S(t) / S(0) = f(\text{temps d'immersion})$ et que les valeurs des trois traceurs choisis dépendent des conditions de préparation des échantillons ainsi que des conditions d'essai et du couple bitume/granulat étudié.

Influence des conditions opératoires sur le retrait du film de bitume

Concernant les facteurs influents sur le démouillage, nous avons d'abord souhaité simuler le cas d'un mauvais mouillage du bitume sur le granulat. Pour cela, la température du substrat a été réduite (de 110 à 20°C) lors du dépôt de gouttes de bitume chauffé (150°C pour un grade 35/50). La valeur de SRe n'est pas impactée par la diminution de la température du granulat (dans la gamme de température étudiée). Du point de vue expérimental, le démouillage (s'il a lieu) n'est pas plus important mais plus rapide. Cela peut s'expliquer par le fait que la qualité du mouillage initial est faible. En effet, au contact de la surface minérale froide, la viscosité du bitume augmente brutalement. De plus, la capacité de mobilité des espèces polaires dans le liant est également limitée, ce qui pourrait conduire à changer la nature des liaisons adhésives à l'interface bitume/granulat et réduire leur durabilité en présence d'eau.

L'influence de la température de l'eau a également été étudiée. Plus la température d'immersion est élevée, plus le démouillage (s'il a lieu) est important et rapide. Cette tendance peut s'expliquer facilement en se basant sur le comportement rhéologique des bitumes : plus la température est faible, plus le bitume est consistant et donc moins déformable sous l'action de l'eau. Les forces volumiques visqueuses prennent plus d'importance que les forces surfaciques. Le démouillage spontané n'est pas activé.

Influence de la nature des matériaux sur le retrait du film

Enfin, l'influence du couple bitume/granulat sur le démouillage a été démontrée en utilisant différentes minéralogies (Quartzite, Gneiss, Basalte, Diorite, Calcaires 1, 2 et 3). Pour limiter l'effet des forces volumiques sur le démouillage, les essais ont été réalisés à équiviscosité des liants. Seules les forces surfaciques sont mises en jeu. Pour le granulat, le démouillage est d'autant plus important que la teneur en silice est élevée. Ainsi, quel que soit le liant utilisé, le démouillage le plus important et le plus rapide est observé avec le Quartzite et le Gneiss. Aucun démouillage significatif n'a été relevé pour les Calcaires. De plus pour le liant, nous avons montré que plus sa polarité (induite par la présence de molécules polaires comme les asphaltènes) est importante, moins l'interface bitume/granulat est susceptible au démouillage (dans le cas d'un granulat siliceux). Les liaisons du bitume avec les Calcaires sont des liaisons ioniques de fortes énergies et ne sont pas impactées par l'eau. Au contraire, les liaisons formées entre le bitume et les surfaces siliceuses sont de trop faibles énergies (liaisons hydrogènes) et sont rompues au profit de liaisons entre l'eau et les fonctions silanols plus favorables.

Cependant, pour le bitume étudié et pour une température inférieure à 58°C, la viscosité du bitume est trop élevée (environ 1 kPa.s) pour activer le phénomène de démouillage.

Etude des essais normalisés sur matériaux foisonnés

La première catégorie d'essais normalisés pour l'étude de la tenue à l'eau permet d'évaluer le retrait du film de bitume recouvrant un mélange de granulats enrobés mais non compactés. Trois essais sont comparés : l'immersion statique selon la norme Pr XP T66-043-2, le « Boiling Test » selon la norme ASTM D3625 et le « Rolling Bottle » selon la norme NF EN 12697-11 – A. Pour évaluer le retrait du bitume le plus objectivement et précisément possible, un protocole de traitement d'images de l'état de surface des échantillons après immersion a été développé et mis en place. Les résultats des différents couples bitume/granat étudiés obtenus par l'essai d'immersion statique sont comparables avec ceux obtenus pour le système modèle : le Quartzite et le Gneiss présente une forte susceptibilité à l'eau alors que le retrait du bitume est moins important pour les granulats calcaires. L'essai du « Rolling Bottle » provoque en plus du démouillage spontané, une usure de la surface des granulats par frottement. La prédiction de cette usure du granulat pourrait être réalisée par l'essai « Micro Deval » dans l'eau. Finalement, l'essai « Boiling Test » a été retenu car il a permis d'évaluer uniquement le démouillage et aussi de mieux discriminer les formules étudiées.

Etude des essais normalisés sur matériaux compactés – Influence de la minéralogie sur la chute des performances

Dans un deuxième temps et pour se rapprocher du produit final mis en œuvre sur route, la tenue à l'eau de mélanges compactés a été évaluée. Les résultats obtenus à partir d'essais mécaniques normalisés et de l'observation de la surface de rupture des échantillons après immersion dans l'eau et sollicitation mécanique ont permis d'identifier des mécanismes différents de dégradation selon la minéralogie des échantillons :

- Pour les granulats Quartzite : l'action de l'eau se développe à l'interface bitume/granat et conduit au désenrobage des granulats,
- Pour les granulats de type Calcaire 1 : l'action de l'eau fragilise la cohésion du granulat et conduit à l'usure des granulats (formation de fines) et/ou à leur broyage sous sollicitations mécaniques.

Etude des essais normalisés sur matériaux compactés – Influence de la nature de l'essai sur la quantification des dégradations

Nous avons constaté que le comportement des mélanges dépend de la nature de la sollicitation mécanique :

- Pour les essais destructifs (contrainte maximale en traction indirecte par exemple), les performances (valeurs dans l'eau et rapport des contraintes maximales à la rupture) du mélange à base de Quartzite sont supérieures à celles du mélange à base de Calcaire.
- Pour les essais non destructifs (module complexe en traction indirecte par exemple), les performances de la formule constituée de Calcaire ou de Quartzite est identique après 60 jours

d'immersion. Au delà, le module complexe de la formule à base de Calcaire 1 tend à se stabiliser alors que celui de la formule Quartzite continue de diminuer.

Ces résultats permettent de conclure que la sollicitation mécanique doit être adaptée en fonction de l'origine et de la nature des dégradations au sein du matériau.

Etude des essais normalisés sur matériaux compactés – Accélération de la dégradation et de sa quantification

Sur la base des résultats obtenus, une étude paramétrique a été réalisée avec pour objectifs d'accélérer la dégradation des performances des mélanges compactés et d'optimiser la détection de la perte de performances. Les effets de trois paramètres (nombre de cycles de gel/dégel, teneur en vide de l'enrobé et température d'écrasement) ont été étudiés.

Les résultats obtenus montrent qu'augmenter le nombre de cycles de gel/dégel ou la teneur en vide des enrobés permet d'accélérer la perte de performances des mélanges et de mieux discriminer les formules entre elles. Concernant la température d'écrasement en traction indirecte, il a été montré que l'accroissement de la température d'essai conduit à une diminution de la contrainte à la rupture. A 25°C, la faible cohésion du bitume favorise une rupture dans le film de liant. Il est alors difficile d'évaluer l'endommagement de l'interface bitume/granat par l'eau. Nos résultats montrent que pour des bitumes de grade 35/50, il est recommandé de réaliser les écrasements à 15°C, particulièrement si les conditions d'immersion sont peu sévères.

Solutions pour le renforcement de la tenue à l'eau

Pour prolonger la durabilité des mélanges et leur résistance à l'eau en particulier, le formulateur peut agir sur la composition de l'enrobé grâce à deux leviers : la teneur en bitume et l'additivation chimique du bitume. Dans la dernière partie de ce travail, nous avons montré que la diminution de la teneur en bitume du mélange (foisonné ou compacté) conduit à une plus forte susceptibilité à l'eau. Enfin pour améliorer la tenue à l'eau des mélanges, plusieurs additifs chimiques ont été utilisés. Leur efficacité a été étudiée d'abord sur des systèmes modèles pour sélectionner les meilleurs candidats en fonction de la minéralogie des granulats à traiter. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité des additifs dépend du couple additif/granat : les amines présentent une bonne efficacité pour les granulats siliceux et les acides gras pour les calcaires. Cela s'explique notamment par l'établissement des fortes liaisons chimiques entre la tête polaire de l'additif et la surface du granulat. Leur efficacité a ensuite été confirmée à l'échelle des matériaux compactés.

Apport de l'étude multi échelle

Finalement, l'étude de la tenue à l'eau a été menée à différentes échelles : de l'interface bitume/granat jusqu'à l'enrobé bitumineux compacté. La confrontation des résultats de démouillage à partir des traceurs (SRe, tau et vitesse de démouillage aux temps courts) issus du système modèle avec d'une part l'évolution de la surface enrobée résiduelle du mélange foisonné immergé et d'autre part le comportement mécanique du mélange compacté, nous a permis de relier les mécanismes d'action de l'eau avec la minéralogie des granulats. De plus, nous avons identifié la limite de certains

essais normalisés actuels grâce à l'étude des paramètres influents (température de l'eau, durée d'immersion) mis en évidence lors de l'étude de systèmes modèles. A travers ces approches multi-échelle, nous avons démontré l'importance d'étudier le couple bitume/granulat (voir additif) et non les matériaux séparément.

Recommandations

La formulation des matériaux routiers est aujourd'hui cadrée par une série d'essais et des seuils de performances à atteindre. Les essais de résistance à l'eau ont été développés pour permettre de prédire les performances des mélanges en présence d'eau à partir des mécanismes de dégradation connus. Certains montrent des limites pour atteindre ces objectifs.

Les travaux menés dans cette thèse ont permis d'avancer dans la connaissance des matériaux routiers en présence d'eau et d'adapter voir optimiser la méthodologie d'étude actuelle en laboratoire. Des recommandations peuvent donc être faites pour proposer des essais plus pertinents à partir d'échantillons préparés dans des conditions adaptées :

- La réalisation des essais de Micro Deval dans l'eau et dans l'air indique si l'usure du granulat (de taille 6/10) s'aggrave durant l'immersion.
- La pratique de l'essai du « Boiling Test » est à recommander pour évaluer le caractère intrinsèque de susceptibilité au démouillage du mélange foisonné dans un temps court.
- Les essais destructifs (AASHTO sévéré avec 7 cycles de gel/dégel et écrasement à 15°C) sur échantillons compactés sont à utiliser si l'écart entre les résultats d'usure des granulats par Micro Deval dans l'eau et dans l'air est important.
- Les essais non destructifs (module en traction indirecte, température d'immersion supérieure à la TBA, durée d'immersion à adapter à la teneur en vide) sur échantillons compactés sont plus adaptés si la surface enrobée résiduelle après le Boiling Test du mélange foisonné est faible.
- Le développement d'une méthode fiable dédiée à la mesure et la modélisation du retrait d'une goutte de bitume sur un granulat poli permet de qualifier l'adhésion chimique du couple bitume/granulat en présence d'eau (température d'immersion supérieure à la TBA).
- L'additivation du bitume permet de renforcer la résistance à l'eau des mélanges bitumineux incorporant des minéralogies sensibles à forte teneur en silice. Le choix de la nature des additifs et de leur dosage peut être réalisé au moyen d'abord de l'essai sur système modèle, puis par le boiling test avant leur validation sur le mélange compacté en prenant en compte les recommandations précédentes.

Perspectives de Recherches

L'essai développé dans le Chapitre III a permis de caractériser finement le retrait d'une goutte de bitume sur une surface polie en fonction du temps d'immersion dans l'eau et d'en définir les conditions d'activation de ce phénomène de démouillage. Il a été montré que la valeur de la surface résiduelle à l'équilibre S_{Re} était liée à la teneur en silice du granulat. La valeur de la constante de temps est liée à la viscosité du liant dans l'eau. Il serait intéressant de poursuivre ces corrélations et de modéliser les valeurs de S_{Re} et τ à partir des caractéristiques physico chimiques des matériaux. En effet, plusieurs minéralogies de granulats ont été testés mais l'origine du bitume et les conditions de raffinage qui affectent sa composition peuvent également varier. Ce modèle permettrait d'affiner la prédiction de la susceptibilité au démouillage d'un couple bitume/granat.

Par la suite, il serait intéressant de complexifier le système. D'abord, la surface modèle initialement polie peut être modifiée en contrôlant la rugosité des substrats au travers du protocole de polissage.

Pour les différents niveaux d'étude (système modèle au matériau compacté), l'influence de différents paramètres a été étudiée. Pour quantifier, classer leur influence, un plan d'expérience a été initié pendant ce travail de thèse. Il serait intéressant de poursuivre cette analyse.

L'influence de différents paramètres d'essais sur la sévérité des dégradations a été montré à travers la comparaison de plusieurs tests normalisés. Trois tests sur matériaux compactés ont été retenus. Ceux-ci sont complémentaires et permettent de bien différencier le comportement du mélange vis-à-vis de l'eau qui est fortement lié à la nature minéralogique des granulats qui le compose. De plus, le conditionnement des échantillons dans l'eau est assez sévère pour activer les mécanismes de dégradation et observer significativement des diminutions de performances mécaniques. Cependant l'adéquation du conditionnement accéléré dans l'eau vis-à-vis de l'évolution réelle du matériau sur site n'a pas été établie. Au lancement du projet, un chantier a été réalisé pour lequel des prélèvements après la mise en œuvre de la chaussée ont été effectués. Pour cette expérimentation sur site réel, deux formules ont été étudiées : une première section contenant un bitume pur et une section avec la même base de bitume mais additivé. Il pourrait être envisagé de prélever à nouveau des carottes sur ces deux sections. Les essais et les procédures expérimentales développées dans ce travail sur ces échantillons compactés pourraient être utilisés pour :

- Evaluer la diminution réelle de performances après un certain nombre d'années, en calculant les rapports des performances mesurées lors de la mise en place du chantier.
- Vérifier que l'additif a permis d'améliorer la durabilité du matériau en comparant les résultats des deux sections.

Enfin, la variabilité des conditions environnementales doit être prise en compte. En effet, au niveau international et même à l'échelle d'un pays, les températures moyennes et la pluviométrie varient fortement. L'exemple français offre différents climats et les sollicitations environnementales varient d'une région à l'autre en termes de cycles de gel/dégel, de pluviométrie et de température moyenne. Il pourrait être envisagé de prendre en considération cette variabilité dans les essais normalisés et dans ceux développés/adaptés dans notre travail. La finalité de cette démarche serait de définir des seuils de performances minimales de résistance à l'eau à atteindre en fonction du climat du site. Pour cela, une carte définissant des zones climatiques sévères ou à risque (en montagne par exemple) et

des zones non sensibles pourrait être tracée et mise en relation avec la minéralogie des granulats disponibles.

RÉFÉRENCE

AASHTO T165-02, Standard Method of Test for Effect of Water on Cohesion of Compacted Bituminous Mixtures, 2018.

AASHTO T182-84, Standard Method of Test for Coating and Stripping of Bitumen-Aggregate Mixtures, Static Immersion Test, 2002.

AASHTO T245-15, Standard Method of Test for Resistance to Plastic Flow of Bituminous Mixtures Using Marshall Apparatus, 2015.

AASHTO T283-07, Resistance of Compacted Bituminous Mixture to Moisture-Induced Damage, 2007.

AASHTO T324, Hamburg Wheel-Track Testing of Compacted Hot Mix Asphalt (HMA), 2010.

AASHTO TP 79-15, Standard Method of Test for Determining the Dynamic Modulus and Flow Number for Hot Mix Asphalt (HMA) Using the Asphalt Mixture Performance Tester (AMPT), 2015.

Abuawad, I., Al-Qadi, I., Trepanier, J.S., Mitigation of moisture damage in asphalt concrete: Testing techniques and additives/modifiers effectiveness, *Construction and Building Materials*, Vol. 84, pp. 437-443, 2015.

Airey, G. D., Choi, Y. K., State of the Art Report on Moisture Sensitivity Test Methods for Bituminous Pavement Materials, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 3, N° 4, pp. 355-372, 2002.

Allen, W., Terrel, L., Field validation of the environmental conditioning system, *Strategic Highway Research Program, Modeling Research Council*, Washington, 1994.

Amelian, S., Abtahu, S. M., Hejazi, S.M., Moisture susceptibility evaluation of asphalt mixes based on image analysis, *Construction and Building materials*, Vol. 63, pp. 294-302, 2014.

Andersland O. B., Goetz W. H., Sonic test for the evaluation of stripping resistance in compacted bituminous mixtures, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 25, p148, 1955.

Apeageyi A. K., Grenfell J. A., Airey G. D., Application of fickian and non-fickian diffusion models to study moisture diffusion in asphalt mastics, *Materials and Structure*, Vol. 48, pp. 1461-1474, 2015.

Ardebrant, H., Pugh, R.J., Surface Acidity/ Basicity of Road Stone Aggregates by Adsorption from Non-Aqueous Solutions, *Colloids and Surfaces*, Vol. 53, pp. 101-116, 1991.

Aschenbrener, T., Mcgennis, R., Terrel, R., Comparison of several moisture susceptibility test to pavements of known field performance, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 64, pp 163-208, 1995.

ASTM D1075, Effect of Water on Compressive Strength of Compacted Bituminous Mixtures, 2011.

ASTM D1664, Coating and stripping of bitumen-aggregate mixtures, 2015.

ASTM D3625, Standard Practice for Effect of Water on Bituminous-Coated Aggregate Using Boiling Water, 2005.

ASTM D7870 / D7870M – 13, Standard Practice for Moisture Conditioning Compacted Asphalt Mixture Specimens by Using Hydrostatic Pore Pressure, 2013.

Autunes, V., Freire, A.C., Quaresma, L., Micaelo, R., Effect of the chemical composition of fillers in the filler-bitumen interaction, *Construction and Building Materials*, Vol. 104, pp. 85-91, 2016.

Aylward, G., Findlay, T., *SI Chemical Data Book*, (4th ed.), Ed. John Wiley & Sons Australia, 1966.

Bacri, L., Debrégeas, G., Brochard-Wyart, F., Experimental study of the spreading of a viscous droplet on a nonviscous liquid, *Langmuir*, Vol. 12, pp. 6708-6711, 1996.

Bagampadde, U., Isacson, U., Kiggundu, B.M., Classical and Contemporary Aspects of Stripping in Bituminous Mixes, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 5, pp. 7-43, 2004.

Bagampadde U., Isacson I., Kiggundu B. M., Impact of bitumen and aggregate composition on stripping in bituminous mixtures, *Materials and Structures*, Vol. 39, pp. 303-315, 2006.

Basu, S., A model for detachment of a partially wetting drop from a solid surface by shear flow, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 190, pp. 253-257, 1997.

Basu, S., Nandakumar, K., Masliyah, J.H., A study on daughter droplets formation in bitumen/glass/water contact line displacement due to instability, *Fuel*, Vol. 79, pp. 837-841, 2000.

Bausano, J., Kvasnak, A., Williams, R.C., A testing suite for characterizing moisture damage, *European Asphalt Pavement Association*, 2008.

Behiry, A., Laboratory evaluation of resistance to moisture damage in asphalt mixtures, *Ain Shams Engineering Journal*, Vol. 4, pp. 351-363, 2013.

Besamusca J., Rooijen van R., Robertus C. and Beuving E., The search for simple test to assess the complex of adhesion and durability of adhesion, *5th Eurasphalt & Eurobitume congress*, 2012.

Bhasin A., Development of methods to quantify bitumen-aggregate adhesion and loss of adhesion due to water, *Thèse de Doctorat*, Texas A&M University, 2006.

Bhasin, A., Masad E., Little D.N., Lytton R., Limits on adhesive bond energy for improved resistance of hot mix asphalt to moisture damage, *Transportation Research Board conference proceeding*, 2006.

Bissada, K., Tan, J., Szymczyk, E., Darnell, M., Mei, M., Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA), *Organic Geochemistry*, Vol. 95, pp. 21-28, 2016.

Bocci, M., Colagrande, S., The adhesiveness of modified road bitumens, *Proceedings of the 5th Eurobitume Congress*, Stockholm, 1993.

Boulangé, L., Sterczynski, F., Study of interfacial interactions between bitumen and various aggregates used in road construction, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 26, 163–173, 2011.

Boulangé, L., Bonin, E., Saubot, M., Physicochemical characterisations of the bitumen-aggregate interface to get a better understanding of stripping phenomena, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 14, N° 2, pp 384-403, 2013.

Boysen, R. B., Schabron, J. F., The automated asphaltene determinator coupled with saturates, aromatics, and resins separation for petroleum residua characterization, *Energy Fuels*, Vol. 27, N° 8, pp. 4654–4661, 2013.

Brochard-Wyart, F., Redon, C., Rondelez, F., Dynamics of dewetting, *Physical Review Letters*, Vol. 66, p 715, 1991.

Caro, S., Masad, E., Bhasin, A., Little, D.N., Moisture susceptibility of asphalt mixtures, Part 1: mechanisms, *International Journal of Pavement Engineering*, Vol. 9, N° 2, pp. 91-98, 2008.

Castaneda, E., Contribution de méthodes non destructives à l'évaluation de l'effet de l'eau sur les enrobés bitumineux, *Collections du LCPC, Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées CR41*, 2007.

Chailleux, E., De la Roche, C., Piau, J-M., Study of the influence of experimental conditions applied to the indirect tensile test versus type of bituminous mixture, *Materials and Structures*, 2010.

Chailleux, E., De la Roche, C., Piau, J-M., Modeling of complex modulus of bituminous mixtures measured in tension/compression to estimate secant modulus in indirect tensile test, *Materials and Structures*, Vol. 44, pp. 641-657, 2011.

Chambard, R., Francken, L., Lesage, J., Stawiarski, A., Such, C., Les liants hydrocarbonés, *Matériaux routiers bitumineux*, Tome 1, Editions Lavoisier, 2004.

Chaudhury M. K., Whitesides G., Correlation between surface free energy and surface constitution, *Science, New series*, Vol. 255, N° 5049, 1992.

Chaudhury M. K., Interfacial interaction between low-energy surfaces, Reports: A review journal, *Mat. Sci & Eng*, Vol. 16, pp. 97-159, 1996.

Chen C.W., Gaudefroy V., Duc M., Descantes Y., Hammoum F., Magnan J.P., A mineralogical approach of the interactions between bitumen, clay and water in hot mix asphalt, *8th International RILEM SIB Symposium*, Ancona, 2015.

Cheng, D., Little, D. N., Lytton, R. L., Holste, J. C., Surface Energy Measurement of Asphalt and Its Application to Predicting Fatigue and Healing in Asphalt Mixtures, *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, N° 1810, National Research Council, Washington, D.C., pp. 44–53, 2002.

Chung J. Y., Chaudhury M. K., Soft and Hard adhesion, *The Journal of Adhesion*, Vol. 81, pp. 1119-1145, 2005.

Committee T, Moisture sensitivity of asphalt pavements, *A national seminar*, San Diego, 2003.

Cordon W., Properties, Evaluation and Control of Engineering Materials, NY: McGraw-Hill, 1979.

Curtis C. W., Ensley K., Epps J., Fundamental properties of asphalt-aggregate interactions including adhesion and absorption, *SHRP-A-341*, 1993.

De Gennes, P.G., Brochard-Wyart, F., Quéré, D., Gouttes, bulles, perles et ondes, *Belin*, 2002.

Dehouck, E., Caractérisation des processus d'altération à la surface de Mars primitive par approche expérimentale et télédétection, Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, 2012.

Delfosse, F., Maze, M., Layerle, E., Impact de la température d'enrobage sur l'adhésion bitume/granulat, *RGRA*, Vol. 902, pp. 46-53, 2012.

Delorme, J.L., Manuel LCP d'aide à la formulation des enrobés à chaud, *Laboratoire Central des ponts et Chaussées*, 2006.

Dong, Z., Liu, Z., Wang, P., Zhou, T., Modeling asphalt mastic modulus considering substrate-mastic interaction and adhesion, *Construction and Building Materials*, Vol. 166, pp. 324-333, 2018.

Drouadaine, I., Layerle, E., Mendez, S., Faucon-Dumont, S., Giacobi, C., Blanchard, J-Y., Blanc, D., Développement d'un essai de tenue à l'eau résiduelle des enrobés, *RGRA*, Vol. 905, pp. 70-73, 2012.

Dubois, V., De la Roche, C., Burban, O., Influence of the compaction process on the air void homogeneity of asphalt mixtures samples, *Construction and Building Materials*, Vol. 24, pp. 885-897, 2010.

Dumont, A. G., Composants minéraux, *Matériaux routiers bitumineux, Tome 1*, Editions Lavoisier, 2004.

Durrieu, F., Influence des produits polaires des bitumes routiers sur leurs propriétés interfaciales, *Bulletin Liaison Labo. P. et Ch.*, Spécial V, 1977.

Duval, Y., Mielczarski, J.A., Evidence of the existence of three types of species at the quartz - aqueous solution interface at pH 0-10: XPS surface group quantification and surface complexation modelling, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, pp. 2937-2945, 2002.

Ensley K., A study of asphalt-aggregate interactions and asphalt molecular interactions by microcalorimetric methods: Postulated Interaction Mechanism, *Journal of Inst. Petroleum*, Vol. 59, N°. 570, 1973.

Fowkes, F., Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles, and heats of immersion, Contact angles, wettability and adhesion, *Advances in chemistry series*, Vol. 43, p. 99, 1964.

Fromm, H. J., The Mechanisms of Asphalt Stripping from Aggregate Surfaces, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 43, pp. 191-223, 1974.

Gharbi, M., Caractérisation du collage des interfaces de chaussées par essais de rupture en mode I , *Thèse de doctorat*, Ecole Centrale de Nantes, 2018.

Girifalco L. A., Good R. J., A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies I. Derivation and Application to Interfacial Tension, *J. Phys. Chem.*, Vol. 61, p. 904, 1957.

Good, R. J., Van Oss, C. J., The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies, *Modern approach to wettability: Theory and application*, New York, NY: Plenum Press, 1991.

Good R. J., Contact angle, wetting and adhesion: a critical review, *Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 6, 1992

Gordon D. Airey, Young K. Choi, Andrew C. Collop, Abigail J.V. Moore, Richard C. Elliott, Combined Laboratory Ageing / Moisture Sensitivity Assessment of High Modulus Base Asphalt Mixtures, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 74, 2005.

Gorkem, C., Sengoz, B., Predicting stripping and moisture induced damage of asphalt concrete prepared with polymer bitumen and hydrated lime, *Construction and Building Materials*, Vol. 23, pp. 2227-2236, 2009.

Grenfell, J., Ahmad, N., Airey, G., Collop, A. Elliott, R., Optimising the moisture durability SATS conditioning parameters for universal asphalt mixture application, *International Journal of Pavement Engineering*, Vol. 13, N°. 5, pp. 433-450, 2012.

Grenfell, J., Assessing Asphalt Mixture Moisture Susceptibility Through Intrinsic Adhesion, Bitumen Stripping and Mechanical Damage, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 15, N°. 1, pp. 131-152, 2014.

Grönniger J., Computergestuetzte Auswertung von Rolling-Bottle-Tests / Computer aided analysis of Rolling-Bottle-Tests., *Strasse Und Autobahn*, Vol 59, N°. 7, pp. 415-9, 2008.

Grönniger, J., Wistuba, M. P., Renken, P., Adhesion in bitumen-aggregate systems, New technique for automated interpretation of rolling bottle tests, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 11, N°. 4, pp. 881-898, 2010.

Hamzah, M. O., Kakar, M. R., Quadri, S. A., Valentin, J., Quantification of moisture sensitivity of warm mix asphalt using image analysis technique, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 68, pp. 200-208, 2014.

Hamlat, S., Hammoum, F., Effet de la nature des granulats sur la résistance au polissage des enrobés de surface pour chaussées, *21^{ème} Congrès Français de Mécanique*, Bordeaux, 2013.

Hefer A. W., Adhesion in Bitumen-Aggregate Systems and Quantification of the effects of water on the adhesive bond, *Thèse de Doctorat*, University of Pretoria, 2004.

Hefer, A., A Synthesis of Theories and Mechanisms of Bitumen-Aggregate Adhesion Including Recent Advances in Quantifying the Effects of Water, 2005.

Hicks R. G., Finn F. N., Validation of the relationship between asphalt properties and asphalt-aggregate mix performance, *SHRP-A-398, Stage 1*, 1994.

Hirsch V., Friemel-Goettlich B., Bestimmung des adhaesiven Potentials von Bitumen und Gesteinsoberflaechen mit Hilfe der Kontaktwinkelmessmethode., *Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen unterreichte Straßenbau*, N°. 59, 2009.

Howson J., Masad E., Bhasin A., Little D., Lytton R., Comprehensive analysis of the surface free energy of asphalt and aggregates and the effects of changes in pH, *Construction and Building Materials*, Vol. 25, pp. 2554-2564, 2011.

Ishai, I., Craus, J., Effect the filler on the aggregate-bitumen adhesion properties in bituminous mixtures, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 46, pp. 228-258, 1977.

Jada, A., Salou, M., Effects of the asphaltene and resin contents of the bitumens on the water-bitumen interface properties, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 33, pp. 185-193, 2002.

Jamieson, L., Moulthrop, J.S., Jones, D.R., SHRP Results on Binder-Aggregate Adhesion and Resistance to Stripping, *Asphalt Yearbook*, pp. 17-21, 1995.

Jeon Y. W. and Curtis C. W., A literature review of the adsorption of asphalt functionalities on aggregate surfaces, *SHRP-A-313*, 1992.

Jeribi, M., Almir-Assad, B., Langevin, D., et Hénaut, I., Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 256, pp. 268–272, 2002.

Jolicoeur, C., Etude du mécanisme d'adhésion entre un liant bitumineux et un granulat, *Thèse de doctorat*, Université de Sherbrooke, 2006.

Jorgensen T., Testing adhesion between bitumen and aggregate with the rolling bottle test and the boiling test, *6th International Conference on bearing capacity of roads and airfields*, Lisbonne, 2002.

Källén H. A., Heyden A. A., Lindh P. B., Measuring bitumen coverage of stones using a turntable and specular reflections, *VISAPP, Proceedings of the International Conference on Computer Vision Theory and Applications*, Vol. 1, p.333-337, 2013.

Kallén, H., Heyden, A., Astrom, K., Lindh, P., Measuring and evaluating coverage of stones using two different digital image analysis methods, *Measurement*, Vol. 84, pp. 56-67, 2016.

Karlsen, D.A., Larter, S.R., Analysis of petroleum fractions by TLC-FID - applications to petroleum reservoir description, *Organic Geochemistry*, Vol. 17, pp. 603–617, 1991.

Kennedy, T.W, Roberts, F.L., Lee, K.W., Texas freeze-thaw pedestal test for evaluating moisture susceptibility for asphalt mixtures, *Research Report 253-3, Texas State Department of Highways and Public Transportation*, 1982.

Kiggundu, B. M., Effects of Submergence in Distilled Water on the Surface Coloration of Asphalt. *Unpublished data, NMERI*, 1986.

Kiggundu, B.M., Stripping in HMA Mixtures: State-of-the-art and Critical Review of the Test Methods, *NCAT Report 88-02*, 1988.

Kokal, S., Tang, T., Schramm, L., Sayegh, S., Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes, *Colloids and Surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 94, pp. 253-265, 1995.

Kringos N., Scarpas A., Bondt de A., Determination of Moisture Susceptibility of Mastic-Stone Bond Strength and Comparison to Thermodynamical Properties, *Annual meeting of Association of Asphalt Paving Technologists*, Philadelphia, 2008.

Labib, M.E., An experimental comparison between the aqueous pH scale and the electron donocity scale, *Colloid and Polymer Science*, Vol. 264, pp. 533-541, 1986.

LaCroix, A., Regimand, A., James, L., Proposed approach for evaluation of cohesive and adhesive properties of asphalt mixtures for determination of moisture sensitivity, *TRB*, 2016.

Lachance-Tremblay, É., Vaillancourt, M., Perraton, D., Di Benedetto, H., Using Complex Modulus (E*) Test to Evaluate Moisture Damage of Hot Mix (HMA) with Glass Aggregates, *62th Annual Conference of the CTAA*, Halifax, Canada, 62, pp. 179-194, 2017.

Lamothe, S., Perraton, D., Di Benedetto, H., Contraction and expansion of partially saturated hot mix asphalt exposed to freezing-thawing cycles, *RMPD Journal*, Vol. 16, N°. 2, pp. 277-299, 2015.

Lamperti R., Lantieri C., Sangiorgi C., Bitelli G., Simone A., Semi-automatic Evaluation of the Degree of Bitumen Coverage on Bitumen-Coated Aggregates, *in Rilem SIB Symposium*, Ancona, 2015.

Lancaster, I.M., Lancaster, I.M., The effect of binder composition and properties on the water sensitivity of asphalt mixtures, *6th Eurasphalt and Eurobitume Congress*, Prague, 2016.

Lee D. L., Guinn J. A., Khandhal P. S., Dunning R. L., Absorption of asphalt into porous aggregates, *SHRP-A/UIR-90-009*, 1990.

Le Guern, M., Chailleux, E., Farcas, F., Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging, *Fuel*, Vol. 89, N°. 11, pp. 3330-3339, 2010.

Lesueur, D., Poirier, J.E., Ramond, G., Propriétés superficielles et interfaciales des liants, Adhésion bitume-granulats, *Ponts Formation Edition*, 2001.

Lesueur, D., The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 145, pp. 42–82, 2009.

Lesueur, D. Hydrated lime: A proven additive for durable asphalt pavements – Critical literature review, *Bruxelles : European Lime Association Ed.*, 2010.

Les émulsions de bitume, USIRF, 2001.

Little, D.N., Chemical and Mechanical Processes of Moisture Damage in Hot-Mix Asphalt Pavements, *Moisture Sensitivity of Asphalt Pavements: A National Seminar*, 2003.

Liu Y., Apeagyei A., Ahmad N., Grenfell J., Airey G., Examination of moisture sensitivity of aggregate-bitumen bonding strength using loose asphalt mixture and physico-chemical surface energy property tests, *International Journal of Pavement Engineering*, Vol. 15, N°. 7, pp.657-670, 2013.

Loeber, L., Muller, G., Morel, J., Sutton, O., Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel*, Vol. 77, pp. 1443-1450, 1998.

Logaraj, S., Chemistry of Asphalt-Aggregate Interaction – Influence of Additives, *Presented at the Moisture Damage Symposium*, Laramie, Wyoming, 2002.

Lottman, R.P., Laboratory test Method for predicting moisture induced damage to asphalt concrete, *Transportation Research Record 843, TRB, Washington D.C.*, pp.88-95, 1982.

Lyne A.L., Birgisson B., Redelius P., Interaction Forces between Mineral Aggregates and Bitumen Calculated Using the Hamaker Constant, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 11, Special issue on asphalt technology EATA 2010, pp. 305-323, 2010.

Lyne A.L., Redelius P., Collin M., Birgisson B., Characterisation of stripping properties of stone material in asphalt, *Materials and Structures*, Vol. 46, N°. 1, pp. 47-61, 2013.

Lyne A.L., Krivosheeva O. and Birgisson B., Adhesion between bitumen and aggregate: implementation of spectroscopic ellipsometry characterisation and estimation of Hamaker's constant, *Materials and Structures*, Vol. 46, N°. 10, pp. 1737-1745, 2013.

Majidzadeh, K., Brovold, F. N., Special Report 98: State of the Art: Effect of Water on Bitumen–Aggregate Mixtures, *HRB, National Research Council, Washington, D.C*, 1968.

Martin, P., Buguin, A., Brochard-Wayart, F., Bursting of a liquid film on a liquid substrate, *Europhysics Letters*, Vol. 28, N°. 6, 1994.

Mathews D. H., D. M. Colwill, R. Yüce, Adhesion tests for bituminous materials, *J. Appl. Chem.*, Vol. 15, 1965.

Mauduit, C., Hammoum, F., Piau, J.M., Mauduit, V., Ludwig, S., Hamon, D., Quantifying expansion effects induced by Freeze–Thaw cycles in partially water saturated bituminous mix: Laboratory Experiments, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 11, pp. 443-457, 2010.

McBain, J.W., Hopkins, D.G., Adhesives and Adhesive Action, Appendix IV, *Second Report of the Adhesive Research Committee*, London: *Dept. of Scientific and Industrial Research*, 1929.

Meeddat, Convention d'engagement volontaire des acteurs de conception, réalisation et maintenance des infrastructures routières, voirie et espace public urbain, MEEDDAT, FNTP, Terrassiers de France, USRIF, Syntec-Ingénierie, Assemblée des Départements de France. Lien internet : http://www.legrenelle-environnement.fr/IMG/pdf/Convention_1_urbanisme_cle721e59.pdf, 2009.

Mingyuan, L., Mingjin, X., Yu, M., Interfacial film properties of asphaltenes and resins, *Fuel*, Vol. 81, pp. 1847-1853, 2002.

Mo L., Damage at the interface of interlayers and mastic of open grade porous asphalt, Thèse de doctorat, University Delft, 2010.

Monredon, S., Interaction Organosilanes/silice de précipitation du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux, *Thèse de doctorat*, Université Paris 6, 2004.

Morgenstern A., Sschulze C. and Marschke L., Verbesserung der Praezision der Pruefung zur Bestimmung des Haftverhaltens zwischen groben Gesteinskoernungen und Bitumen / Improved test

methods for the determination of the affinity between aggregate and bitumen., *Strasse Und Autobahn*, Vol. 61, N°. 12, pp. 879-84, 2010.

Mullins, O. C. et al., Advances in Asphaltene Science and the Yen-Millins Model, *Energy & Fuels*, 2012.

Nassiet, V., Vieillissement et durabilité des assemblages collés, Colloque, 19^{ème} Journées d'étude sur l'adhésion, Sainte Maxime, 2017.

Nazirizad, M., Kavussi, A., Abdi, A., Evaluation of the effects of anti-stripping agents on the performance of asphalt mixtures, *Construction and Building Materials*, Vol. 84, pp. 348-353, 2015.

NF EN 1097-1, Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 1 : détermination de la résistance à l'usure (micro-Deval), 2011.

NF EN 1097-2, Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques de granulats - Partie 2 : méthodes pour la détermination de la résistance à la fragmentation, 2010.

NF EN 1097-6, Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 6 : détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau, 2014.

NF EN 12 607 – 1, Bitumes et liants bitumineux - Détermination de la résistance au durcissement sous l'effet de la chaleur et de l'air - Partie 1 : méthode RTFOT, 2014.

NF EN 12 697 – 11, Mélange bitumineux – Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud – Partie 11 : Détermination de l'affinité granulats-bitume (Méthode A : Bouteille tournante, Méthode B : Immersion statique, Méthode C : Immersion dans l'eau bouillante), 2013.

NF EN 12697 – 12, Mélange bitumineux – Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud – Partie 12 : Détermination de la sensibilité à l'eau de matériaux bitumineux (Méthode A : ITSR et Méthode B : Essai Duriez), 2008.

NF EN 12 697 – 22, Mélange bitumineux – Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud – Partie 22 : Essai d'orniérage, 2007.

NF EN 12697 – 26, Mélanges bitumineux - Méthodes d'essai - Partie 26 : module de rigidité - Mélanges bitumineux - Méthodes d'essai pour enrobés à chaud - Partie 26 : Module de rigidité, 2018.

NF EN 12 697 – 34, Mélange bitumineux – Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud – Partie 34 : Essai Marshall, 2012.

NF EN 12 697 – 45, Mélange bitumineux – Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud – Partie 45 : Essai de module en traction après saturation conditionnée (SATS), 2012.

NF EN 13 108 – 1, Mélanges bitumineux - Spécifications des matériaux - Partie 1 : enrobés bitumineux, 2007.

NF EN 14 26, Bitumes et liants bitumineux - Détermination de la pénétrabilité à l'aiguille, 2018.

NF EN 14 27, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du point de ramollissement - Méthode Bille et Anneau, 2018.

NF EN 14 769, Bitumes et liants bitumineux - Vieillissement long-terme accéléré réalisé dans un récipient de vieillissement sous pression (PAV), 2013.

NF EN 933-1, Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 1 : détermination de la granularité - Analyse granulométrique par tamisage, 2012.

NF T60-115, Produits pétroliers - Détermination de la teneur en asphaltènes (insolubles heptane), 2000.

Owens, D.K., Wendt, R.C., Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13, N° 8, pp. 1741-1747, 1969.

Paliukaitė, M., Vorobjovas, V., Bulevicius, M., Andrejevas, V., Evaluation of different test methods for bitumen adhesion properties, *6th Transport Research Arena*, 2016.

Pan, P., Wu, S., Hu, X., Wang, P., Liu, Q., Effect of freezing-thawing on thermal characteristics and mechanical properties of conductive asphalt concrete, *Construction and Building Materials*, Vol. 140, pp. 239-247, 2017.

Paul, H.R., Compatibility of Aggregate, Asphalt cement and antistripping materials, *LTRC Report No 292*, 1995.

Petersen, J.C., Quantitative method using differential infrared spectrometry for the determination of compound types absorbing in the carbonyl region in asphalts, *Analytical chemistry*, Vol. 47, pp. 112-117, 1975.

Petersen, C.J., Plancher, H., Ensley, E.K., Miyake, G., Venable, R.L., Chemistry of asphalt-Aggregate Interaction: Relationship with Moisture Damage Prediction Test, *Transportation Research Record*, Vol. 843, pp. 95-104, 1982.

Petersen, C.J., Quantitative Functional Group Analysis of Asphalts Using Differential Infrared Spectrometry and Selective Chemical Reactions – Theory and Application, *Transportation Research Record*, Vol. 1096, pp. 1-11, 1986.

Pfeiffer, J.P., Saal, R.N.J., Asphaltic bitumen as colloid systems, *J. Phys. Chem.*, Vol. 43, pp. 139-149, 1939.

Plancher, H., Dorrence, S.M., Petersen, J.C., Identification of chemical types in asphalts strongly adsorbed at the asphalt-aggregate interface and their relative displacement by water, *Association of Asphalt Paving Technologists*, San Antonio, 1977.

Pokrovsky, O.S. et al, Surface speciation models of calcite and dolomite aqueous solution interface and their spectroscopic evaluation. *Langmuir*, Vol. 16, pp. 2677-2688, 2000.

Porot, L., Besamusca, J., Hilde, S., Apeageyi, A., Grenfell, J., Bitumen/aggregate Affinity – *Rilem Round Robin Test on Rolling Bottle Test*, 2015.

Pouteau, B., Durabilité mécanique du collage blanc sur noir dans les chaussées, *Thèse de doctorat*, Université de Nantes, 2004.

Radenberg, M., Nytus, N., Diedel, R., Miebling, M., Boetcher, S., New finding in relation to adhesion, *6th Eurasphalt and Eurobitume Congress*, 2016.

Ramond, G., Lesueur, D., Adhésion Liant Granulats, *Matériaux routiers bitumineux, Tome 1*, Editions Lavoisier, 2004.

Rashidnia, N., Balasubramaniam, R., Interfacial Tension Measurement of Immiscible Liquids Using a Capillary Tube, *Lewis Research Center, NAS3-25266*, 1992.

Renken, P., Wistuba, M., Grönniger, J., Schindler, K., Adhasion von Bitumen am Gestein: Verfahren der quantitativen Bestimmung auf Grundlage der Europaeischen Normung., *Forschung Strassenbau und Strassenverkehrstechnik*, N . 1043, 2010.

Redon, C., Brzoska, J. B., Brochard-Wyart, F., Dewetting and slippage of microscopic polymer films, *Macromolecules*, Vol. 27, pp. 468-471, 1994.

Rice, J.M., Relationship of Aggregate Characteristics to the Effect of Water on Bituminous Paving Mixtures, *Symposium on Effect of Water on Bituminous Paving Mixtures*, ASTM STP N . 240, pp. 17-34, 1958.

Rieder W. and Weber H., Adhesion of Bituminous Binders to Stone, *Asph.u. Teer*, pp. 37-41, 1933.

Rodríguez-Valverde, M.A., Ramón-Torregrosa, P., P ez-Due nas, A., Cabrerizo-V lchez, M.A., Hidalgo-Álvarez, R., Imaging techniques applied to characterize bitumen and bituminous emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 136, pp. 93-108, 2008.

Rowe, G.M., Ranka, A., Ranka, M., Zuberer, D, Thayer, J.A., LaCroix, A., Bacchi, C., Extended testing conditions for the evaluation of water sensitivity of HMA mixes, *52nd Petersen Asphalt Research Conference*, Western Research Institute, Laramie, Wyoming, 2015.

Rychen, P., Détermination de la présence et de l'efficacité de dope dans les b tons bitumineux, *Thèse de doctorat*, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010.

Salou, M., Siffert, B., Jada, A., Relationship between the chemical properties and their colloidal properties in water, *Fuel*, Vol. 77, pp. 339-341, 1998.

Schabron, J. F., Rovani Jr, J. F., Sanderson, M. M., Asphaltene Determinator Method for Automated On-Column Precipitation and Redissolution of Pericondensed Aromatic Asphaltene Components, *Energy Fuels*, Vol. 24, N . 11, pp. 5984–5996, 2010.

Schmidt, R.J., Graf, P.E., The effect of water on the resilient modulus of asphalt-treated mixes, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 41, pp 118-162, 1972.

Schram S., Ranking of HMA Moisture Sensitivity Tests in Iowa, *SP&R Project # RB10-012, Final Report*, Iowa Department of Transportation, 2012.

Schultz, J., Nardin, M., Theories and Mechanisms of Adhesion, In Pizzi, A., and Mittal, K.L. (Eds.), *Handbook of Adhesive Technology*, New York: Marcell Dekker, Inc., pp. 19-33, 1994.

Scott, J.A., Etude des mécanismes d'adhésion et de déenrobage des bitumes routiers, *Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées*, 1977.

Shah B. D., Evaluation of Moisture damage within asphalt concrete mixes, Thèse de doctorat, Texas A&M University, 2003.

Shell, The Shell bitumen industrial handbook, volume Fifth Edition. *Shell bitumen*, 1995.

Solaimanian, M., Test Methods to Predict Moisture Sensitivity of Hot-Mix Asphalt Pavements, *Moisture Sensitivity of Asphalt Pavement, A National Seminar*, San Diego, California, 2003.

Some, S.C., Gaudefroy, V., Delaunay, D., A new laboratory method to evaluate the influence of aggregate temperature on the binder-aggregate bonding: first results, *Materials and structures*, Vol. 47, pp. 963-976, 2014.

Tarrer, A. R., Wagh, V., The Effect of the Physical and Chemical Characteristics of the Aggregate on Bonding, *Strategic Highway Research Program, National Research Council*, Washington, D.C, 1991.

Terrel, R. L., Al-Swailmi, S., Water Sensitivity of Asphalt–Aggregate Mixes: Test Selection. SHRP Report A-403. *Strategic Highway Research Program, National Research Council*, Washington, D.C, 1994.

Thelen, E., Surface Energy and Adhesion Properties in Asphalt-Aggregate Systems, *Highway Research Board Bulletin 192, Highway Research Board*, pp. 63, 1958.

Tourenq, C., La dureté Vickers des minéraux et des roches, quelques applications, *Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées*, N°. 19, 1966.

Tunicliff, D.G., Root, R.E., Use of antistripping additives in asphaltic concrete mixtures, *NCHRP 274, Transportation Research Board, TRB*, Washington D.C., 1982.

Ulmgren N., The influence of the mastic on the durability of asphalt pavements as studied by the shaking abrasion test, *3rd Eurasphalt & Eurobitume congress*, Vol. 2, pp. 1464-1475, 2004.

Van Oss C., Chaudhury M., Good R., Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems, *Chemical reviews*, Vol. 88, N°. 6, pp. 927-941, 1988.

Varveri, A., Avgerinopoulos, S., Scarpas, A, Collop, A., Erkens, S., On the combined effect of moisture diffusion and cyclic pore pressure generation in asphalt concrete, *93rd Annual Meeting Transportation Research Board*, Washington, 2014.

Vu, V.T., Etude expérimentale et numérique du comportement au gel/dégel des enrobés partiellement saturés. Application à l'interprétation du mécanisme de formation du nid de poule, *Thèse de doctorat*, Ecole Centrale Nantes, 2017.

Vuorinen, M., Hartikainen, O-P., A new ultrasonic method for measuring stripping resistance of bitumen on aggregate, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 2, pp. 297-309, 2001.

Whiteoak, C.D., *Shell Bitumen Handbook*, Surrey, UK, 1990.

Wistuba, M. P., Grothe, H., Grönniger, J., F. Handle, Adhesion of bitumen: screening and evaluating laboratory testing techniques, *5th Eurasphalt & Eurobitume Congress*, Istanbul, 2012.

XP T66-043, Liants hydrocarbonés - Essai d'adhésivité passive des liants anhydres en présence d'eau, 2006 (annulé en 2013) – Projet de norme Pr XP T66-043-2 en cours.

Yen, T.F., Cholingarian, G.V., Structural parameters form asphaltenes and their geochemical significance, *Asphaltenes and Asphalt 1, E. Science*, Editor, Amsterdam, pp. 159-178, 1994.

Young, T., An essay on the cohesion of fluids, *Philos Trans R Soc London*, Vol. 95, pp. 65–87, 1805.

Young, W.J., Curtis, C.W., A literature review of the adsorption of asphalt functionalities on aggregate surfaces, *Strategic Highway Research Program, SHRP A-003B*, 1990.

Zisman, N.A., Relations of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, Contact angles, wettability and adhesion, *Advances in chemistry series*, Vol. 43, p.1, 1964.

Ziyani, L., Gaudefroy, V., Ferber, V., Hammoum, F., Assessing wettability and adhesion of bitumen emulsions on mineral substrates to improve pavement durability, *2nd International Conference on structural Adhesive Bonding*, Porto, Portugal, 2013.

Titre : Contribution à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés : Approche expérimentale multi échelle en laboratoire, d'un système modèle aux mélanges compactés

Mots clés : adhésion, tenue à l'eau, enrobé bitumineux, démouillage, durabilité, additivation

Résumé : Les performances des matériaux routiers se dégradent dans le temps sous l'effet des sollicitations mécaniques et environnementales. Parmi les facteurs influents, l'eau apparaît comme l'un des éléments principaux impliqués dans les mécanismes de dégradation en provoquant une décohésion progressive du matériau. Les essais normalisés disponibles en France et à l'International permettant d'évaluer en laboratoire le comportement du mélange en présence d'eau peinent à prédire son comportement sur site. Il apparaît donc nécessaire de comprendre plus fondamentalement l'évolution du matériau en présence d'eau pour prédire et prévenir de l'action de l'eau.

A l'inverse du mouillage, le démouillage est défini comme le retrait du film de bitume à la surface du granulat. Il pourrait être à l'origine de la dégradation des matériaux routiers en présence d'eau.

Une méthodologie expérimentale a été développée pour caractériser le phénomène de démouillage à partir d'un système modèle bitume/granulat.

De plus, des essais normalisés ont été réalisés sur des mélanges foisonnés et compactés. Les protocoles expérimentaux des essais se différencient par le mode de conditionnement et le type de sollicitation mécanique. Les avantages et les limites des différents essais sont exposés. Les différents modes de dégradation identifiés ont été interprétés à la lumière des connaissances acquises lors de l'étude du démouillage de systèmes modèles.

Ce travail a également permis de définir le pouvoir discriminant des essais et de sélectionner les plus pertinents pour évaluer l'impact de différents paramètres de formulation sur la durabilité des enrobés bitumineux en présence d'eau et notamment l'additivation chimique du bitume.

Title : Contribution to the study of asphalt pavement material water damage : multi scale experimental approach in lab, from model system to compacted mix

Keywords : adhesion, water damage, asphalt pavement, stripping, durability, additivation

Abstract: Performance of asphalts pavement are lowered under mechanical and environmental loadings. Among influent factors, water appears to be one of the major element leading to deterioration of the material cohesion. Numerous test in the world are available to evaluate moisture damage in laboratory. However, most of them show poor correlation with field performances. A fundamental understanding is still needed to predict and prevent its effects.

Contrary to wetting, stripping is defined as the shrinkage of the bitumen on aggregate surface. It could be one of the road pavement materials moisture damage mechanisms in presence of water. An experimental method was used to characterize the stripping kinetic using a model bitumen/aggregate interface.

Additionally, standardized laboratory tests were carried out on loose and compacted mixes. Experimental procedures vary from one to another regarding conditioning process and mechanical loading types. Advantages and limits of these test methods are exposed. Different moisture damage mechanism have been identified using the acquired knowledge from the stripping evaluation on model system.

This work also allow to evaluate the discriminating power of test methods. It allows to select the most relevant one able to evaluate several parameter influences on material durability in presence of water, in particular the chemical additivation of bitumen.

THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE CENTRALE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : *Génie Civil*

Par

Justine CANTOT née VINET

Contribution à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés : Approche expérimentale multi échelle en laboratoire, d'un système modèle aux mélanges compactés

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 8 mars 2019

Unité de recherche : Département des matériaux et des structures, Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux

Composition du Jury :

Président :	Ahmed Loukili	Professeur, ECN
Rapporteur :	Valérie Nassiet Daniel Perraton	Professeur, ENIT, Tarbes Professeur, ETSMTL, Montréal
Examineur :	Didier Lesueur	Docteur, LHOIST
Dir. de thèse :	Vincent Gaudefroy	Chargé de Recherche, IFSTTAR
Co-dir. de thèse	Emmanuel Chailleux	Directeur de Recherche, IFSTTAR
Invité	Frédéric Delfosse	Directeur du Centre de Recherche de Mérignac

Intitulé de la thèse :

Contribution à l'étude de la tenue à l'eau des enrobés

Approche expérimentale multi échelle en laboratoire, d'un système modèle aux mélanges compactés

Justine CANTOT (née VINET)

En partenariat avec :



Document protégé par les droits d'auteur

ANNEXES

TABLE DES MATIERES

ANNEXES.....	i
TABLE DES MATIERES	iii
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
Annexe I-1 : Caractéristiques des couches d'assises	1
Annexe I-2 : Techniques d'enrobage.....	5
Annexe I-3 : Méthode de formulation française.....	6
Annexe II-1 : Lexique lié à l'étude des lames minces	7
Annexe II-2 : Calcul de l'énergie de surface des granulats et des bitumes et de la tension interfaciale bitume/eau.....	9
Annexe II-3 : Analyse de la surface par l'appareil Alicona.....	15
Annexe II-4 : Aspect des granulats avec et après les tests d'usure.....	19
Annexe II-5 : Analyse et reconstitution granulométrique	21
Annexe III-1 : Analyse dimensionnelle	22
Annexe III-2 : Méthode des moindres carrés	23
Annexe III-3 : Analyse ANOVA	24
Annexe III-4 : Calcul théorique réalisé par Jean Michel Piau	26
Annexe III-5 : Etude du démouillage d'une goutte de bitume sur des minéraux purs	30
Annexe IV-1 : Analyse colorimétrique des granulats seuls pour déterminer la valeur du filtre pour le traitement d'images	33
Annexe IV-2 : Evaluation de la répétabilité du traitement d'images	35
Annexe IV-3 : Evolution de la surface résiduelle avec le temps de roulement.....	37
Annexe IV-4 : Comparaison des mesures de teneur en vide	39
Annexe IV-5 : Evolution des performances des matériaux secs en fonction de la teneur en vide ...	41
Annexe IV-6 : Evolution des profils de rupture avec le nombre de cycles de gel/dégel.....	43
Annexe IV-7 : Evolution des performances en fonction de la teneur en vide pour les essais ITSr et MIST TSR.....	44
Annexe IV-7 : Evolution du module IT en fonction de la teneur en vide	46
Annexe V-1 : Recherche de la quantité minimum de bitume pour l'enrobage total du granulat	48
Annexe V-2 : Calcul de l'épaisseur du film de bitume à la surface des granulats	50
Annexe V-3 : Impact de la teneur en bitume	53
Annexe V-4 : Impact de l'additivation du bitume sur le démouillage d'une goutte de bitume.....	56

Annexe V-5 : Impact de la température du granulat sur le Boiling Test	57
Annexe V-6 : Impact du grade de bitume sur la tenue à l'eau d'échantillons compactés.....	60
Annexe V-7 : Impact des fines sur la tenue à l'eau des enrobés.....	65

LISTE DES FIGURES

Figure A-1 : Angle de contact des liquides de référence sur les granulats polis.....	9
Figure A-2 : Exemple d'échantillon de bitume pour les mesures de tension de surface.....	10
Figure A-3 : Schéma du profil d'une goutte pendante vers le haut.....	12
Figure A-4 : Courbes expérimentales représentant l'évolution de la surface résiduelle de la goutte en fonction du temps d'immersion.....	23
Figure A-5 : Cas courant.....	29
Figure A-6 : Cas particulier du film réduit à 0 au centre du ménisque.....	29
Figure A-7 : Conditions expérimentales utilisées pour l'étude du démoillage d'une goutte de bitume sur minéraux purs polis.....	30
Figure A-8 : Evolution de la surface relative de la goutte en fonction du temps d'immersion à 65°C.	32
Figure A-9 : Evolution de la surface résiduelle enrobée en fonction du nombre de granulats sélectionnés.....	35
Figure A-10 : Surface enrobée résiduelle pour les dix échantillons.....	36
Figure A-11 : Evolution de la surface enrobée résiduelle en fonction du temps de roulement pour les différents couples bitume/granat.....	38
Figure A-12 : Evolution de la teneur en vide au sein de l'échantillon (mesurée au banc gamma).....	39
Figure A-13 : Comparaison de la teneur en vide suivant deux méthodes de mesure.....	40
Figure A-14 : Evolution de la contrainte en rupture et du module complexe en fonction de la teneur en vide.....	42
Figure A-15 : Surface de rupture des échantillons en fonction du nombre de cycles de gel/dégel.....	43
Figure A-16 : Résultats des contraintes à la rupture en fonction de la teneur en vide pour l'ITSR.....	44
Figure A-17 : Résultats des contraintes à la rupture en fonction de la teneur en vide pour le MIST TSR.....	45
Figure A-18 : Module IT (à gauche) et module résiduel P IT (à droite) en fonction du temps d'immersion à 60°C pour les formules Quartzite et pour différentes teneurs en vide.....	46
Figure A-19 : Module IT (à gauche) et module résiduel P IT (à droite) en fonction du temps d'immersion à 60°C pour les formules Calcaire 1 et pour différentes teneurs en vide.....	47
Figure A-20 : Evolution de la surface résiduelle enrobée avec la quantité de bitume ajoutée.....	48
Figure A-21 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après l'essai IS.....	53
Figure A-22 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après l'essai RB après 6 heures de roulement.....	54
Figure A-23 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après l'essai RB après 24 heures de roulement.....	54
Figure A-24 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après l'essai RB après 48 heures de roulement.....	55
Figure A-25 : Valeur de SRe pour des couples Calcaire 1/bitume pur ou additivé après une immersion à 65°C.....	56
Figure A-26 : Impact de la température du granulat sur la tenue à l'eau après l'essai BT.....	57
Figure A-27 : Evolution des contraintes en rupture issues de l'AASHTO T283-07 sévéré en fonction du grade de bitume – Ecrasement à 15°C.....	60

Figure A-28 : Etat de surface de rupture des échantillons conditionnés dans l'eau pour la formule Quartzite/bitume 70/100.	61
Figure A-29 : Evolution des performances après l'essai AASHTO T283-07 sévéré en fonction du grade de bitume.	61
Figure A-30 : Evolution des contraintes en rupture issues de ITSr en fonction du grade de bitume – Ecrasement à 15°C.....	62
Figure A-31 : Evolution des performances après l'essai ITSr en fonction du grade de bitume.....	62
Figure A-32 : Evolution du module complexe en traction indirecte CIT dans le temps d'immersion pour les quatre formules.....	63
Figure A-33 : Evolution du module complexe résiduel dans le temps d'immersion pour les quatre formules.	64
Figure A-34 : Evolution des contraintes à la rupture pour les différentes formules étudiées.....	67
Figure A-35 : Evolution des performances selon l'essai AASHTO T283-07 sévéré pour les différentes formules étudiées.....	67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau A-1 : Caractéristiques des Graves-Bitumes (GB) et des Enrobés à Module Elevé (EME).	1
Tableau A-2 : Caractéristiques des BBSG, BBME et BBS.....	2
Tableau A-3 : Caractéristiques des BBM et BBDr.	3
Tableau A-4 : Caractéristiques des BBTM.	4
Tableau A-5 : Description des différentes étapes de la formulation française.....	6
Tableau A-6 : Tensions de surface des bitumes mesurées à 25°C pas la méthode de la goutte posée.	11
Tableau A-7 : Tensions interfaciales entre l'eau distillée et les solutions de bitume solubilisé dans le cyclohexane à 25°C.....	13
Tableau A-8 : Aspect des échantillons avant et après les essais d'usure.....	19
Tableau A-9 : Résultats de masse volumique et d'analyse granulométrique.....	21
Tableau A-10 : Unités des grandeurs et notations utilisées pour l'analyse.....	22
Tableau A-11 : Ensemble des données nécessaires à l'analyse des moindres carrés.....	23
Tableau A-12 : Résultats issus du traitement d'images.....	24
Tableau A-13 : Rapport d'analyse statistique.....	24
Tableau A-14 : Groupes issus de l'analyse ANOVA.....	25
Tableau A-15 : Photographies des différents échantillons avant l'immersion et à la fin de l'essai.....	30
Tableau A-16 : Résultats du démouillage pour les minéraux purs.....	32
Tableau A-17 : Traitement des images des granulats seuls.....	33
Tableau A-18 : Traitement d'images des cinq utilisateurs.....	36
Tableau A-19 : Description des formules.....	41
Tableau A-20 : Granulométrie des fractions 6/10.....	51
Tableau A-21 : Epaisseur du film de bitume à la surface des granulats 6/10.....	51
Tableau A-22 : Granulométrie des mélanges.....	52
Tableau A-23 : Epaisseur du film de bitume à la surface des granulats.....	52
Tableau A-24 : Résultats des analyses ANOVA pour les différentes températures de granulats.....	58
Tableau A-25 : Ecart entre les résultats des extrema pour les différentes températures de granulat, pour 3 ppc de bitume introduits initialement.....	59
Tableau A-26 : Description des formules pour l'étude de l'influence du grade de bitume sur l'évolution du module à 60°C.....	63
Tableau A-27 : Influence de l'état de propreté des granulats sur le résultat du Boiling Test.....	65
Tableau A-28 : Présentation des formules utilisées pour étudier l'influence des fines sur la tenue à l'eau.....	66

Annexe I-1 : Caractéristiques des couches d'assises

Le procédé de fabrication à chaud est généralement utilisé pour fabriquer les couches d'assises et les couches de surface.

Les enrobés à chaud pour couches d'assises

Les couches d'assises englobent la couche de fondation et de la couche de base et doivent permettre de mettre parfaitement à niveau la surface avant d'appliquer la couche de surface et générer de la portance pour supporter la mise en œuvre des couches de surface. Elles servent également de couches de roulement provisoires lors de la construction et l'entretien de la chaussée. Une fois la chaussée construite, elles apportent une protection thermique et répartissent les charges uniformément sur l'ensemble de la plateforme. Les formules installées sur ces couches sont des Graves-Bitumes (GB) ou des Enrobés à Modules Elevés (EME). Leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau A-1.

Tableau A-1 : Caractéristiques des Graves-Bitumes (GB) et des Enrobés à Module Elevé (EME).

	GB			EME		
Epaisseur d'utilisation						
O/D	0/14	0/20		0/10	0/14	0/20
Epaisseur minimum (cm)	6	8		5	6	8
Epaisseur moyenne (cm)	8 à 14	10 à 16		6 à 8	7 à 13	9 à 15
Valeur de D admise en fonction du type de mélange						
Classe	2 – 3 – 4			1 – 2		
Nombre de type	2			3		
	0/14 ou 0/20			0/10 ou 0/14 ou 0/0		
Valeur minimum du module de richesse						
Classe	2	3	4	1	2	
K mini	2,5	2,8	2,9	2,5	3,4	
% d'agrégats d'enrobés admis	< 40			< 40		
	GB, EME			EME		
	0/14 ou 0/20			0/10		
	Mini	Visé	Maxi	Mini	Visé	Maxi
Composition courbe granulométrique de départ						
6.3 mm	45	53	70	45	55	65
4 mm	40	47	60		52	
2 mm	25	33	38	28	33	38
0.063 mm	5.4	6.7	7.7	6.3	6.7	7.2

Les enrobés à chaud pour couches de surface

Les couches de surface regroupent les couches de liaison et les couches de roulement. Comme leur nom l'indique, les couches de liaison assurent la transition entre les couches d'assises et la couche de roulement. Leur rôle principal est de renforcer la résistance mécanique et thermique tout en imperméabilisant les couches d'assises. La couche de roulement est la couche la plus externe de la chaussée, et est donc directement exposée aux agressions du trafic et du climat comme les précipitations et les rayons UV. Elle a plusieurs rôles : apporter une adhérence suffisante avec les pneumatiques des véhicules, drainer le surplus d'eau en surface, avoir un fini uniforme pour limiter le bruit de roulement. Les granulats utilisés pour cette couche sont généralement sélectionnés pour résister à l'usure.

Les formules d'enrobés utilisés en couche de surface sont classées selon leur épaisseur moyenne :

- Les enrobés épais qui ont une épaisseur moyenne de mise en œuvre comprise entre 5 et 10 cm : Bétons Bitumineux Semi-Grenus (BBSG), Bétons Bitumineux à Module Elevé (BBME), Bétons Bitumineux Souples (BBS) (Tableau A-2).
- Les enrobés minces qui ont une épaisseur inférieure à 5 cm : Bétons Bitumineux Minces (BBM), Bétons Bitumineux Drainants (BBDr) (Tableau A-3).
- Les enrobés très minces et ultra minces (BBTM ou BBUM) sont les plus récents. Au-delà des propriétés d'adhérence de de drainabilité, il peut également avoir des propriétés acoustiques et photométriques (Tableau A-4).

Tableau A-2 : Caractéristiques des BBSG, BBME et BBS.

	BBSG		BBME			
	0/10	0/14	0/10	0/14		
Epaisseur d'utilisation						
O/D	0/10	0/14	0/10	0/14		
Epaisseur minimum (cm)	4	5	4	5		
Epaisseur moyenne (cm)	4 à 7	6 à 9	5 à 7	6 à 9		
Définition valeur de D admise en fonction du type de mélange						
Classe	1 – 2 – 3		1 – 2 – 3			
Nombre de type	2		2			
	0/10 ou 0/14		0/10 ou 0/14			
Valeur minimum du module de richesse						
Classe	0/10	0/14	0/10	0/14		
K mini	3,4	3,2	3,5	3,3		
% d'agrégats d'enrobés admis	Roulement < 10	Liaison < 20	Roulement < 10	Liaison < 20		
	BBSG, BBME, BBS					
	0/10			0/14		
	Mini	Visé	Maxi	Mini	Visé	Maxi
Composition courbe granulométrique de départ						
10 mm		97			78	
6.3 mm	45	57	68	47	52	58
4 mm		52			47	
2 mm	27	34	39	25	31	35
0.063 mm	6.3	6.7	7.2	6.3	6.7	7.2

Tableau A-3 : Caractéristiques des BBM et BBDr.

		BBM			BBDr			
Epaisseur d'utilisation								
0/D		0/10	0/14		0/6.3	0/10		
Epaisseur minimum (cm)		2.5	3		2	3		
Epaisseur moyenne (cm)		3 à 4	3.5 à 5		5 à 7	6 à 9		
Valeur de D admise en fonction du type de mélange								
Classe		1 – 2 – 3			1 – 2			
Nombre de type		5			2			
		A D2/6 – 0/10 ou 0/14			0/6 ou 0/10			
		B D4/6 – 0/10 ou 0/14						
		C cont – 0/10						
Valeur minimum du module de richesse					Classe 1		Classe 2	
Classe		0/10	0/14		0/6	0/10	0/6	0/10
K mini		3,3	3,2		3,4	3,3	3,2	3,1
% d'agrégats d'enrobés admis					0			
		BBM			BBDr			
		(2)			Classe 1		Classe 2	
		0/10 D	0/14 D	0/14 D	0/10	0/6	0/10	0/6
Composition courbe granulométrique de départ								
14 mm			97	97				
10 mm		97	35	35				
6.3 mm		35			13		8	
4 mm				35		10 à		
2 mm		31	35		13	13	8	5
0.063 mm		7	7.2	7.2	3.5	3.5	3.5	3.5

Tableau A-4 : Caractéristiques des BBTM.

		BBTM	
Epaisseur d'utilisation			
O/D			
Epaisseur minimum (cm)		1.5	
Epaisseur moyenne (cm)		2 à 3	
Valeur de D admise en fonction du type de mélange			
Classe		1 – 2	
Nombre de type		2	
		A 0/6 ou 0/10	
Valeur minimum du module de richesse			
Classe		0/6	0/10
K mini		3,5	3,4
% d'agrégats d'enrobés admis		0	

BBTM								
	Classe 1		Classe 2		Classe 1		Classe 2	
	0/10 D	0/6 D	0/10 D	0/6 D	0/10 C	0/6 C	0/10 C	0/6 C
Composition courbe granulométrique de départ	2/6	2/4	2/6	2/4				
14 mm								
10 mm								
6.3 mm	30		25		30		30	
4 mm		30				34		34
2 mm	30	31	23	25	25	30	23	25
0.063 mm	7	7	5.5	7	7	7	7	7

Annexe I-2 : Techniques d'enrobage

L'enrobage à chaud

La technologie d'enrobage à chaud (ou anhydre) est la méthode la plus utilisée en technique routière. Le bitume et les granulats sont chauffés à très haute température afin d'avoir un enrobage total de la matière minérale. En fonction du grade du bitume, la température d'enrobage varie de 140 à 180°C. Ces formules sont utilisées en couche d'assises ou pour les couches de surface. Cependant, dans un souci d'économie de matière première fossile, d'économie d'énergie et pour limiter également les émissions de fumées, les industriels se tournent vers de nouveaux procédés d'enrobage moins énergivores et générateur de gaz à effet de serre.

Les enrobés tièdes

Le but de la technologie d'enrobage tiède est de limiter les dépenses énergétiques et les rejets à l'air lors de la fabrication et la mise en œuvre sur chantier tout en diminuant d'au moins 30°C la température de chauffage des matériaux.

Pour atteindre cet objectif et maintenir la maniabilité et les performances des enrobés de référence à chaud, un additif rhéofluidifiant est ajouté au bitume pour diminuer sa viscosité et atteindre les 0,2 Pa.s à une température plus basse. D'autres techniques sont utilisées comme la mousse de bitume ou le séquençage d'enrobage pour maintenir la viscosité du bitume à un seuil favorable à l'enrobage des granulats.

Les enrobés à l'émulsion de bitume

Une émulsion de bitume est une dispersion thermodynamiquement stable de microgouttelettes de bitume dans une phase aqueuse contenant un émulsifiant et un acide qui permet de protoner ce dernier. L'émulsion de bitume présente une viscosité équivalente au bitume chaud ce qui permet d'enrober les granulats à température ambiante. Bien qu'un développement de cette méthode soit intéressant d'un point de vue énergétique, les inconvénients liés à la technique à l'émulsion demeurent : les propriétés mécaniques des matériaux sont inférieures à celles des enrobés à chaud, il est difficile de formuler des émulsions qui s'adaptent à différentes minéralogies et il n'existe pas de méthode de dimensionnement rationnelle.

Annexe I-3 : Méthode de formulation française

La mise en place d'une chaussée nécessite une étude préalable en laboratoire de formulation du mélange afin de s'assurer de la qualité et de la durabilité du matériau. Ainsi on définit quatre niveaux d'étude :

- Niveau 1 : Maniabilité du mélange et tenue à l'eau
- Niveau 2 : Orniérage
- Niveau 3 : Module de rigidité
- Niveau 4 : Résistance à la fatigue

Les essais et les normes associés à chaque niveau sont décrits dans le Tableau A-5 ci-dessous.

Tableau A-5 : Description des différentes étapes de la formulation française.

Niveau	Essai	Norme	Description de l'essai	Mesure
1	Maniabilité et prévision du compactage	NF EN 12 697-31 : Essai à la Presse à Cisaillement Giratoire	Compacter l'enrobé à la température de mise en œuvre dans un moule cylindrique incliné d'un angle donné, qui crée un effet de pétrissage simulant le compacteur à pneu	Suivi de la hauteur de l'éprouvette et de son pourcentage de vide en fonction du nombre de girations
	Tenue à l'eau	NF EN 12 697-12 : Essai Duriez	Fabrication de deux lots d'éprouvettes semblables, l'un conservé à l'air, l'autre immergé dans l'eau 7 jours à 18°C	Mesure de la résistance en compression à l'air et à l'eau puis rapport des résistances qui doit être supérieur à 70%
2	Orniérage	NF EN 12 697-22 : Essai à l'orniéreur	Un pneumatique lisse chargé à 5 kN sur une plaque d'enrobé à une fréquence de 1Hz et à 60°C	La profondeur d'ornière est mesurée en fonction du nombre de cycles à 60°C
3	Module de rigidité	NF EN 12 697-26 : Essai de module complexe	Des éprouvettes de forme trapézoïdale sont sollicitées en flexion sinusoïdale	Mesure du module à 15°C et 10 Hz
4	Comportement en fatigue	NF P 98-261.1 : Essai de fatigue	Des éprouvettes de forme trapézoïdale sont sollicitées en flexion par déplacement imposé d'amplitude constante à 10°C et 25 Hz	L'apparition de microfissures dans l'éprouvette fait chuter la raideur de l'éprouvette. Calcul du niveau de déformation admissible à 1 million de cycle

Annexe II-1 : Lexique lié à l'étude des lames minces

Lexique géologique

LPNA: Observation au microscope en Lumière Polarisée Non Analysée (« dite naturelle »)

LPA : Observation au microscope en Lumière Polarisée Analysée

Leucocrate: dominance des minéraux blancs par rapport aux minéraux colorés dans la roche

Mésocrate: minéraux blancs en proportion quasi égale aux minéraux colorés dans la roche

Mélanocrate: dominance des minéraux colorés par rapport aux minéraux blancs dans la roche

Phénocristaux: cristaux visibles à l'œil nu

Microlites: cristaux de petite taille « en baguette », visibles au microscope

Verre: partie non cristallisée de la roche

Texture grenue: roches entièrement cristallisées où les minéraux sont visibles à l'œil nu

Texture microgrenue: roches entièrement cristallisées mais dont les minéraux ne sont visibles qu'au microscope

Texture microlitique: roches montrant de nombreux cristaux de petite taille (microlites) associés à un verre non cristallisé

Texture porphyrique: roches présentant des cristaux de grande taille, ou phénocristaux dispersés dans la masse

Calcaire bioclastique: calcaire contenant des fossiles

Calcaire dolomitique : calcaire contenant une forte proportion de dolomite

Arénite (pellocalcarénite, biocalcarénite): élément ayant une largeur comprise entre 1/16 mm et 2 mm

Pelloïde (pellocalcarénite) : structure ovoïde (déjection animale, pelote alguaire, oïdes micritisés)

Ciment spathique: phase de liaison cristalline reliant les grains entre eux

Grainstone : roche carbonatée dans laquelle les grains ont un diamètre supérieur à 0,25 mm, sont jointifs, sans matrice mais avec un ciment intergranulaire peu abondant, sous forme de sparite ou ciment spathique

Porosité intergranulaire : vide entre les grains

Perforations : bioturbations tronquant un substrat induré (porosité tellement infime qu'elle peut être considérée comme nulle)

Vacuole : espace vide = porosité

Présentation des minéraux

- **Quartz** SiO_2
- **Feldspaths** : groupe des silicates (sous-groupe des tectosilicates)
 - Alcalins (ou Sodipotassiques) KAlSi_3O_8 : Orthose, Microcline, Sanidine
 - Calcosodiques ou plagioclases $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ à $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
- **Micas** : groupe des silicates (sous-groupe des phyllosilicates) (feuillets)
 - Micas noirs ferromagnésiens : Biotite $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$
 - Micas blancs alumineux : Muscovite $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH,F})_2$
- **Chlorite** $(\text{Fe,Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$: silicate d'alumine hydroxylé du groupe des phyllosilicates, très proche des micas elle se présente sous forme de lamelles de couleur légèrement verdâtre
- **Pyroxènes**: groupe des silicates (sous-groupe des inosilicates)
 - Orthopyroxènes ferromagnésiens
 - Clinopyroxènes:
 - calco-ferromagnésiens : diopside, augite $((\text{Si,Al})_2\text{O}_6)(\text{Ca,Mg,Fe,Ti,Al})_2$
 - sodiques : aegyrine, jadéite
- **Olivine** $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$: groupe des silicates (sous-groupe des néosilicates). Minéral ferromagnésien se présentant sous forme de cristaux de couleur claire de vert jaunâtre à vert olive, à l'éclat vitreux. Montrant de nombreuses cassures, elles possèdent également souvent des traces d'altération telles que la serpentine $(\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (sous-groupe des phyllosilicates) ou l'iddingsite
- **Calcite** CaCO_3 : minéral du groupe des carbonates. Présent en cristaux isolés (remplissage équigranulaire ou fibreux) incolores, ou sous sa forme la plus courante, blancs crème
- **Dolomite** $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: carbonate voisin de la calcite, repérable grâce à ses faces losangiques
- **Minéraux accessoires**: minéraux opaques (oxydes de fer FeO et/ou de titane: magnétite, ilménite, titanomagnétite), sphène, zircon ZrSiO_4 , ...

Annexe II-2 : Calcul de l'énergie de surface des granulats et des bitumes et de la tension interfaciale bitume/eau

Le protocole de préparation des échantillons est décrit dans le Chapitre VI. Les essais sont réalisés sur des lames de roches polies, carottées dans des blocs de roche massive. Quatre liquides de référence sont utilisés pour déterminer l'énergie de surface des granulats.

La méthode Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) a été utilisée pour calculer les énergies de surface à partir des angles de contact. Les liquides sont déposés d'abord sur des lames de granulats polis puis sur des lames de bitume préparées sur des lames de verre.

Dans une dernière partie, une autre méthode est utilisée pour déterminer la tension interfaciale bitume/eau, celle de la goutte pendante.

Angle de contact au point triple avec les liquides de référence

Les valeurs d'angles de contact liquide/substrat poli sont regroupées dans la Figure A-1 ci-dessous. Tous les angles sont inférieurs à 90°C ce qui indique que les substrats minéraux sont hydrophiles. Seul le Calcaire 2 n'a pas été caractérisé.

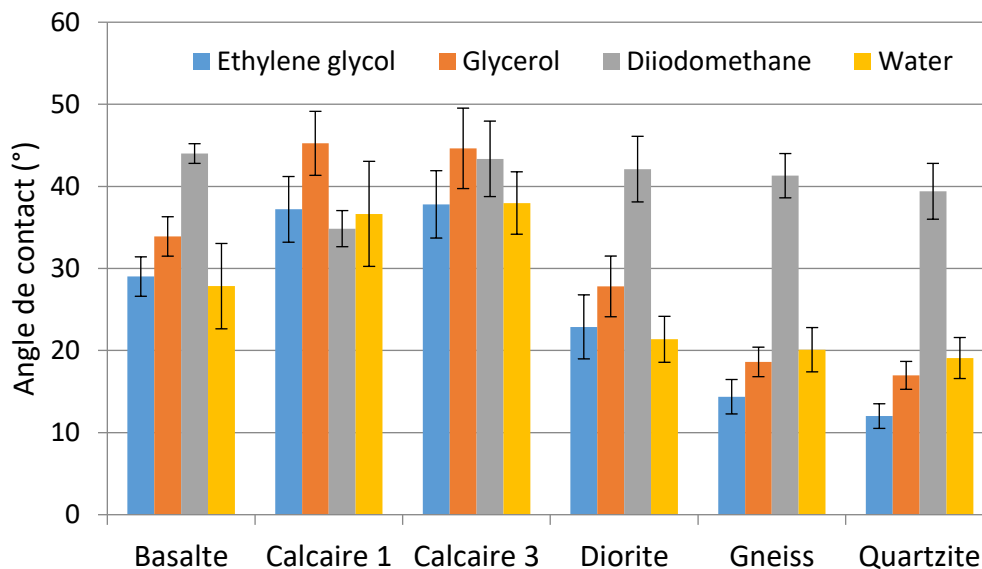


Figure A-1 : Angle de contact des liquides de référence sur les granulats polis.

Pour le Basalte et les Calcaires 1 et 3, les angles dans le cas de l'eau et de l'éthylène glycol, deux liquides polaires, sont proches. En revanche, pour les granulats acides (Quartzite et Gneiss), l'angle de contact mesuré pour l'eau est notablement plus élevé que celui mesuré avec l'éthylène glycol.

Les valeurs d'angle de contact pour les liquides polaires (eau, glycérol et éthylène glycol) sont notablement plus faibles pour tous les granulats excepté les deux calcaires. Les angles de contact mesurés avec le diiodométhane sont plus élevés, traduisant d'un plus faible étalement sur les substrats compte tenu de sa non polarité.

Tension de surface des bitumes pur et additivés

Mode opératoire

Le bitume est placé à l'étuve pendant 15-20 min à 150°C afin de le fluidifier. Puis, il est coulé en film mince sur des lames de verre (Figure A-2). Trois lames par bitume sont préparées.



Figure A-2 : Exemple d'échantillon de bitume pour les mesures de tension de surface.

Afin de mesurer la tension de surface des bitumes additivés, quatre liquides de référence sont utilisés : l'éthylène glycol, le glycérol, l'eau et le diiodométhane qui est totalement dispersif. Les liquides sont les mêmes que ceux utilisés pour déterminer l'énergie de surface des granulats (Chapitre VI).

À l'aide du tensiomètre à gouttes thermorégulé Krüss DSA 100, huit gouttes de chaque liquide de référence sont déposées sur les lames de bitume afin d'obtenir une valeur moyenne. Le profil des gouttes est extrait à l'aide du logiciel Drop Shape Analysis permettant de déterminer les angles de contact. Les composantes dispersives et polaires des liquides de référence ainsi que les angles de contact avec le bitume sont connus. Grâce à l'ensemble de ces données, il est possible de calculer la tension de surface totale ainsi que les composantes γ_L^D et γ_L^P des matériaux étudiés en utilisant la même méthode de calcul que pour les énergies de surface des granulats (Chapitre VI).

Résultats

Le bitume pur utilisé est le bitume 35/50 noté B – D. Une partie des bitumes additivés a également été testée. Ceux-ci sont notés B – D A, suivi du numéro du dope. La mesure de la tension de surface du bitume pur a été réalisée à trois reprises pour déterminer la répétabilité de la méthode de mesure.

L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau A-6 ci-dessous. γ_L^D est la composante dispersive et γ_L^P la composante polaire de la tension de surface γ_L des bitumes.

Tableau A-6 : Tensions de surface des bitumes mesurées à 25°C par la méthode de la goutte posée.

Bitume	γ_L^D	γ_L^P	γ_L	partie polaire
	mJ/m ²	mJ/m ²	mJ/m ²	%
B – D	8,8	6,3	14,6 ± 0,3	41
B – D A 1	5,5	12,0	17,5	69
B – D A 3	6,2	14,2	20,4	70
B – D A 5	2,7	18,8	21,5	88
B – D A 8	5,5	11,9	17,4	69
B – D A 9	4,8	12,2	17,0	72
B – D A 16	2,6	16,0	18,6	86
B – D A 26	5,1	11,3	16,4	69
B – D A 27	5,5	11,5	17,0	68
B – D A 28	7,1	7,6	14,7	52

La tension de surface du bitume pur est plus faible que l'ordre de grandeur donné dans la littérature. En effet, généralement la tension de surface des bitumes est comprise entre 25 et 40 mN/m à haute température [Handbook, 1988][Durrieu, 1977][Lesueur, 2001].

Cependant tous les essais sont réalisés dans les mêmes conditions. La méthode permet donc d'évaluer l'impact de l'additivation sur la tension de surface. Quel que soit l'additif considéré, la composante polaire de la tension de surface augmente, de même que la tension de surface totale. A l'inverse, la composante dispersive diminue.

L'augmentation de polarité et de la tension de surface dépend de la nature de l'additif. Le bitume B – D A 28 montre la plus faible augmentation pour les deux grandeurs. A l'inverse, le bitume B – D A 5 montre l'augmentation la plus importante.

D'après les informations fournies par notre partenaire, pour les bitumes additivés avec un tête polaire aminée, plus la tête polaire est grande, plus la valeur de γ_L est élevée.

Tension interfaciale des bitumes pur et additivés

La tension interfaciale bitume/eau est difficile à obtenir expérimentalement par la méthode de la goutte pendante. En effet, le bitume doit être chauffé à haute température pour avoir une viscosité assez faible pour former la goutte. Cependant au-delà de 90°C, l'eau commence à bouillir. De plus, les densités des deux liquides sont proches. Pour comparer différents systèmes et évaluer l'impact de l'additivation sur la tension interfaciale bitume/eau γ_{BE} , une solution de bitume solubilisé dans le cyclohexane a donc été préparée.

Mode opératoire

Les tensions interfaciales bitume/cyclohexane/eau ont été mesurées au moyen du tensiomètre à gouttes DSA 100. La densité de la solution de cyclohexane est proche de celle du cyclohexane pur soit $0,78 \text{ g.cm}^{-3}$. Les tensions interfaciales sont donc déterminées via la méthode de la goutte montante, en formant une goutte de solution de bitume dans l'eau distillée.

Pour préparer la solution de bitume solubilisé, celui-ci est chauffé à 150°C pendant environ 30 minutes. 90 g de cyclohexane sont chauffés à 60°C dans un bécher recouvert pour limiter l'évaporation du cyclohexane. L'ensemble est placé sous hotte. 10 g de bitume sont ajoutés et le mélange est mis sous agitation jusqu'à dissolution complète du bitume.

L'échantillon de solution de bitume solubilisé est introduit dans une seringue de 1 mL placée dans la cellule de dosage. L'aiguille fixée sur la seringue est un crochet, afin que la goutte formée soit montante. Les gouttes sont formées dans une cuve d'eau distillée en verre thermostatée à 25°C . Le volume moyen des gouttes est de $60 \mu\text{L}$. Au bout de l'aiguille, une fois la goutte formée et à l'équilibre, le profil de la goutte dépend de l'équilibre entre les forces interfaciales et la poussée d'Archimède.

Le logiciel Drop Shape Analysis relié à la caméra extrait le profil de la goutte à partir d'une image filmée par la caméra.

Méthode de calcul de la tension interfaciale

Le profil de la goutte est représentée sur la Figure A-3 ci-dessous.

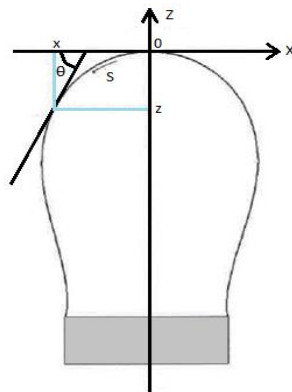


Figure A-3 : Schéma du profil d'une goutte pendante vers le haut.

Les forces interfaciales dépendent de la différence de pression ΔP à l'intérieur et à l'extérieur du liquide et s'expriment selon la loi de Laplace décrite dans l'Equation 1:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Equation A-1}$$

Où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure de la goutte.

Géométriquement, le profil d'une goutte peut être décrit à partir d'un axe horizontal X, un axe vertical Z et un angle θ selon les équations suivantes :

$$\frac{d\theta}{dS} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin \theta}{X} \quad \text{Equation A-2}$$

$$\frac{dX}{dS} = \cos \theta \quad \text{Equation A-3}$$

$$\frac{dZ}{dS} = \sin \theta \quad \text{Equation A-4}$$

Avec $B = \frac{1}{a k_{apex}}$ le paramètre de forme, k_{apex} l'inverse du rayon de courbure, $a = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$ la constante capillaire où $\Delta\rho$ est la différence entre la masse volumique du liquide de la goutte et celle du liquide environnant et g la constante de pesanteur.

Au sommet de la goutte,

$$X = Z = S = \theta \quad \text{Equation A-5}$$

$$\frac{\sin \theta}{X} = \frac{1}{B} \quad \text{Equation A-6}$$

L'ensemble des équations permet au logiciel de calculer la tension interfaciale γ_{BE} en fonction des masses volumiques et de la constante de pesanteur notées comme données du système. Le logiciel calcule en boucle différents profils théoriques en faisant varier le paramètre de forme B et s'arrête lorsque le profil théorique obtenu correspond au profil expérimental de la goutte.

Résultats

Les valeurs des tensions interfaciales présentées dans le Tableau A-7 ci-après sont les moyennes de trente mesures (trois solutions de bitume solubilisé préparées pour un bitume, dix gouttes formées pour chaque solution).

Tableau A-7 : Tensions interfaciales entre l'eau distillée et les solutions de bitume solubilisé dans le cyclohexane à 25°C.

Bitume	Tension interfaciale (mJ/m ²)
Cyclohexane pur	50,0 ± 1,5
B – D	35,9 ± 1,5
B – D A 1	30,6 ± 1,3
B – D A 3	21,4 ± 1,2
B – D A 5	12,2 ± 0,7
B – D A 8	24,7 ± 1,2
B – D A 9	20,8 ± 1,2
B – D A 16	31,4 ± 1,3
B – D A 26	33,0 ± 1,7
B – D A 27	20,5 ± 0,9
B – D A 28	15,5 ± 1,1

La tension interfaciale cyclohexane/eau distillée obtenue est comparable avec celles mesurées dans d'autres études [Rashidnia, 1992][Girifalco, 1957].

Quel que soit l'additif considéré, la tension interfaciale d'une solution de bitume additivé est plus faible que celle avec le bitume pur. D'après la nature de la tête polaire, les tensio actifs aminés permettent de réduire de manière plus importante la tension interfaciale.

Pour une même chimie d'additif, plus la tête polaire est grande, plus la tension interfaciale est faible.

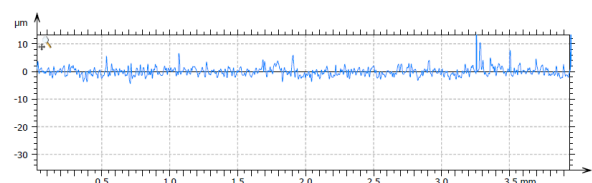
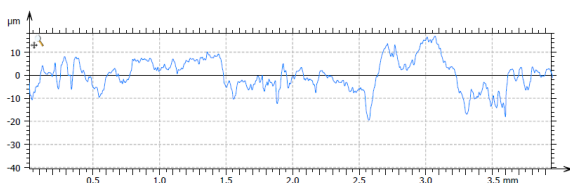
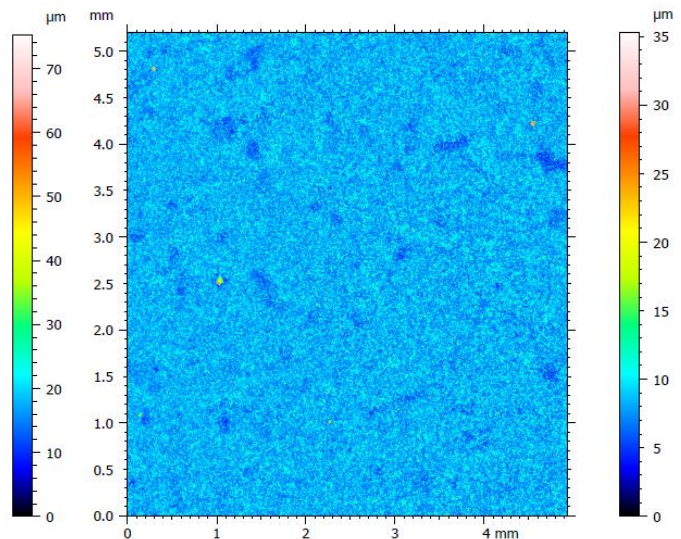
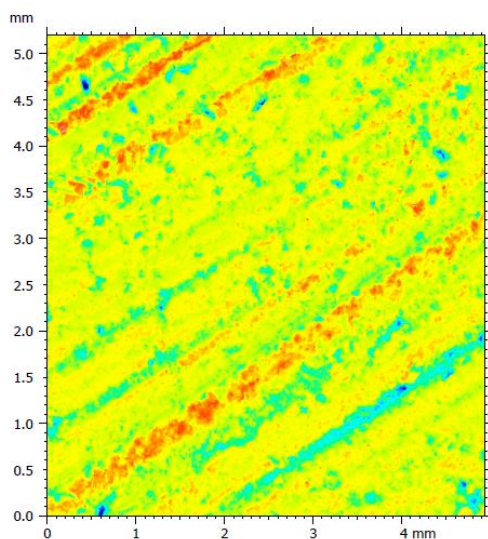
Annexe II-3 : Analyse de la surface par l'appareil Alicona

Alicona

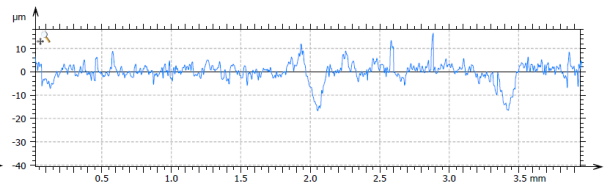
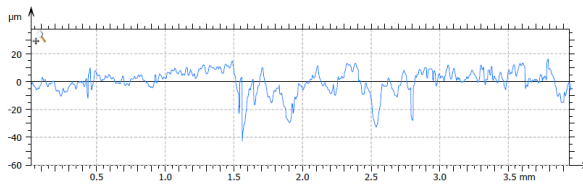
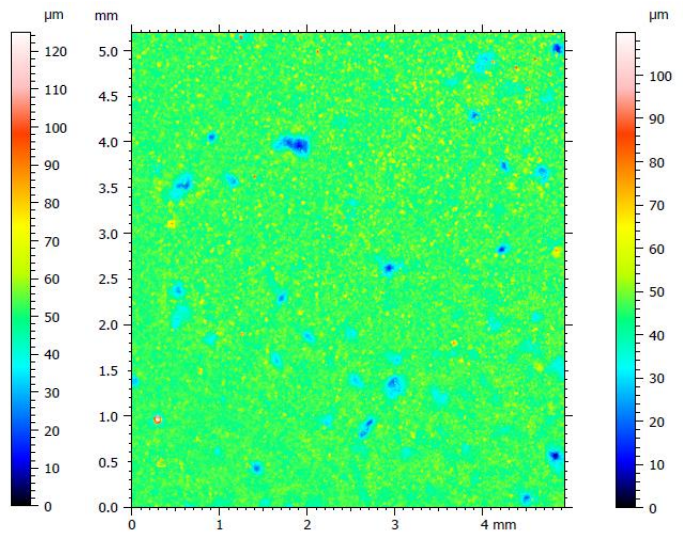
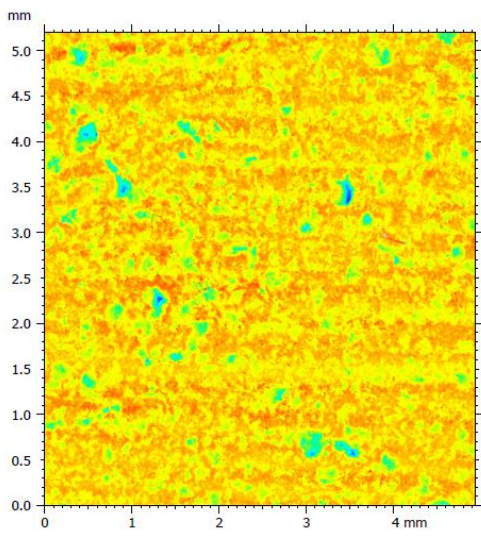
Analyse de la surface des lames de granulats avant et après polissage

Pour chaque minéralogie, des photographies des échantillons avant et après polissage, les mesures d'altitude sur l'axe z de la surface et le profil des surfaces (également avant et après polissage sont successivement présentées.

Calcaire 1



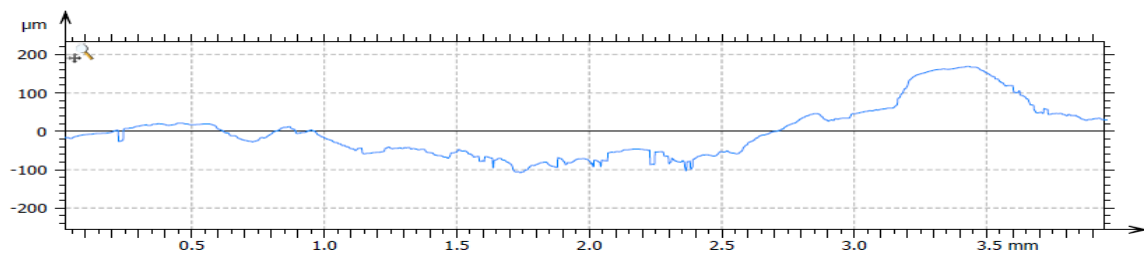
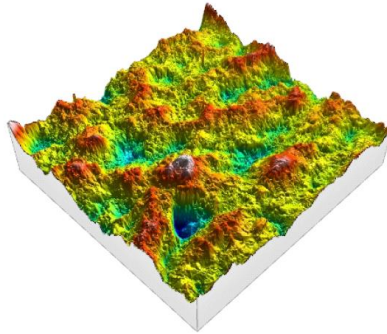
Quartzite



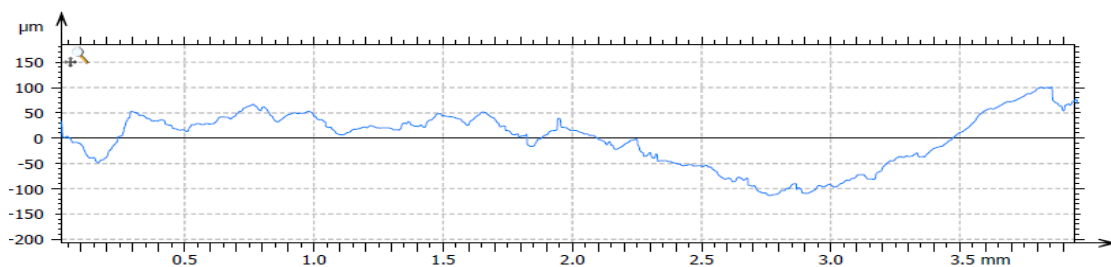
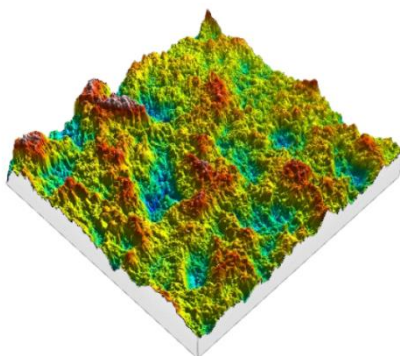
Analyse de la surface des granulats pour évaluer les différences de textures

Des granulats 10/14 sont utilisés pour réaliser les mesures. Pour chaque minéralogie la surface en 3D et le profil de la surface du granulat sont présentées successivement.

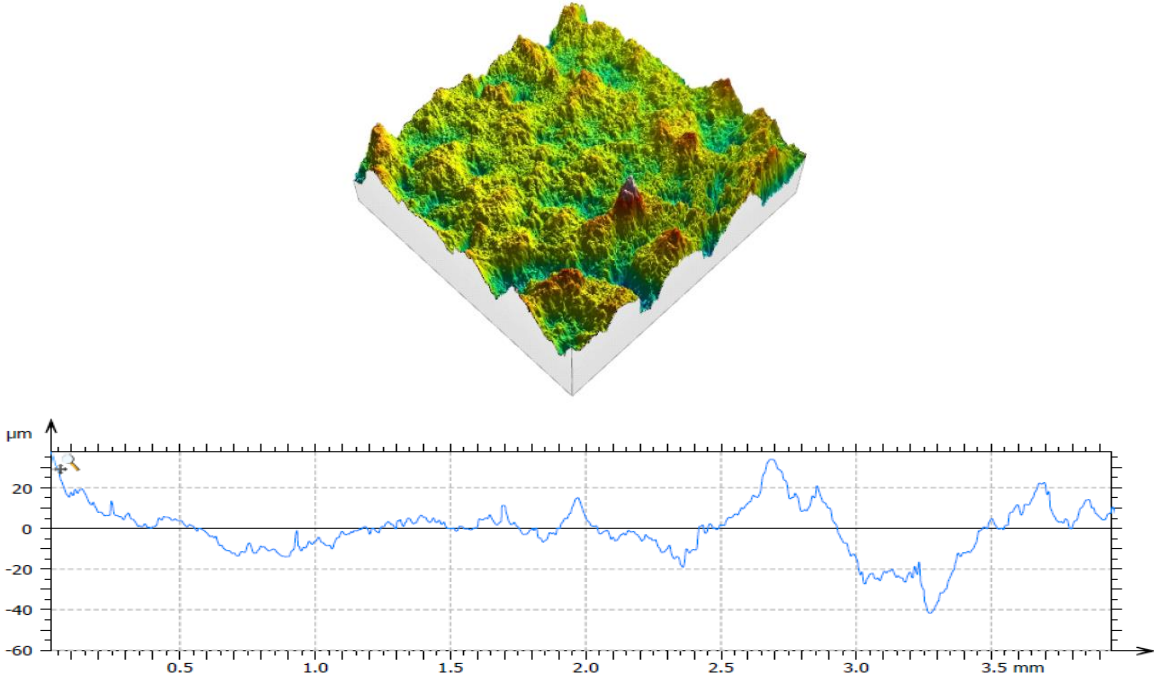
Granulat 10/14 Quartzite



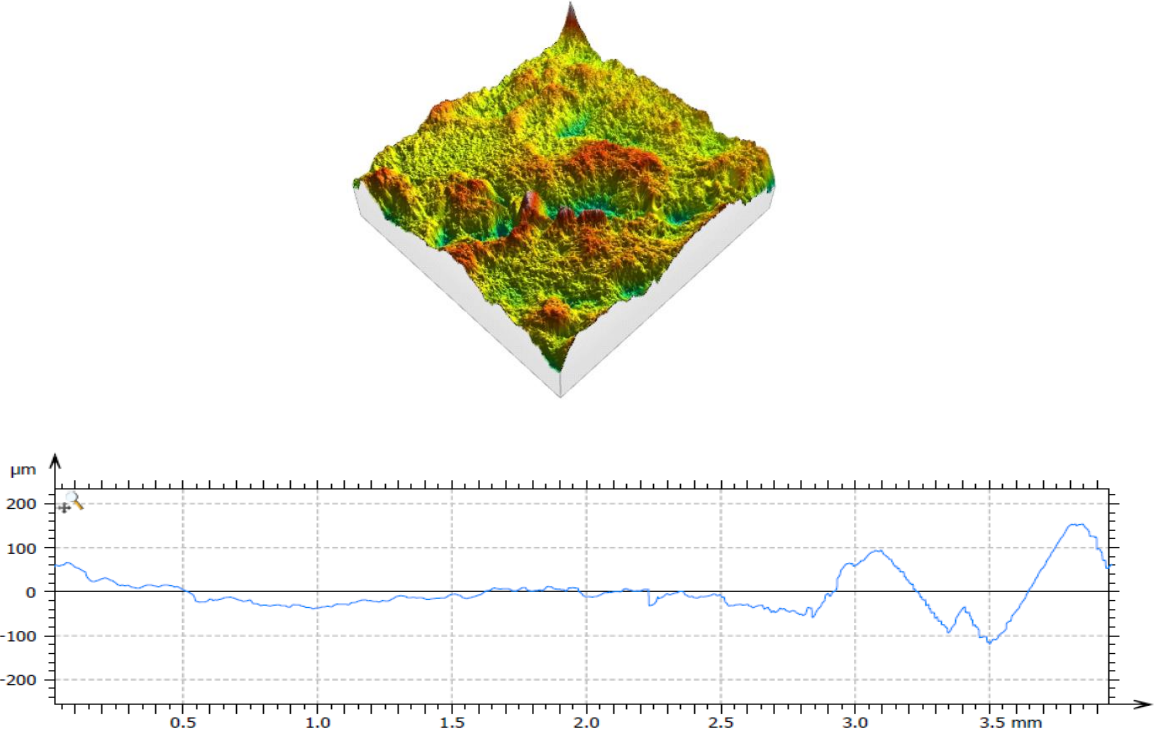
Granulat 10/14 Calcaire 1



Granulat 10/14 Calcaire 2



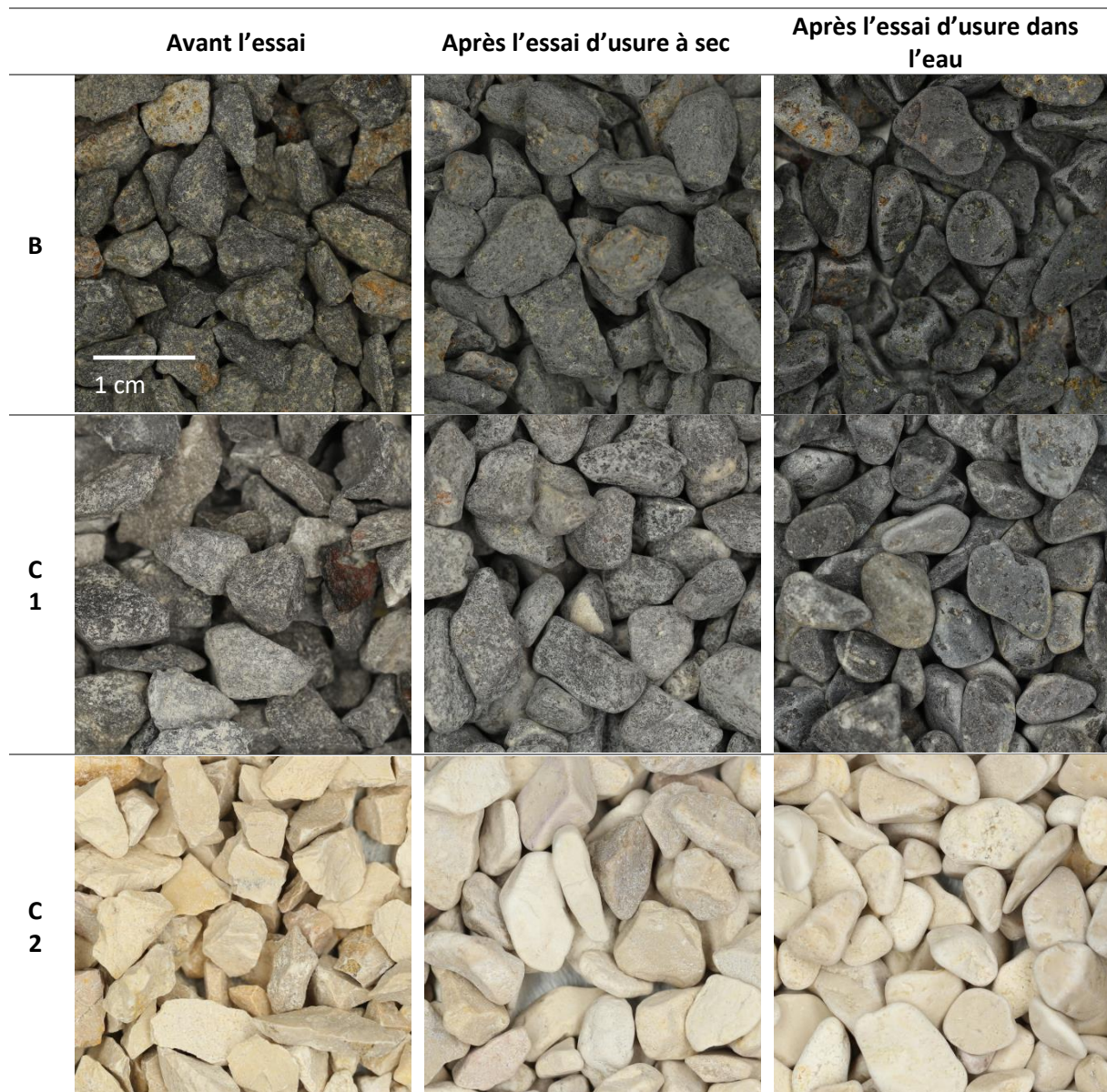
Granulat 10/14 Calcaire 3

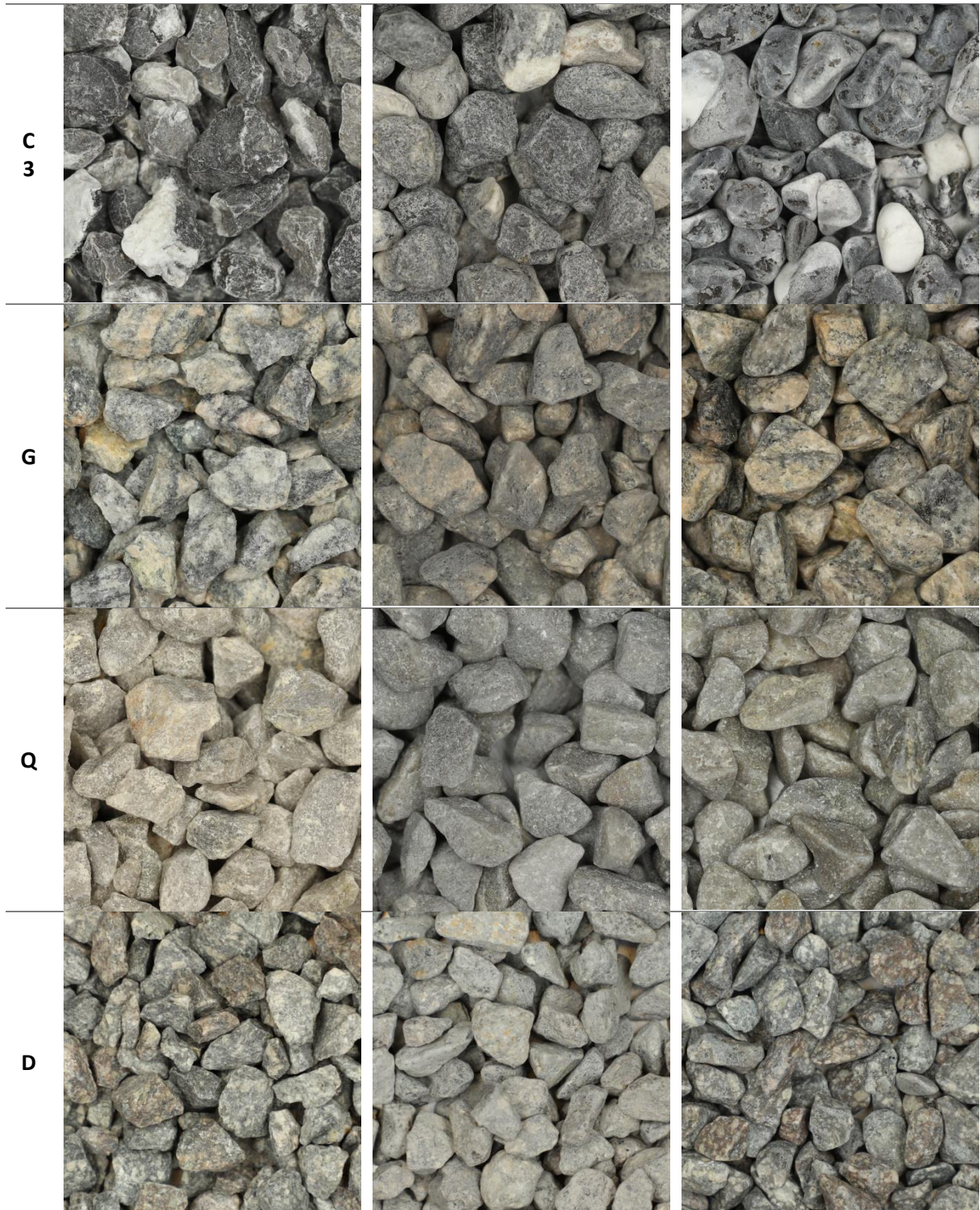


Annexe II-4 : Aspect des granulats avec et après les tests d'usure

Les granulats sont pris en photos avant et après les différents essais d'usure. L'ensemble des photographies sont présentés dans le Tableau A-8. Le grandissement est le même pour toutes les photographies.

Tableau A-8 : Aspect des échantillons avant et après les essais d'usure.





Annexe II-5 : Analyse et recomposition granulométrique

La granulométrie et la masse volumique de chaque fraction granulaire ont été déterminées à partir des normes correspondantes (NF EN 933-1 et NF EN 1097-6). Les résultats sont présentés dans le Tableau A-9.

Tableau A-9 : Résultats de masse volumique et d'analyse granulométrique.

Coupure	Quartzite			Calcaire 1		
	6/10	2/6	0/2	6/10	4/6	0/4
MVA en g/cm³	2,619	2,641	2,652	2,790	2,720	2,701
14	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
12,5	100	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
10	89,0	100,0	100,0	87,6	100,0	100,0
8	50,2	99,9	100,0	52,5	100,0	100,0
6,3	12,9	93,8	100,0	13,3	91,3	99,7
5	2,7	77,2	100,0	2,3	49,6	99,6
4	1,4	58,6	100,0	1,2	12,4	96,6
3,15	0,8	39,0	99,9	1,0	3,4	85,4
2	0,3	7,5	95,3	0,8	1,4	61,1
1	0,2	0,5	63,4	0,7	1,3	37,3
0,5	0,2	0,3	43,3	0,7	1,2	24,5
0,25	0,2	0,2	30,5	0,7	1,2	17,9
0,125	0,1	0,2	21,1	0,7	1,2	14,1
0,063	0,1	0,2	13,4	0,7	1,2	11,4

Annexe III-1 : Analyse dimensionnelle

La constante de temps τ dépend de la viscosité du liant, de la surface initiale de la goutte et de l'énergie interfaciale entre le bitume et le granulat. Le Tableau A-10 ci-dessous reprend les différents éléments nécessaires pour l'analyse dimensionnelle.

Tableau A-10 : Unités des grandeurs et notations utilisées pour l'analyse.

Grandeur	Unité usuelle	Unité internationale	Notation pour l'analyse
Viscosité du bitume η	Pa.s	kg.m ⁻¹ .s ⁻¹	M L ⁻¹ T ⁻¹
Surface initiale de la goutte S_0	mm ²	m ²	L ²
Tension interfaciale bitume/granulat γ_{BG}	N.m ⁻¹	kg.s ⁻²	M T ⁻²

$$\tau = f(\eta^\alpha S_0^\beta \gamma_{BG}^\delta)$$

D'après la formule qui modélise l'évolution de la surface relative de la goutte en fonction du temps d'immersion :

$$\frac{S(t)}{S(0)} \times 100 = SRe - (SRe - 100)e^{-t/\tau}$$

L'unité de la constante τ est un temps. Soit :

$$T \Leftrightarrow M^\alpha L^{-\alpha} T^{-\alpha} L^{2\beta} M^\delta T^{-2\delta}$$

Pour équilibrer l'équation, les valeurs de α , β et δ doivent résoudre le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \alpha + \delta = 0 \\ -\alpha + 2\beta = 0 \\ -\alpha - 2\delta = 1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \alpha = -\delta \\ \alpha = 2\beta \\ \alpha = 1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \delta = -1 \\ \beta = \frac{1}{2} \\ \alpha = 1 \end{cases}$$

Soit :

$$\tau = f\left(\frac{\eta \sqrt{S(0)}}{\gamma_B}\right)$$

Annexe III-2 : Méthode des moindres carrés

Les points expérimentaux sont représentés dans la Figure A-4 ci-dessous, La surface relative diminue de manière exponentielle avec le temps d'immersion, soit une fonction de la forme :

$$\frac{S(t)}{S(0)} * 100 = SRe - (SRe - 100) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Avec SRe la valeur de $\frac{S(t)}{S(0)}$ pour un temps infini et τ la constante de temps.

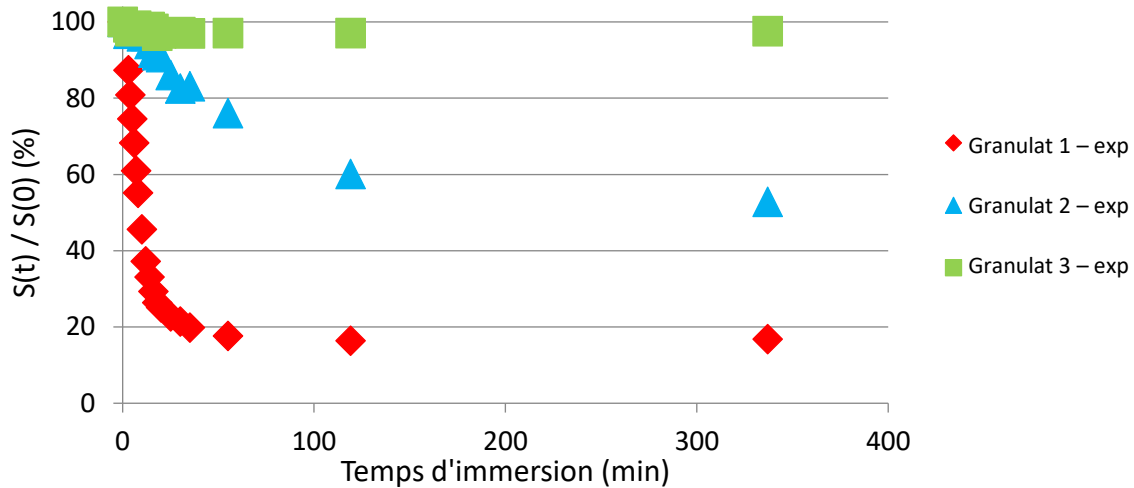


Figure A-4 : Courbes expérimentales représentant l'évolution de la surface résiduelle de la goutte en fonction du temps d'immersion.

Des valeurs théoriques sont calculées à partir de l'équation précédente. La somme des différences au carré est calculée et le Solveur Excel est utilisé pour minimiser cette valeur en faisant varier les valeurs de SRe et τ (Tableau A-11).

Tableau A-11 : Ensemble des données nécessaires à l'analyse des moindres carrés.

Temps (t)	0	4	8	12	16	20	25	30	35	55	119	337		
Valeur expérimentale	100	81	55	37	29	25	23	21	20	18	16	17	SRe	14,9
Valeur théorique	100	73	55	43	34	28	23	20	18	15	15	15	τ	10,7
(Val th - Val exp) ²	0	56	0	28	21	8	0	2	3	5	2	4		312

Les deux séries de valeurs sont tracées en fonction du temps pour vérifier la superposition des deux courbes.

Annexe III-3 : Analyse ANOVA

Le Tableau A-12 ci-dessous présente les résultats expérimentaux bruts pour une série de mesure.

Tableau A-12 : Résultats issus du traitement d'images.

Minéralogie	Nombre d'échantillons	Valeur moyenne de SRe	Variance
Quartzite	4	14,9	2,0
Gneiss	4	16,9	0,4
Diorite	4	50,8	8,3
Basalte	4	77,6	5,6
Calcaire 3	4	93,0	0,7
Calcaire 1	4	94,7	1,1
Calcaire 2	4	95,3	2,0

Les moyennes sont classées par ordre croissant puis un test statistique ANOVA est réalisé 2 à 2 (Tableau A-13). Par exemple, entre le Quartzite et le Gneiss, le rapport issu de l'analyse est détaillé ci-dessous :

Tableau A-13 : Rapport d'analyse statistique.

Analyse de variance: un facteur

RAPPORT DÉTAILLÉ

Groupes	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Colonne 1	4	59,42	14,85	2,11
Colonne 2	4	67,73	16,93	0,37

ANALYSE DE VARIANCE

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	8,64	1	8,64	6,98	0,04	5,99
A l'intérieur des groupes	7,42	6	1,24			
Total	16,06	7				

Deux hypothèses sont posées :

- H0 : les moyennes sont statistiquement équivalentes.
- H1 : Les moyennes sont statistiquement différentes.

La première étape de l'analyse consiste à évaluer la variance sur l'ensemble des échantillons (variation à l'intérieur des groupes qui ne peut pas être expliquée par l'essai) et la variation dans un même groupe (variation entre groupes qui peut être expliquée par l'essai). Les formules utilisées sont les suivantes :

$$\text{Variation entre groupes} = \sum_{i=1}^p n_i (Y_i - Y)^2$$

La variation entre groupes est calculée à partir de la somme des carrés des écarts entre les moyennes Y_i de chaque groupe et Y la moyenne globale, pour les p groupes.

$$\text{Variation à l'intérieur des groupes} = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - Y_i)^2$$

La variation entre groupes est calculée à partir de la somme des carrés des écarts entre les valeurs de chaque groupe et la moyenne Y_i du groupe.

Chaque valeur est ensuite divisée par le nombre de degré de liberté associé, soit 1 pour la variation entre groupe ($p - 1$) et 6 pour la variation à l'intérieur des groupes ($n - p$). Le coefficient de Fisher F est ensuite calculé :

$$F = \frac{\text{Variation entre groupes}}{\text{Variation à l'intérieur des groupes}}$$

La valeur critique de F est obtenue à partir d'une table de loi de Fisher-Snedecor avec une probabilité de 0,05. Il s'agit d'un tableau à double entrée correspondant au degré de liberté inter et intra groupe.

La valeur p correspond à la probabilité que le coefficient expérimental F soit supérieur à la valeur critique. Si cette valeur est supérieure à 0,05, alors l'hypothèse H_0 est vérifiée, les moyennes sont donc équivalentes et les deux systèmes sont classés dans le même groupe. Sinon, l'hypothèse H_1 est vérifiée et les deux systèmes sont statistiquement différents.

En comparant les systèmes deux à deux, il est donc possible de créer des groupes pour l'ensemble des essais (Tableau A-14).

Tableau A-14 : Groupes issus de l'analyse ANOVA.

Minéralogie	Valeur de SRe	Classement ANOVA
Quartzite	14,9	A
Gneiss	16,9	A
Diorite	50,8	B
Basalte	77,6	C
Calcaire 3	93,0	D
Calcaire 1	94,7	D E
Calcaire 2	95,3	E

Annexe III-4 : Calcul théorique réalisé par Jean Michel Piau

Origine du problème :

Essai avec une goutte de bitume déposée sur une surface minérale polie + immersion dans eau distillée à 70°C.

En présence de granulats calcaires, on observe la formation de volcans de bitume au sommet de la goutte.

Explication

Lors de l'immersion, la substitution air/eau fait évoluer brutalement les paramètres d'équilibre : au niveau des tensions superficielles bitume/air → bitume/eau et au niveau de la ligne triple l'angle de contact plaque/bitume/air → plaque/bitume/eau, qui augmente (démouillage du bitume).

Or la variation de ce dernier paramètre implique à l'équilibre (pression mécanique constante à long terme dans le film de bitume) un changement de forme du ménisque.

Deux cas peuvent alors se produire schématiquement :

- 1) La circonférence de la ligne triple se meut facilement ; alors le ménisque va tendre à volume constant vers la nouvelle forme de calotte sphérique correspondant au nouvel angle de contact en contact plaque/bitume/eau ;
- 2) Ce mouvement au contraire est difficile (ou lent), comparé à l'effet de la variation d'angle de contact, En considérant la ligne triple comme fixe, la surface du ménisque va évoluer à volume constant vers une nouvelle forme à courbure moyenne constante. Cette nouvelle forme va conduire à des courbures convexes au lieu de concave et va ressembler à un cratère.

Lorsque l'échantillon est retiré de l'eau et qu'il se refroidit, sa forme alors acquise reste sans doute en grande partie figée du fait de la ré-augmentation de viscosité.

&&&

Equations en axisymétrie

- Expression de la courbure moyenne des surfaces de révolution

On se place dans le plan (r, z) , On note $z(r) : z' = dz/dr$

Le rayon de courbure suivant la génératrice vaut : $\frac{(1+z'^2)^{3/2}}{z''}$

Le rayon de courbure suivant la direction orthogonale vaut : $\frac{r(1+z'^2)^{1/2}}{z'}$

D'où, la courbure moyenne :

$$C = \frac{1}{2} \left(\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} + \frac{z'}{r(1+z'^2)^{1/2}} \right)$$

Vérification possible sur l'équation de sphère : $z = R - \sqrt{R^2 - r^2}$

Pour des ménisques « plats » :

$$C \approx \frac{1}{2} \left(z'' + \frac{z'}{r} \right)$$

- Recherche des surfaces de révolution à courbure moyenne constante

Pour effectuer des calculs simples dans un premier temps, on se place dans le cadre de l'approximation :

$$\frac{1}{2} \left(z'' + \frac{z'}{r} \right) = C$$

avec C = constante positive ou négative.

On vérifie alors facilement que les solutions sont de la forme : $z(r) = C \frac{r^2}{4} + a \ln r + b$ avec a, b constantes.

Considérons une surface délimitée par 2 courbes de ce type : l'une allant de $r = 0$ à $r = R$, l'autre allant de $r = R$ à $r = R'$.

La première surface ($0 \leq r \leq R$) ne peut être que de la forme : $z^-(r) = C \frac{r^2}{4} + b$, Elle a donc la forme d'une calotte sphérique, concave si $C < 0$, convexe si $C > 0$.

La seconde ($R \leq r \leq R'$) a pour équation : $z^+(r) = C \frac{r^2}{4} + a' \ln \frac{r}{R} + b'$

Au total, l'ensemble de ces 2 surfaces dépend de 6 paramètres : C, a, a', b', R, R'

Ceux-ci vont être déterminés par les conditions suivantes

- Conditions portant sur ces 2 surfaces
 - Volume sous la surface = volume V donné de la goutte de bitume
 - R' = rayon de la ligne triple initiale plaque/bitume/air (que l'on suppose ne pas changer) R' est déterminé par le volume V et l'angle de contact initial : $\theta_{bitume/air}$
 - Raccordement en $r = R$: $z^-(R) = z^+(R)$, soit : $b = b'$
 - Raccordement en R' : $z^+(R') = 0$, soit : $C \frac{R'^2}{4} + a' \ln \frac{R'}{R} + b' = 0$
 - Raccordement en R' : $z^{+'}(R') = \theta_{bitume/eau}$, soit : $C \frac{R'}{2} + \frac{a'}{R'} = \theta_{bitume/eau}$
 - Epaisseur minimale de film égale à 0 au centre $\rightarrow b \geq 0$

- Calcul du volume sous la surface

$$\text{De manière générale : } \int^r \left(C \frac{r^2}{4} + a \ln \frac{r}{R} + b \right) r dr = C \frac{r^4}{16} + a \frac{r^2}{2} \left(\ln \frac{r}{R} - \frac{1}{2} \right) + b \frac{r^2}{2}$$

D'où :

$$V = C \frac{R^4}{16} + b \frac{R^2}{2} + C \frac{R'^4}{16} + a' \frac{R'^2}{2} \left(\ln \frac{R'}{R} - \frac{1}{2} \right) + b' \frac{R'^2}{2} - C \frac{R^4}{16} + a' \frac{R^2}{4} - b' \frac{R^2}{2}$$

Soit , compte tenu de la condition : $b = b'$

$$V = C \frac{R'^4}{16} + a' \left[\frac{R'^2}{2} \left(\ln \frac{R'}{R} - \frac{1}{2} \right) + \frac{R^2}{4} \right] + b' \frac{R'^2}{2}$$

$$V = C \frac{R'^4}{16} + \frac{R'^2}{2} \left[a' \ln \frac{R'}{R} + b' \right] + a' \left(\frac{R^2}{4} - \frac{R'^2}{4} \right)$$

Soit avec la condition : $a' \ln \frac{R'}{R} + b' = -C \frac{R'^2}{4}$

$$V = -C \frac{R'^4}{16} + a' \left(\frac{R^2}{4} - \frac{R'^2}{4} \right)$$

- On obtient au final les conditions (R', V étant connus):

- $V = -C \frac{R'^4}{16} + a' \left(\frac{R^2}{4} - \frac{R'^2}{4} \right)$

- $b = b'$

- $C \frac{R'^2}{4} + a' \ln \frac{R'}{R} + b' = 0$

- $C \frac{R'}{2} + \frac{a'}{R'} = \theta_{\text{bitume/eau}}$

Soit en fonction de C :

- $a' = R' \theta_{\text{bitume/eau}} - C \frac{R'^2}{2}$

- $b' = -\ln \frac{R'}{R} \left(R' \theta_{\text{bitume/eau}} - C \frac{R'^2}{2} \right) - C \frac{R'^2}{4}$

- $b = -\ln \frac{R'}{R} \left(R' \theta_{\text{bitume/eau}} - C \frac{R'^2}{2} \right) - C \frac{R'^2}{4}$

Et donc :

$$V = -C \frac{R'^4}{16} + \left(R' \theta_{\text{bitume/eau}} - C \frac{R'^2}{2} \right) \left(\frac{R^2}{4} - \frac{R'^2}{4} \right)$$

$$V = C \left(\frac{R'^4}{16} - \frac{R^2 R'^2}{8} \right) + R' \theta_{\text{bitume/eau}} \left(\frac{R^2}{4} - \frac{R'^2}{4} \right)$$

$$C = \frac{V - R' \theta_{bitume/eau} \left(\frac{R^2}{4} - \frac{R'^2}{4} \right)}{\frac{R'^4}{16} - \frac{R^2 R'^2}{8}}$$

$$C = \frac{16V + 4R' \theta_{bitume/eau} (R'^2 - R^2)}{R'^2 (R'^2 - 2R^2)}$$

- Cas particulier de la solution pour laquelle $b = 0$

On a alors :

$$-\ln \frac{R'}{R} \left(R' \theta_{\frac{bitume}{eau}} - C \frac{R'^2}{2} \right) - C \frac{R'^2}{4} = 0$$

Ce qui impose la valeur de R

La feuille de calcul XCEL « D:\piiau\Documents_Synchro\Groupe PH LAMES\Recherche personnelle\Visual basic\Volcan et emulsion inverse\ Surface libre position finale.xls » permet d'illustrer ces calculs.

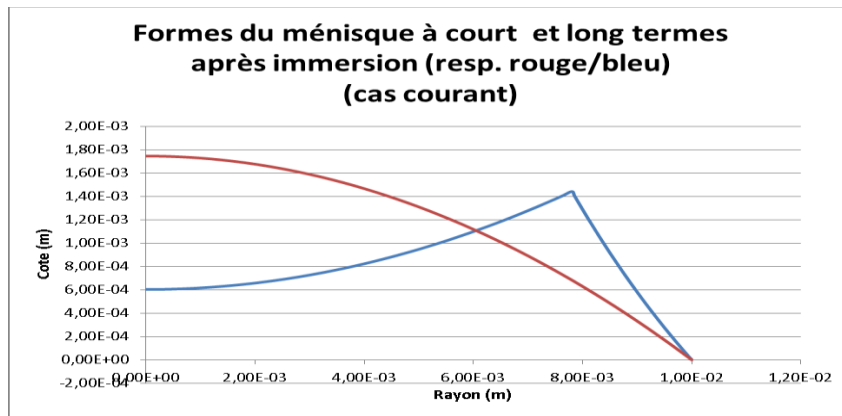


Figure A-5 : Cas courant.

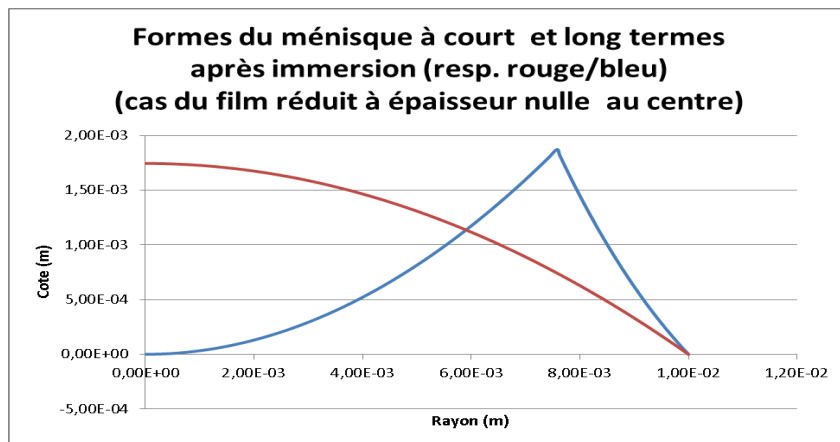


Figure A-6 : Cas particulier du film réduit à 0 au centre du ménisque.

Annexe III-5 : Etude du démouillage d'une goutte de bitume sur des minéraux purs

Le Chapitre III décrit un protocole d'étude du démouillage d'une goutte de bitume sur des substrats minéraux polis. Dans le cadre d'une collaboration entre l'IFSTAR de Nantes et Josée Duschene, Professeur à l'Université de Laval (Québec), ce protocole a pu être utilisé pour étudier le démouillage sur des minéraux purs. Les minéraux utilisés ont été fournis par Josée Duschene et proviennent du Canada. Cependant la majorité est représentative des minéraux observés dans les granulats utilisés dans ce travail de thèse.

Les essais ont été réalisés dans les conditions décrites par la Figure A-7 ci-après.

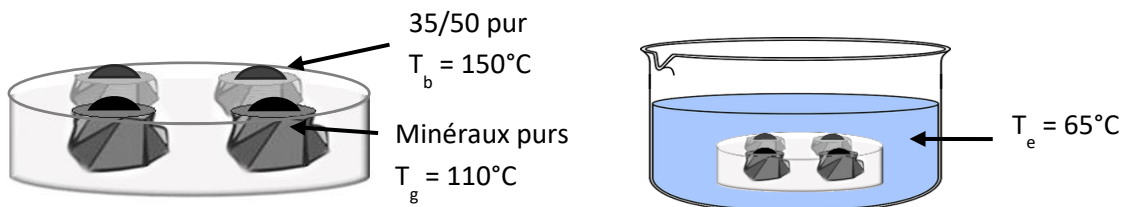
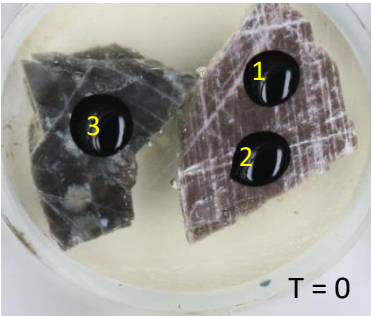
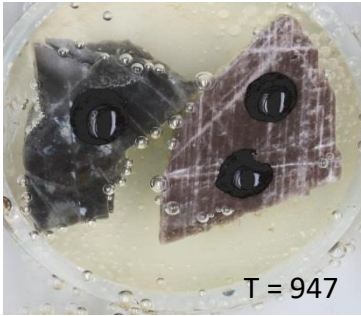
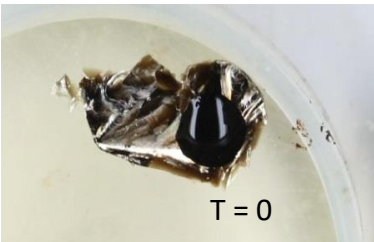
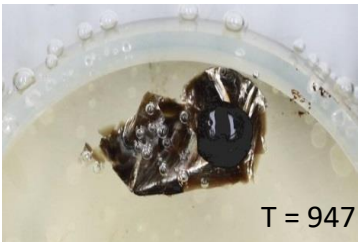


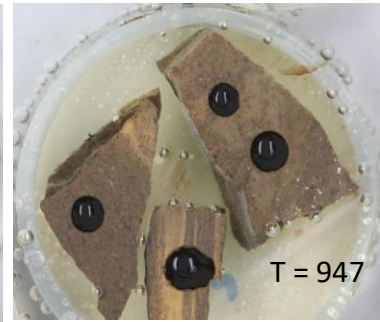
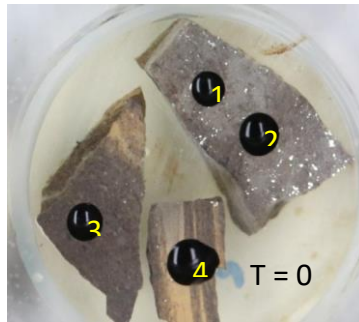
Figure A-7 : Conditions expérimentales utilisées pour l'étude du démouillage d'une goutte de bitume sur minéraux purs polis.

Le Tableau A-15 ci-dessous présente l'aspect des différents minéraux étudiés.

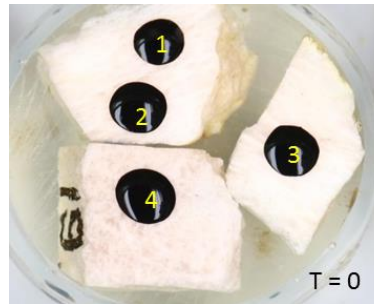
Tableau A-15 : Photographies des différents échantillons avant l'immersion et à la fin de l'essai.

Minéraux	Aspect des échantillons avant immersion et à la fin de l'essai	
Feldspath plagioclase calcique anorthite		
Biotite		

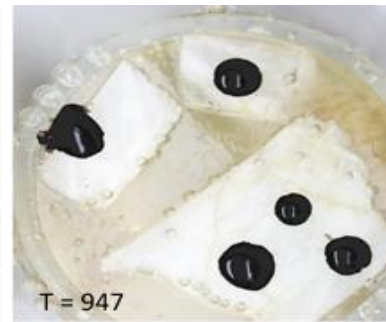
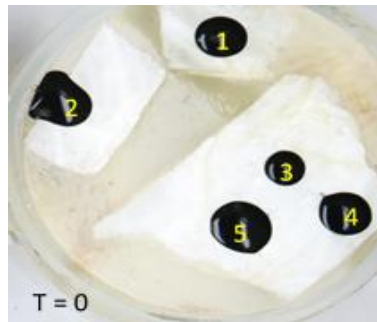
Schiste



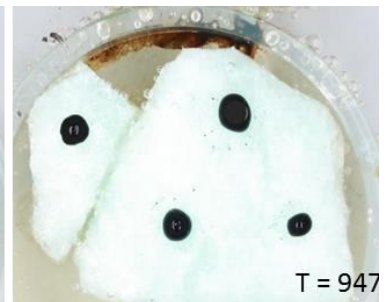
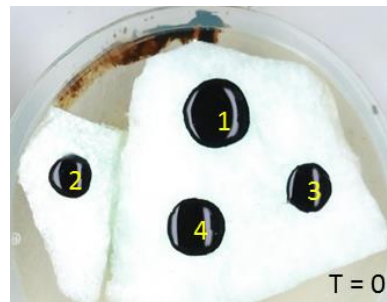
Feldspath potassique orthose



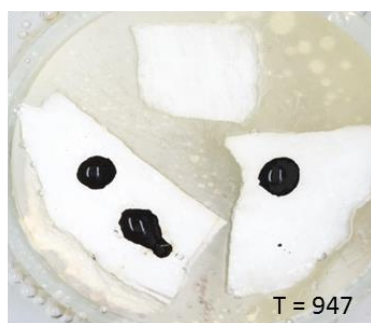
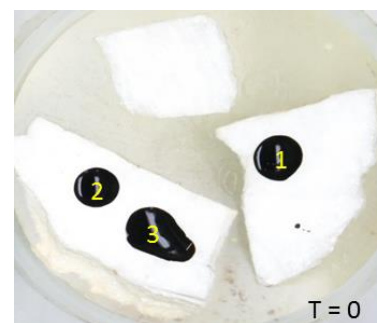
Feldspath plagioclase sodique
albite



Feldspath potassique
microcline 1



Feldspath potassique
microcline 2



Le traitement des résultats a été effectué de la même manière que pour les autres essais (Chapitre III). La Figure A-8 ci-dessous présente l'évolution de la surface de la goutte issue du modèle théorique.

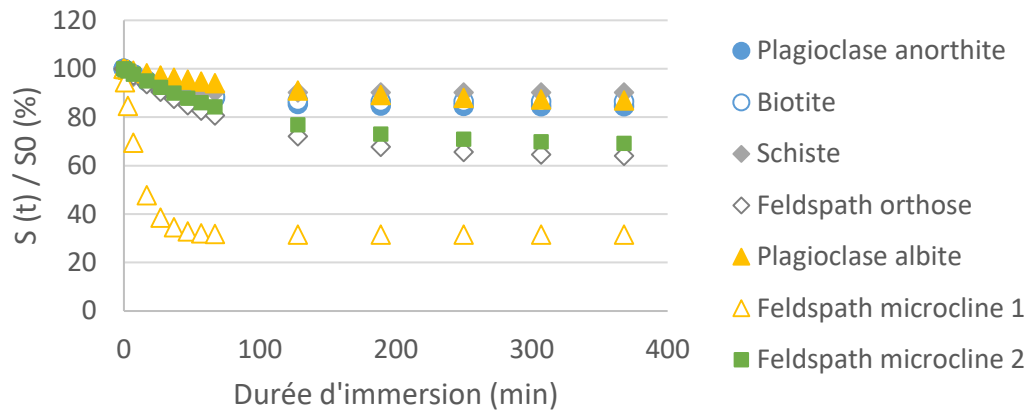


Figure A-8 : Evolution de la surface relative de la goutte en fonction du temps d'immersion à 65°C.

A partir des courbes et de l'équation de la courbe théorique, les valeurs de S_{Re} et τ sont obtenues en fonction de la nature du minéral. Le Tableau A-16 suivant présente l'ensemble des résultats.

Tableau A-16 : Résultats du dé mouillage pour les minéraux purs.


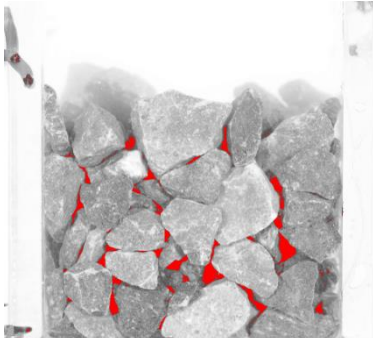



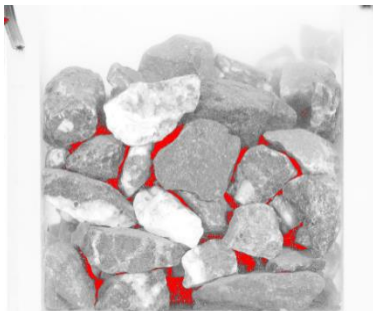
	SRe	τ
Feldspath plagioclase calcique anorthite	85	45
Biotite	87	35
Schiste	90	17
Feldspath potassique orthose	63	89
Feldspath plagioclase sodique albite	86	118
Feldspath potassique microcline 1	32	12
Feldspath potassique microcline 2	69	97

Annexe IV-1 : Analyse colorimétrique des granulats seuls pour déterminer la valeur du filtre pour le traitement d'images

Pour déterminer une valeur limite du filtre à imposer sur les échantillons partiellement enrobés, des photographies des granulats seuls ont été traitées selon le même protocole établi dans le Chapitre IV. La valeur du filtre est sélectionnée de manière à ce qu'aucun pixel de granulat ne soit sélectionné.

Il a été établi qu'un filtre de 80 serait appliqué aux échantillons de granulats clairs (colorimétrie $L^* > 40$) et un filtre de 50 serait appliqué au Basalte. En effet, avec le filtre 80 sur le Basalte, une partie des granulats au premier plan est colorée en rouge (Tableau A-17). Dans ces conditions, lors du traitement d'images, une partie des pixels des granulats sera donc comptabilisée comme des pixels noirs associés au bitume. La valeur du filtre est donc abaissée pour ne pas sélectionner des pixels de granulats.

Tableau A-17 : Traitement des images des granulats seuls.

	Photo d'origine	Filtre 80
Calcaire 1		
Calcaire 2		
Calcaire 3		

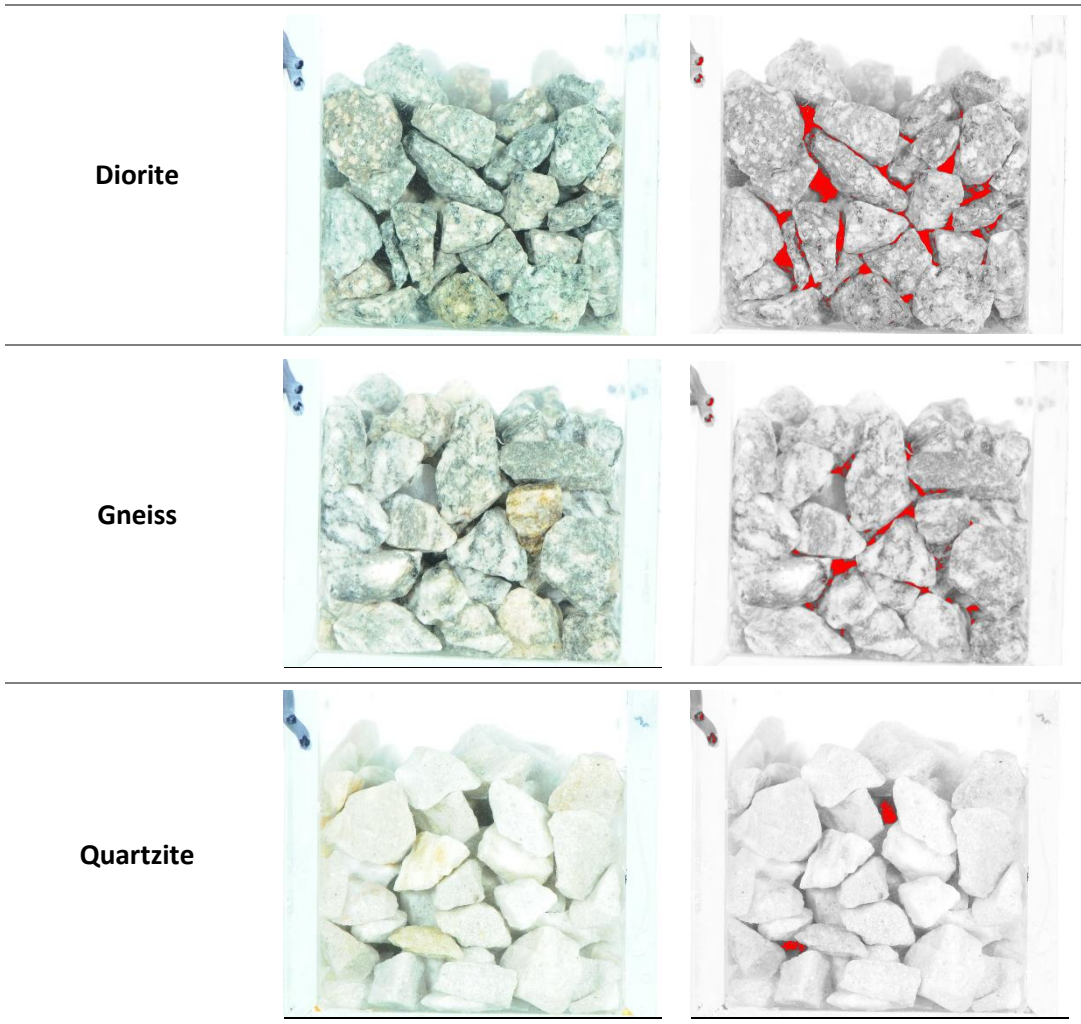
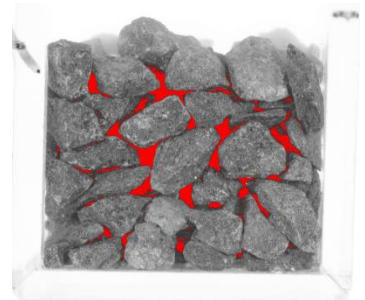
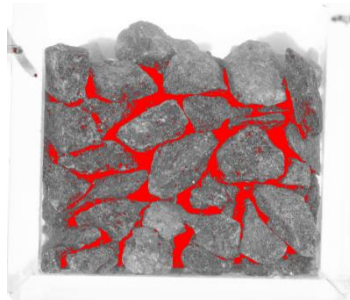


Photo d'origine

Filtre 80

Filtre 50

Basalte



Annexe IV-2 : Evaluation de la répétabilité du traitement d'images

Détermination du nombre minimum de granulats à sélectionner

Pour déterminer le nombre de granulats à sélectionner pour avoir une valeur correcte, une analyse comparative a été effectuée sur une photographie d'échantillons. La première étape consiste à sélectionner tous les granulats au premier plan de la photographie. Le pourcentage obtenu est considéré comme la valeur de référence du pourcentage de surface recouverte par le bitume. Les étapes suivantes consistent à sélectionner six, huit et douze granulats et de comparer dans chaque cas le pourcentage obtenu avec la valeur de référence (Figure A-9). La photographie est celle d'un échantillon de Quartzite préparé avec 5 g de bitume.

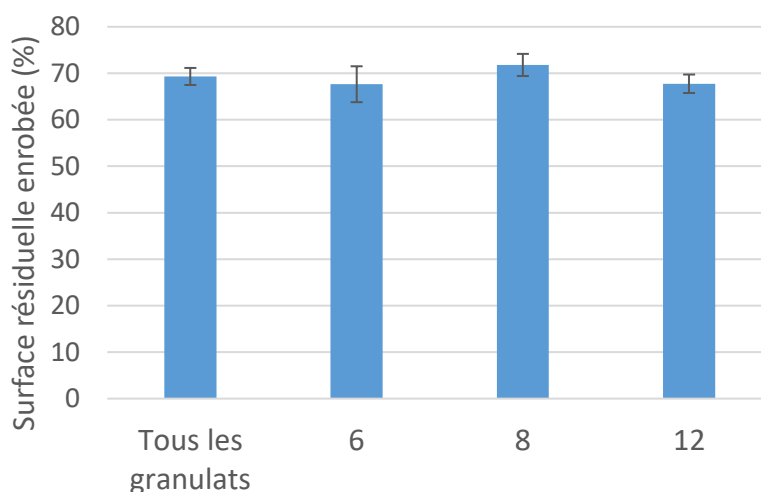


Figure A-9 : Evolution de la surface résiduelle enrobée en fonction du nombre de granulats sélectionnés.

La valeur moyenne n'est pas impactée par le nombre de granulats sélectionnés. L'écart type par contre augmente lorsque le nombre de granulats diminue. Cela s'explique par le fait que le démouillage d'un granulat à l'autre n'est pas exactement le même.

Répétabilité

L'analyse a ensuite été effectuée par cinq personnes différentes pour évaluer l'influence de l'opérateur sur la lecture du résultat. En effet, lors du traitement chaque utilisateur peut choisir huit granulats différents. Les résultats sont présentés dans le Tableau A-18 ci-dessous.

Tableau A-18 : Traitement d'images des cinq utilisateurs.

		1	2	3	4	5
Face 1	%	70,3	62,2	78,5	76,6	69,8
Face 2	%	62,9	67,8	76,9	70,2	73,9
Face 3	%	68,3	69,6	78,8	72,6	70,9
Face 4	%	71,7	71,0	75,3	74,8	66,7
Moyenne des 4 faces	%	68,3	67,7	77,4	73,6	70,3
Ecart type sur les 4 faces	%	3,9	3,9	1,6	2,8	3,0
Pourcentage d'erreur sur les 4 faces	%	5,7	5,7	2,1	3,8	4,2

Moyenne	%	71,72
Ecart type	%	4,60
Pourcentage d'erreur	%	6,42

Le pourcentage d'erreur sur les cinq différents traitements est inférieur à 10%. Le fait de choisir huit granulats permet d'avoir un traitement qui ne dépend pas de l'opérateur.

Une fois le protocole de traitement d'images terminé, la répétabilité de l'essai IS est évalué en préparant dix échantillons différents avec les mêmes matériaux, dans les mêmes conditions et par le même opérateur. Les résultats sont présentés dans le graphique ci-dessous (Figure A-10).

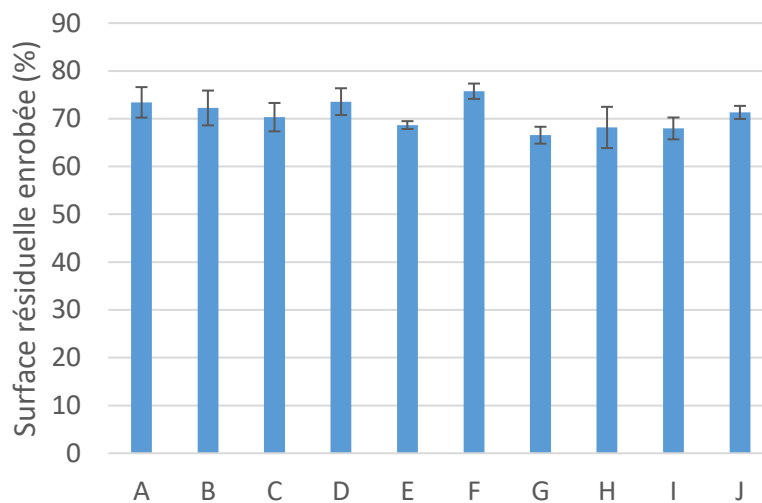
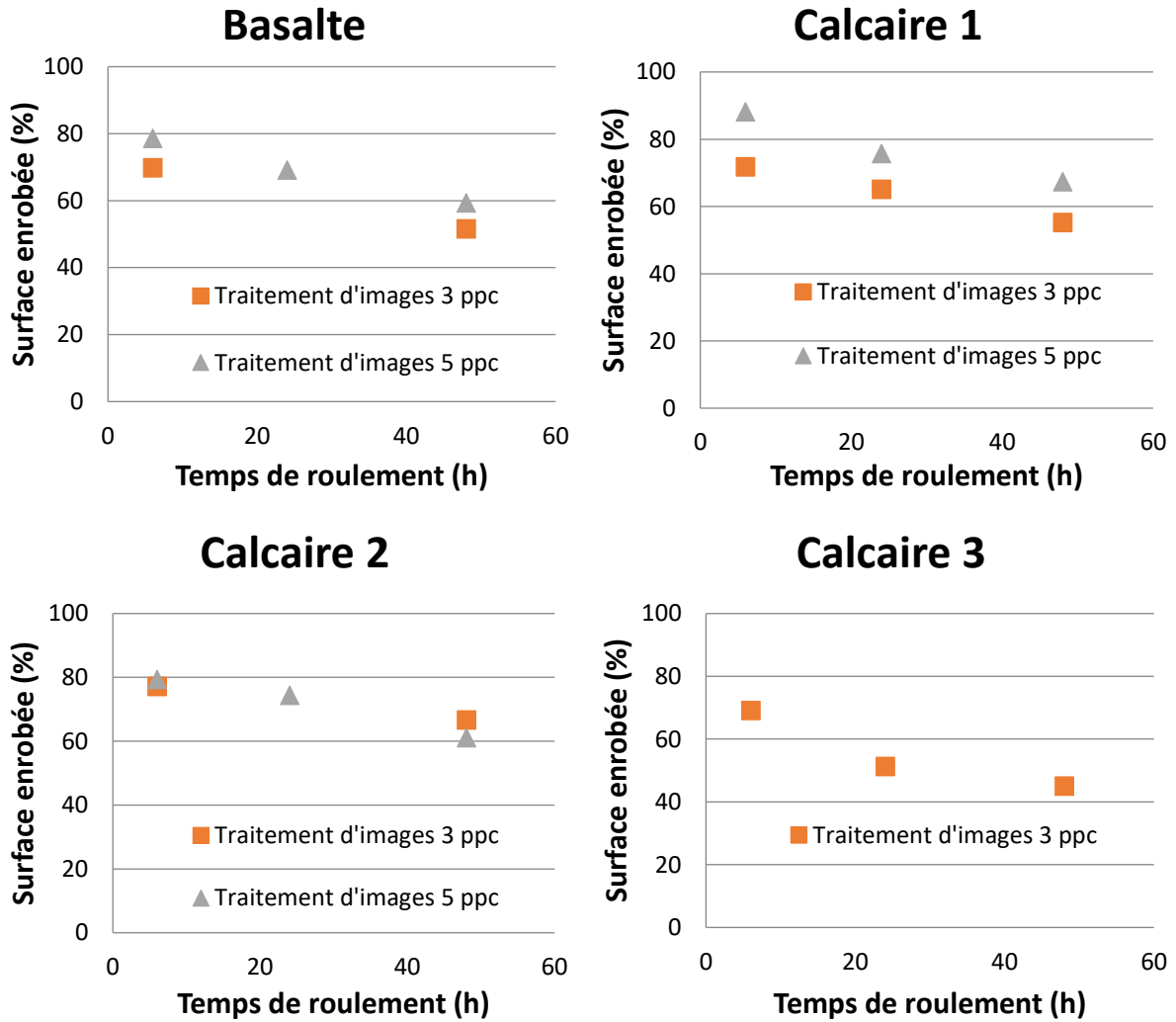


Figure A-10 : Surface enrobée résiduelle pour les dix échantillons.

Sur les dix essais réalisés, la moyenne de surface résiduelle enrobée est de $70,8 \pm 3,0$ soit 4% de pourcentage d'erreur. Dans ces conditions de préparation, la répétabilité de l'essai et du traitement sont satisfaisantes.

Annexe IV-3 : Evolution de la surface résiduelle avec le temps de roulement

La Figure A-11 répertorie l'ensemble des résultats du Rolling Bottle pour les différents couples bitume/granulat.



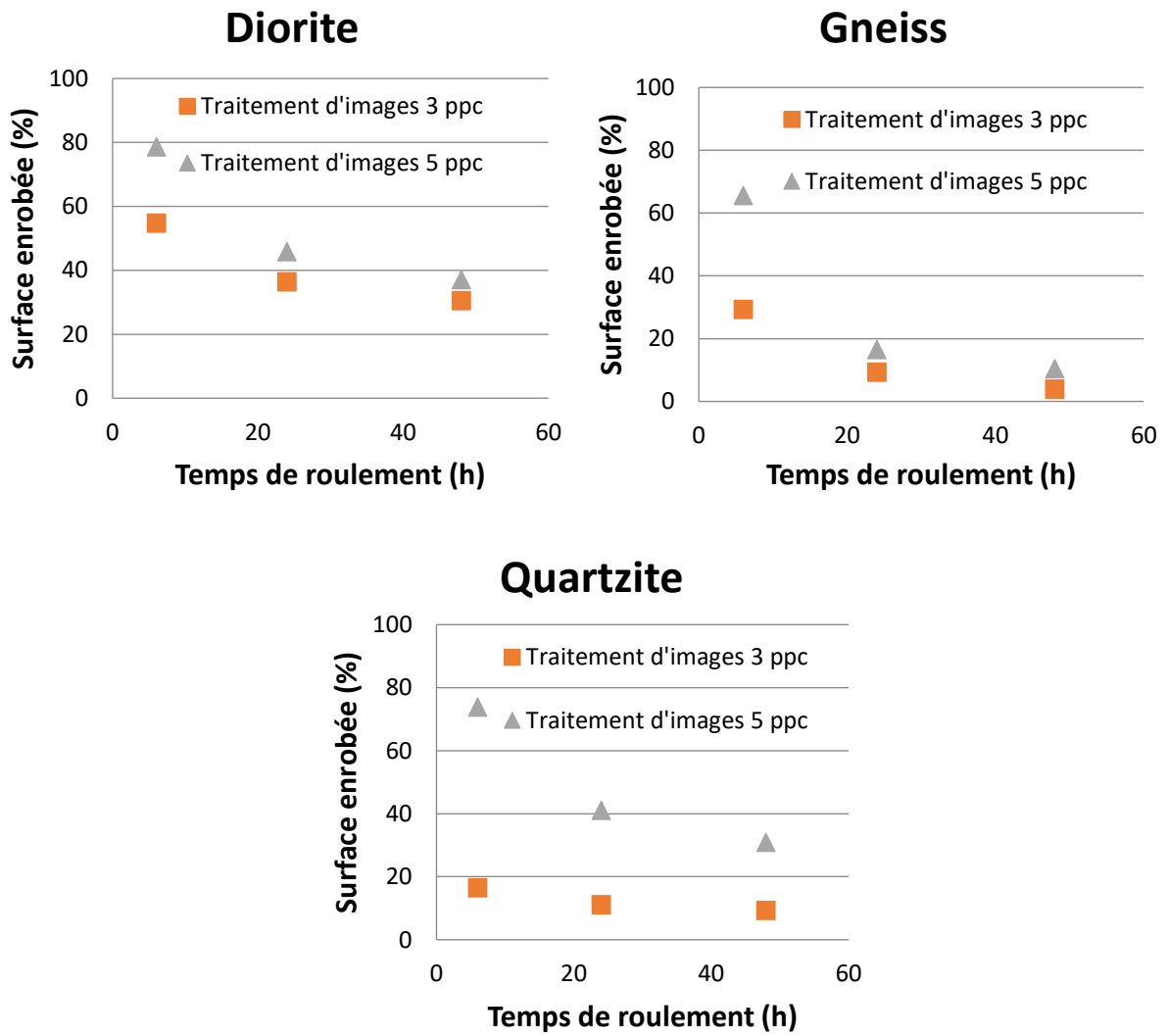


Figure A-11 : Evolution de la surface enrobée résiduelle en fonction du temps de roulement pour les différents couples bitume/granulat.

Annexe IV-4 : Comparaison des mesures de teneur en vide

La teneur en vide des échantillons compactés a été mesurée géométriquement et par le banc gamma. Les deux méthodes sont décrites ci-dessous.

- Mesure géométrique
 - Mesure du volume V de l'échantillon : six diamètres et quatre hauteurs
 - Masse de l'échantillon M
 - Calcul de la masse volumique apparente MVa de l'échantillon : $MVa = \frac{P}{V}$
 - Calcul de la teneur en vide TV à partir de la masse volumique de l'enrobé MVRe :
$$TV = \left(1 - \frac{MVa}{MVRe}\right) * 100$$
- Mesure par le banc gamma : La masse volumique MVa apparente est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$MVa = \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{k \mu x}$$

Avec N_0 le nombre de photons envoyés sur l'échantillon, N le nombre de photons ayant traversé l'enrobé sans subir d'interactions, k le coefficient de réglage de l'appareil, μ le coefficient d'atténuation massique du matériau pour l'énergie du Césium 137 (0,077 cm²/g pour le Quartzite) et x l'épaisseur de l'échantillon traversé par les rayons.

La répartition des vides est présentée dans la Figure A-12 ci-dessous.

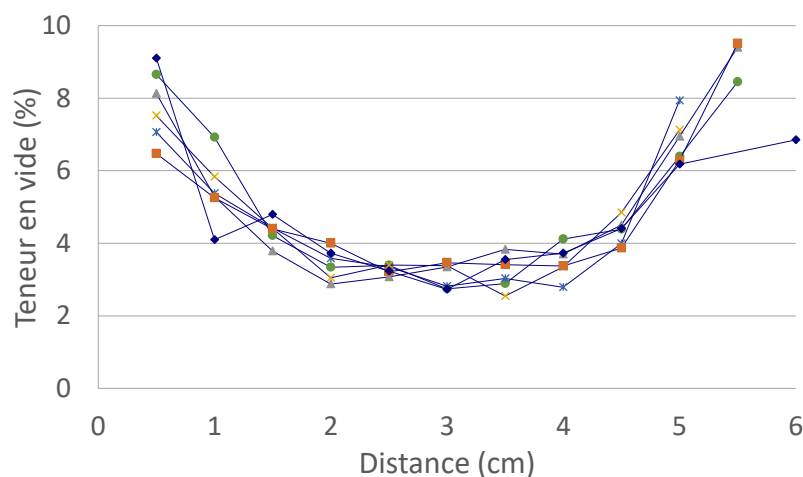


Figure A-12 : Evolution de la teneur en vide au sein de l'échantillon (mesurée au banc gamma).

La répartition des vides est semblable quelle que soit l'éprouvette. La teneur en vide visée lors du compactage à la PCG est de 8%. Par cette méthode de compactage, l'échantillon cylindrique est plus

compact à cœur qu'au bord de l'échantillon. De plus, les 5 premiers millimètres de l'échantillon et les 5 derniers ne sont pas pris en compte dans les mesures de banc gamma.

Quel que soit l'échantillon, la teneur en vide obtenue par des mesures de banc gamma est plus faible que la teneur en vide calculée géométriquement (Figure A-13). Cela s'explique par la non prise en compte des zones situées en bordure où la teneur en vide est très importante, ce qui abaisse la moyenne globale.

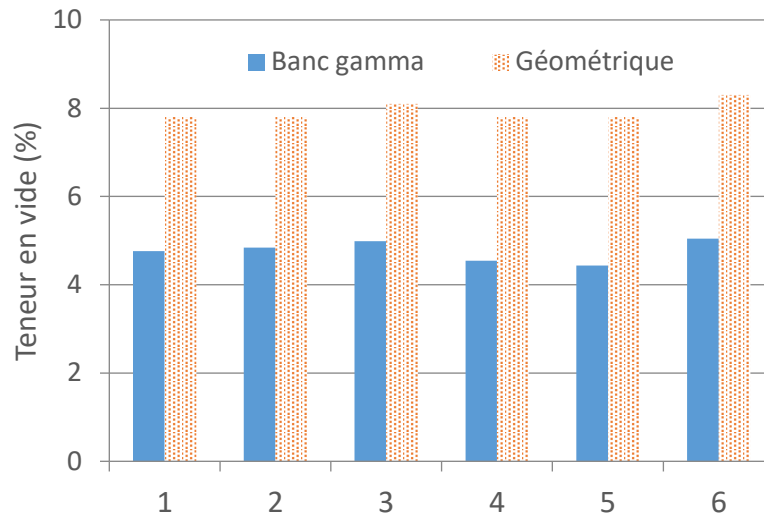


Figure A-13 : Comparaison de la teneur en vide suivant deux méthodes de mesure.

Annexe IV-5 : Evolution des performances des matériaux secs en fonction de la teneur en vide

Pour connaître l'évolution de la contrainte de rupture en traction indirecte et du module complexe avec la teneur en vide du matériau, une série d'échantillons a été préparée à partir d'une même formule, en compactant à différentes teneurs en vide avec la PCG.

Les caractéristiques de la formule utilisée sont décrites dans le Tableau A-19 ci-dessous :

Tableau A-19 : Description des formules.

Désignation de la formule		F 4-A	F 4-B	F 4-C	F 4-D	F 4-E	F 4-F	F 4-G	F 4-H	F 4-I
Minéralogie		Diorite								
Teneur en fines	%	6,7								
Teneur en bitume	%	5,2								
Grade du bitume		35/50								
Module de Richesse K		3,42								
Température de malaxage	°C	150								
Teneur en vide visée à la PCG	%	4	6	8	10	12	14	16	18	20

Les essais de traction indirecte destructifs sont effectués sur trois échantillons et ceux de module complexe sur deux échantillons. Les valeurs moyennes en fonction de la teneur en vide sont présentées sur la Figure A-14.

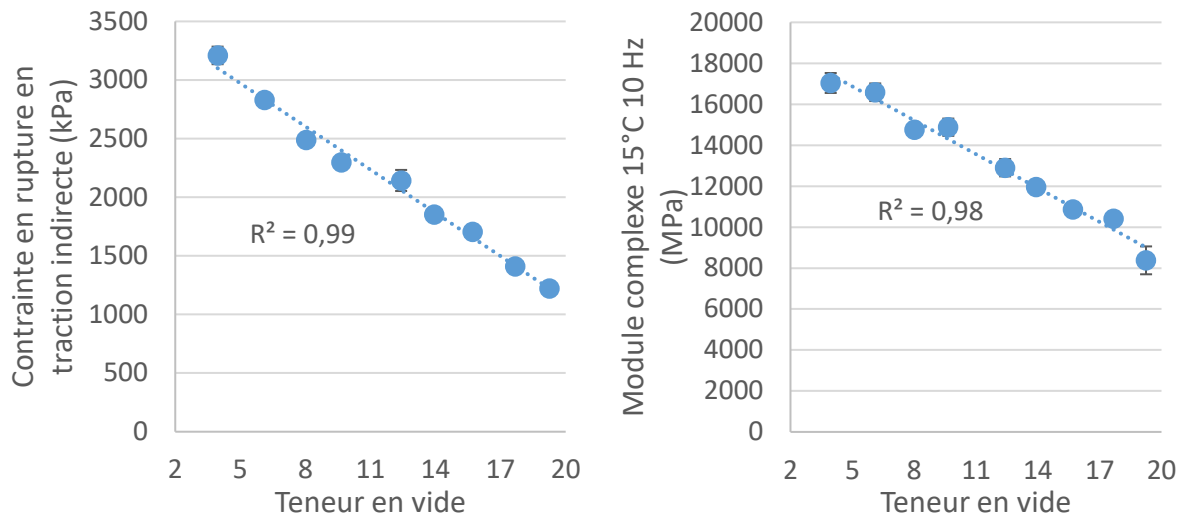


Figure A-14 : Evolution de la contrainte en rupture et du module complexe en fonction de la teneur en vide.

Quelle que soit la grandeur mesurée, l'évolution des performances du matériau en fonction de la teneur en vide est linéaire.

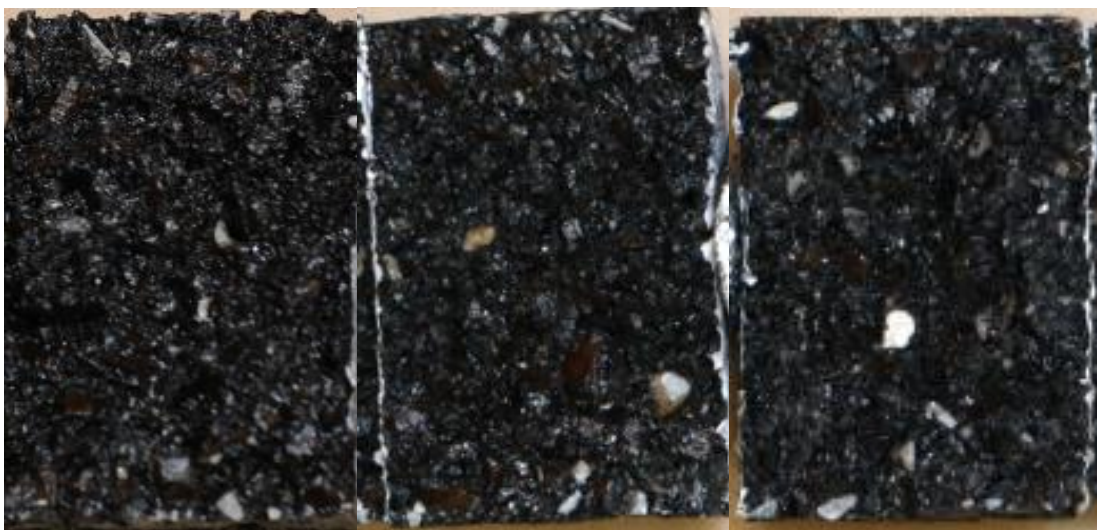
Annexe IV-6 : Evolution des profils de rupture avec le nombre de cycles de gel/dégel

L'essai Lottman réalisé selon les conditions recommandées par la norme AASHTO T283-07 préconise au moins un cycle de gel/dégel (-18 à 60°C) dans la phase préparatoire des éprouvettes. Pour sévérer le conditionnement, cinq modalités sont testées : 1, 3, 5, 7 et 10 cycles. Les états de surface de rupture après conditionnement dans l'enceinte de gel/dégel sont observés pour déterminer le mécanisme de dégradation (Figure A-15). Les échantillons sont écrasés à 25°C.

1 cycle

3 cycles

5 cycles



7 cycles

10 cycles



Figure A-15 : Surface de rupture des échantillons en fonction du nombre de cycles de gel/dégel.

Entre un et cinq cycles de gel/dégel, très peu de granulats désenrobés sont observés. Par la suite, plus le nombre de cycles de gel/dégel est important, plus il y a de granulats désenrobés.

Annexe IV-7 : Evolution des performances en fonction de la teneur en vide pour les essais ITSR et MIST TSR

Pour apprécier la dégradation du matériau sous l'effet de l'eau, le rapport des variables humide et à sec est calculée selon la formule suivante :

$$P = \frac{r}{R} * 100$$

Avec P le rapport des variables, r la variable du lot d'éprouvettes conditionnées dans l'eau et R le lot d'éprouvettes conditionnées dans l'air. Plus le rapport est proche de 100%, meilleure sera la résistance à l'eau du mélange. Les valeurs de P sont présentées dans le Chapitre IV.

L'évolution des valeurs des contraintes maximales à la rupture en traction indirecte en fonction de la teneur en vide pour les essais ITSR (Figure A-16) et MIST TSR (Figure A-17) est présentée ci-dessous.

Résultats de l'ITSR

La Figure A-16 présente l'influence de la teneur en vide sur R, la contrainte en rupture des éprouvettes non conditionnées à l'air et r, celle des éprouvettes conditionnées dans l'eau. Les écrasements sont effectués à 15°C.

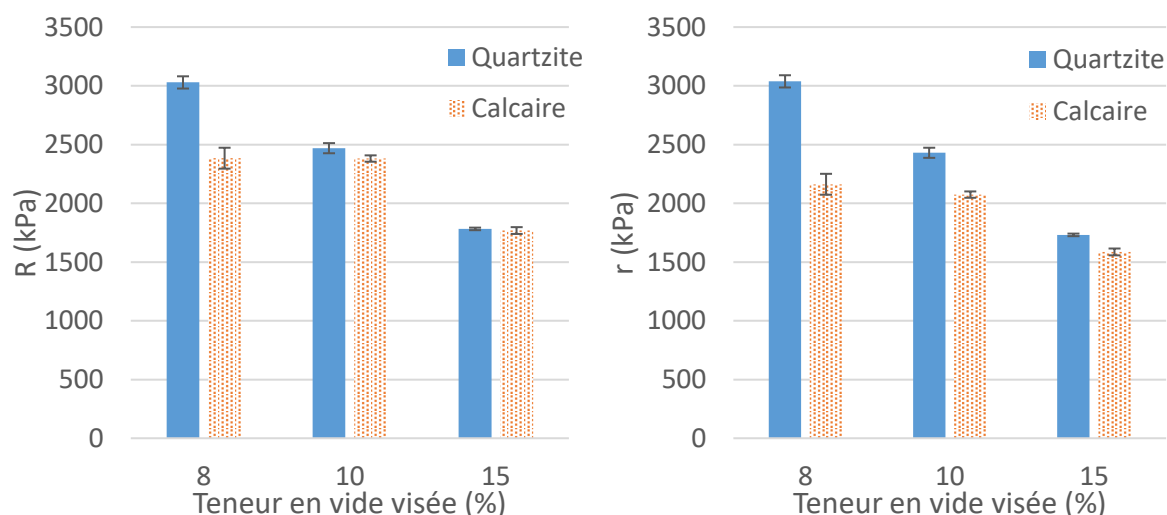


Figure A-16 : Résultats des contraintes à la rupture en fonction de la teneur en vide pour l'ITSR.

Les valeurs de contraintes à la rupture diminuent lorsque la teneur en vide augmente. Ces résultats sont en accord avec l'Annexe IV-5. Plus l'échantillon contient de vide, moins il est résistant à l'écrasement. Les valeurs de contraintes à la rupture sont plus faibles pour les formules à base de

Calcaire 1 que les formules à base de Quartzite pour une teneur en vide de 8 % mais l'impact de la minéralogie diminue lorsque la teneur en vide augmente.

Pour la contrainte à la rupture des éprouvettes conditionnées dans l'eau, les valeurs pour les formules Calcaires sont toujours plus faibles que celles de formules Quartzite.

Résultats du MIST TSR

La Figure A-17 présente l'influence de la teneur en vide sur R, la contrainte en rupture des éprouvettes non conditionnées à l'air et r, celle des éprouvettes conditionnées dans l'eau. Les écrasements sont effectués à 25°C.

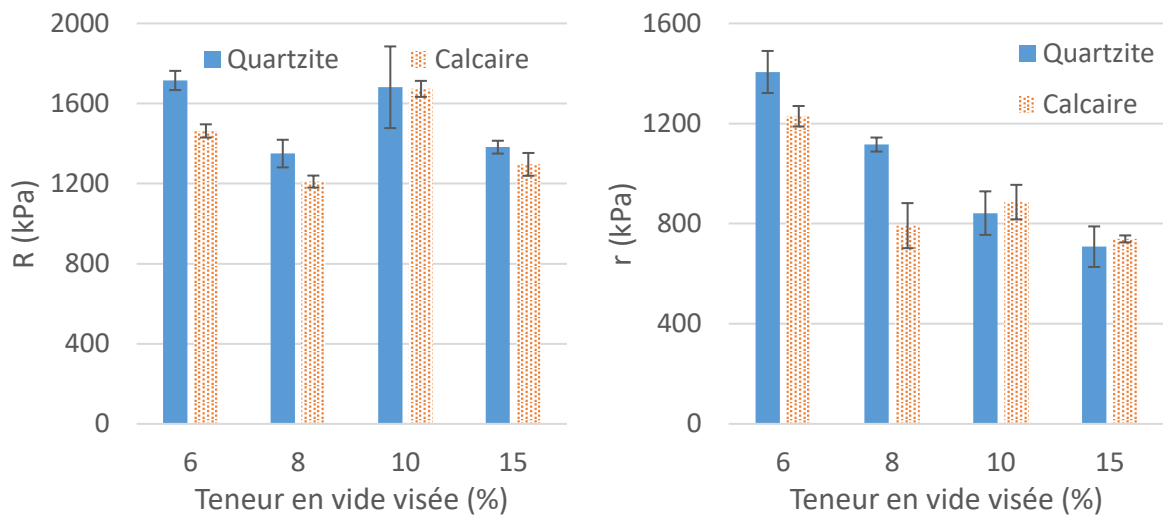


Figure A-17 : Résultats des contraintes à la rupture en fonction de la teneur en vide pour le MIST TSR.

En général, les valeurs de contraintes à la rupture des éprouvettes conditionnées dans l'air diminuent lorsque la teneur en vide augmente. Les valeurs obtenus pour 10 % de vide sont de manière surprenante supérieures à celles obtenus pour les échantillons compactés à 6 et 8 % de vide.

Pour la contrainte à la rupture des éprouvettes conditionnées dans l'eau, les valeurs diminuent lorsque la teneur en vide augmente. Les contraintes à la rupture pour les formules Calcaires sont plus faibles que celles de formules Quartzite pour les échantillons compactés à 6 et 8 % de vide. La tendance s'inverse pour les échantillons compactés à 10 et 15 % de vide.

Annexe IV-7 : Evolution du module IT en fonction de la teneur en vide

Formules à base de Quartzite

La Figure A-18 présente l'évolution de la valeur du module complexe IT en fonction du temps d'immersion pour les formules à base de Quartzite. Trois différentes teneurs en vide sont testées. Les résultats montrent que le module diminue avec le temps d'immersion. Plus la teneur en vide est importante, plus la chute du module est forte. Pour comparer la perte de module des différentes formules, le module résiduel est calculé pour les différentes formules testées (Figure A-18).

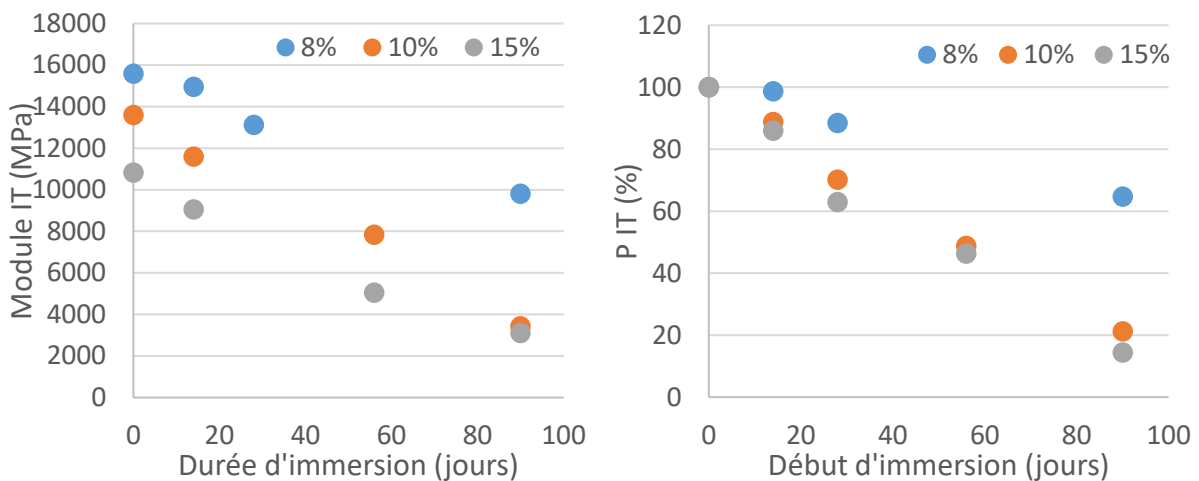


Figure A-18 : Module IT (à gauche) et module résiduel P IT (à droite) en fonction du temps d'immersion à 60°C pour les formules Quartzite et pour différentes teneurs en vide.

Le module résiduel IT diminue avec le temps d'immersion. La perte de module pour les formules à base de Quartzite est d'autant plus importante que la teneur en vide augmente. Les éprouvettes compactées à 15% de vide se dégraderaient de manière moins importante que celles avec 8% de vide.

Formules à base de Calcaire 1

La Figure A-19 présente l'évolution de la valeur du module complexe IT en fonction du temps d'immersion pour les formules à base de Calcaire 1. Trois différentes teneurs en vide sont testées. Les résultats montrent que le module diminue avec le temps d'immersion. Pour comparer la perte de module des différentes formules, le module résiduel est calculé pour les différentes formules testées (Figure A-19).

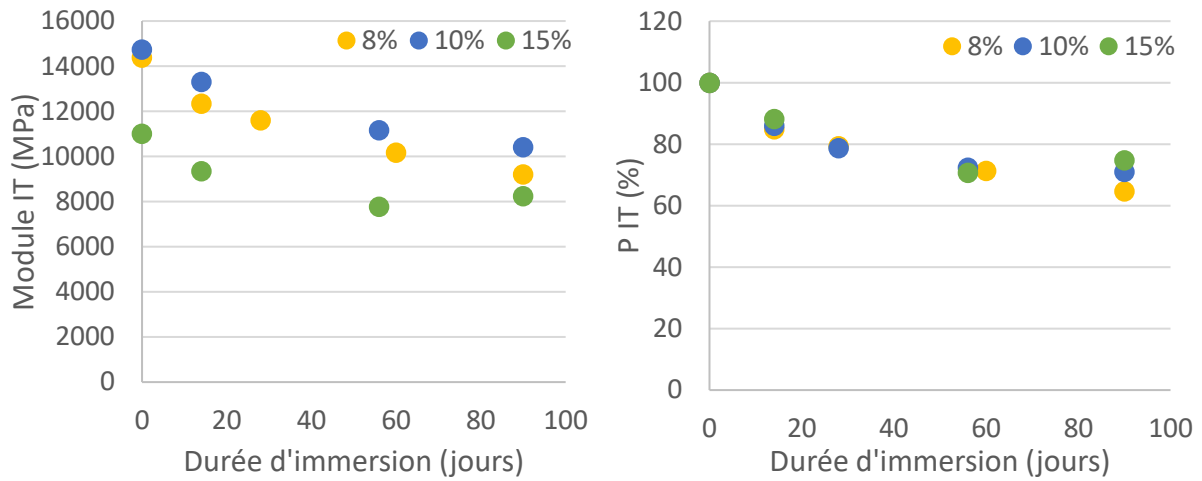


Figure A-19 : Module IT (à gauche) et module résiduel P IT (à droite) en fonction du temps d'immersion à 60°C pour les formules Calcaire 1 et pour différentes teneurs en vide.

Le module résiduel IT diminue avec le temps d'immersion. La perte de module pour les formules à base de Calcaire 1 ne semble pas dépendre de la teneur en vide. La pente de la chute du module ne dépend pas non plus de la teneur en vide. Pour ces formules, les dégradations ne sont pas plus importantes malgré que l'eau est plus présente dans l'échantillon.

Annexe V-1 : Recherche de la quantité minimum de bitume pour l'enrobage total du granulat

L'essai d'immersion statique à 60°C a d'abord été effectué pour cinq teneurs en bitume différentes (1, 2, 3, 4 et 5 ppc) afin de déterminer la quantité de bitume minimum nécessaire à l'enrobage total des granulats. Les deux autres essais (Boiling Test et Rolling Bottle) ont été effectués avec deux teneurs en bitume différentes choisies à partir des résultats en immersion statique. La Figure A-20 ci-dessous représente l'évolution de la surface enrobée après immersion avec la quantité de bitume réellement mobilisée pour l'enrobage des granulats dans le cas du Calcaire 1. En effet, tout le bitume introduit pour le mélange avec les granulats n'est pas entièrement utilisé pour enrober les granulats et une partie reste sur les parois du bol de malaxage et la spatule. La différence des masses de l'ensemble bol-spatule avant et après la préparation permet d'avoir la quantité exacte de bitume dans l'échantillon.

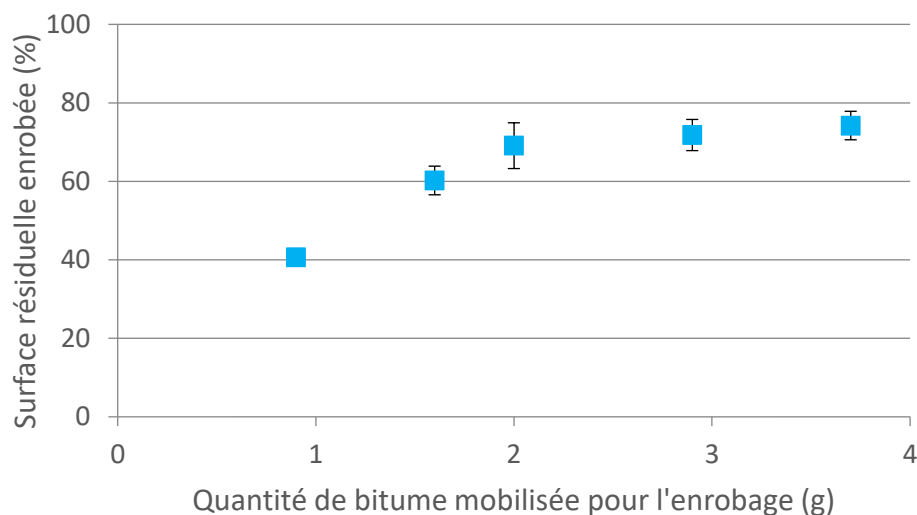


Figure A-20 : Evolution de la surface résiduelle enrobée avec la quantité de bitume ajoutée

Sur la Figure A-20, deux régimes distincts sont observés : pour de faibles quantités de bitume, la surface résiduelle enrobée après immersion évolue rapidement : de 40 à 60% en ajoutant 0,8 g de bitume au mélange. Lorsque la quantité de bitume augmente et que l'enrobage est total, la pente d'évolution est beaucoup plus faible, de 69 à 74 % en ajoutant 1,7 g de bitume.

Faire varier la quantité de bitume introduite dans le mélange a permis dans un premier temps de déterminer la quantité minimale de bitume à introduire pour avoir un enrobage initial total. En effet, lors de la préparation des échantillons, il a été observé que l'enrobage des granulats n'était pas complet pour des teneurs en bitume de 1 et 2 ppc, soit une quantité de bitume réellement mobilisée inférieure à 2g. D'après les résultats, le fait que les granulats ne soient que partiellement enrobés lorsqu'ils sont immergés accélère la dégradation à l'eau. Cela s'explique par le fait que l'interface bitume/granulat est directement accessible.

Au-delà des 2 ppc de bitume réellement mobilisés pour l'enrobage, l'état initial d'enrobage est toujours de 100%. A partir de cela, augmenter la quantité de bitume a pour conséquence d'augmenter l'épaisseur du film de liant.

Les deux teneurs en bitume retenues pour étudier l'influence de la quantité de bitume dans le mélange sur la tenue à l'eau sont donc 3 et 5 ppc.

Annexe V-2 : Calcul de l'épaisseur du film de bitume à la surface des granulats

Dans la méthode de formulation française, pour composition granulométrique donnée, il est possible de calculer la quantité de liant bitumineux minimale pour assurer une bonne durabilité du mélange par la notion de module de richesse K. Cette grandeur est proportionnelle à l'épaisseur conventionnelle du film de liant enrobant les granulats. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$TL = K \alpha \sqrt[5]{\Sigma}$$

avec

TL, la teneur en liant

Σ , la surface spécifique conventionnelle des granulats

α , le coefficient correcteur relatif à la masse volumique des granulats :

$$\alpha = \frac{2,65}{MVRg}$$

La surface spécifique conventionnelle Σ est calculée à l'aide de l'expression :

$$100 \Sigma = 0,25 G + 2,3 S + 12 s + 150 f$$

avec les proportions massiques :

G, des éléments supérieurs à 6,3 mm

S, des éléments compris entre 6,3 mm et 0,25 mm

s, des éléments compris entre 0,25 mm et 0,063 mm

f, des éléments inférieurs à 0,063 mm

e, l'épaisseur de liant est calculé par l'expression suivante :

$$e = \frac{m}{\Sigma}$$

Avec m la teneur en bitume dans le mélange en ppc

Calcul de l'épaisseur pour les mélanges foisonnés

Pour les essais sur mélanges foisonnés, seule la fraction 6/10 lavée est mélangée au bitume. Le Tableau A-20 reprend les résultats de l'analyse granulométrique de la fraction 6/10. Les épaisseurs de film de bitume pour les différents mélanges foisonnés sont présentées dans le Tableau A-21.

Tableau A-20 : Granulométrie des fractions 6/10.

Tamis en mm	Quartzite (%)	Calcaire 1 (%)
0,063	0,0	0,0
0,125	0,0	0,1
0,25	0,1	0,1
0,5	0,1	0,1
1	0,1	0,1
2	0,2	0,1
3,15	0,7	0,3
4	1,3	0,6
5	2,1	1,7
6,3	12,8	12,7
8	50,2	52,2
10	89,0	87,5
12,5	100	100

Tableau A-21 : Epaisseur du film de bitume à la surface des granulats 6/10.

	Teneur en bitume ajouté (en ppc)	Quantité réelle dans le mélange (en g)	e (µm)
Quartzite	3,0	2,43	47,4
Quartzite	5,0	3,85	75,1
Calcaire 1	3,0	2,34	46,6
Calcaire 1	5,0	3,7	73,7

Calcul de l'épaisseur pour les mélanges compactés

Pour les essais sur mélanges compactés, l'ensemble des fractions est mélangé au bitume. Le Tableau A-22 reprend les résultats de l'analyse granulométrique des formules étudiées. Les épaisseurs de film de bitume pour les différents mélanges compactés sont présentées dans le Tableau A-23.

Tableau A-22 : Granulométrie des mélanges.

Tamis	Quartzite	Calcaire 1
mm	%	%
0,063	6,7	6,9
0,125	9,2	8,3
0,25	11,7	10,1
0,5	15,0	13,1
1	20,1	18,9
2	30,3	29,8
3,15	41,4	41,2
4	47,7	47,4
5	55,3	53,7
6,3	63,3	63,3
8	80,1	80,5
10	95,6	94,9
12,5	100	100

Tableau A-23 : Epaisseur du film de bitume à la surface des granulats.

	Teneur en bitume ajouté (en ppc)	e (µm)
Quartzite	4,20	3,4
Quartzite	5,49	4,5
Calcaire 1	4,20	3,5
Calcaire 1	5,49	4,5

Annexe V-3 : Impact de la teneur en bitume

Résultat de l'essai d'immersion statique IS

La Figure A-21 présente l'impact de la teneur en bitume sur l'évolution de la surface enrobée résiduelle après l'essai d'immersion statique sur des échantillons de différentes minéralogies et pour les deux teneurs en bitume étudiées. Les résultats sont obtenus avec la méthode de traitement d'images développée dans le Chapitre IV.

On constate qu'en général, une diminution de la teneur en bitume dans le mélange a peu d'impact sur la surface enrobée résiduelle après immersion dans les conditions de l'essai IS.

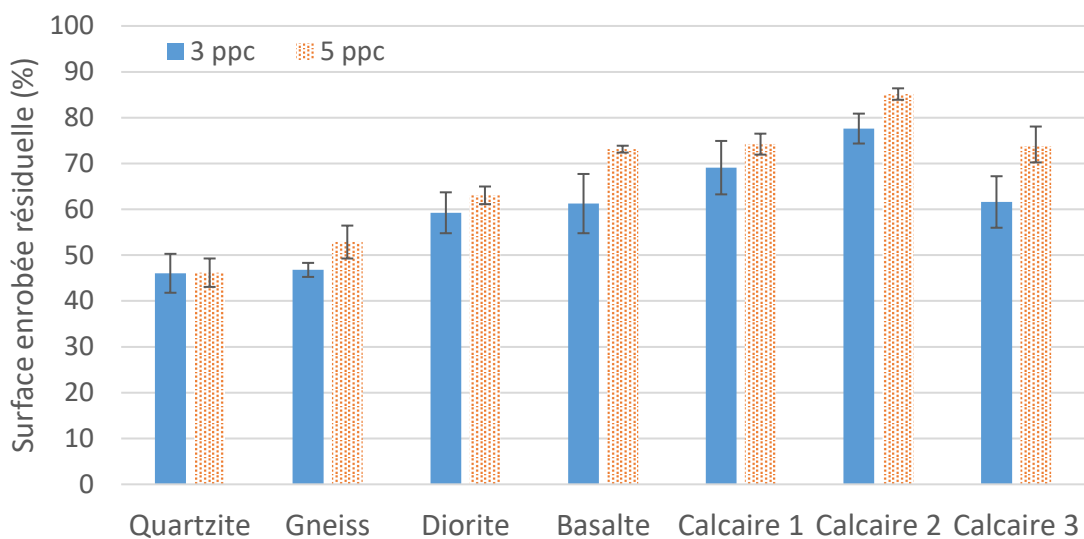


Figure A-21 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après l'essai IS.

Résultat de l'essai de Rolling Bottle après 6 heures de roulement RB

La Figure A-22 présente l'impact de la teneur en bitume sur l'évolution de la surface enrobée résiduelle après l'essai de Rolling Bottle et après 6 heures de roulement sur des échantillons de différentes minéralogies et pour les deux teneurs en bitume étudiées. Les résultats sont obtenus avec la méthode de traitement d'images développée dans le Chapitre IV.

On constate qu'en général, une diminution de la teneur en bitume diminue fortement la surface enrobée résiduelle. La diminution est d'autant plus importante pour les granulats siliceux.

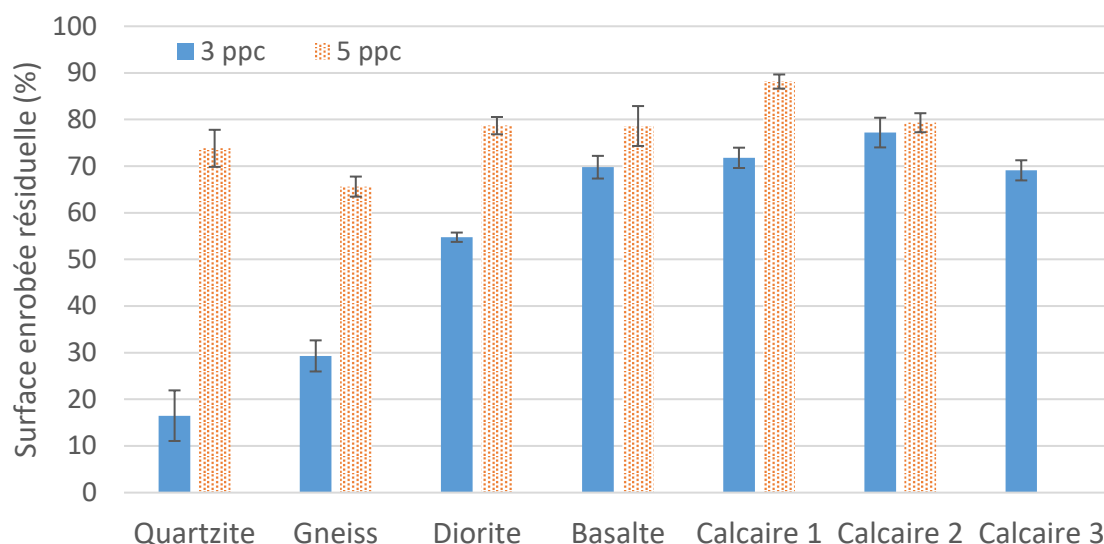


Figure A-22 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après l'essai RB après 6 heures de roulement.

Résultat de l'essai de Rolling Bottle après 24 heures de roulement RB

La Figure A-23 présente l'impact de la teneur en bitume sur l'évolution de la surface enrobée résiduelle après l'essai de Rolling Bottle et après 24 heures de roulement.

Comme précédemment, une diminution de la teneur en bitume s'accompagne d'une diminution de la surface enrobée résiduelle.

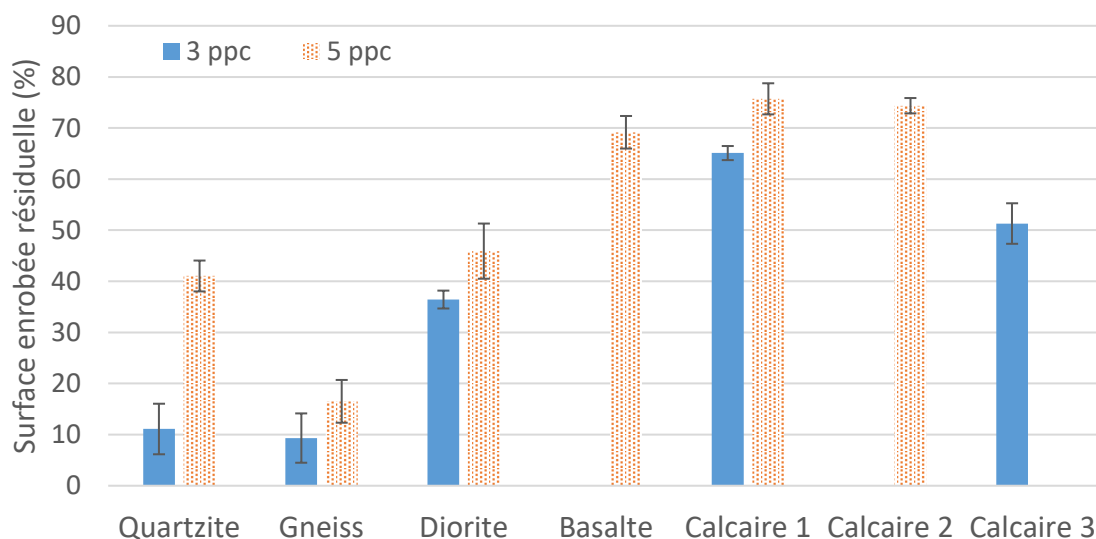


Figure A-23 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après l'essai RB après 24 heures de roulement.

Résultat de l'essai de Rolling Bottle après 48 heures de roulement RB

La Figure A-24 présente l'impact de la teneur en bitume sur l'évolution de la surface enrobée résiduelle après l'essai de Rolling Bottle et après 48 heures de roulement.

Encore une fois, une diminution de la teneur en bitume s'accompagne d'une diminution de la surface enrobée résiduelle.

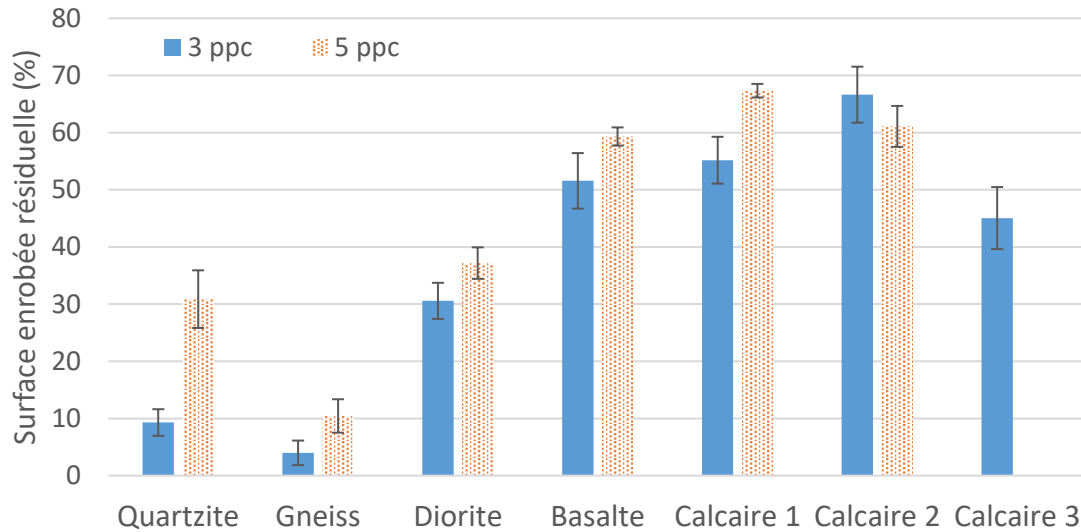


Figure A-24 : Impact de la teneur en bitume sur la tenue à l'eau après l'essai RB après 48 heures de roulement.

Annexe V-4 : Impact de l'additivation du bitume sur le démouillage d'une goutte de bitume

La Figure A-25 présente l'ensemble des valeurs de SRe déterminées dans le cas du Calcaire 1 avec le bitume pur ou le même bitume additivé avec différents produits dosés à 0,3 ppc.

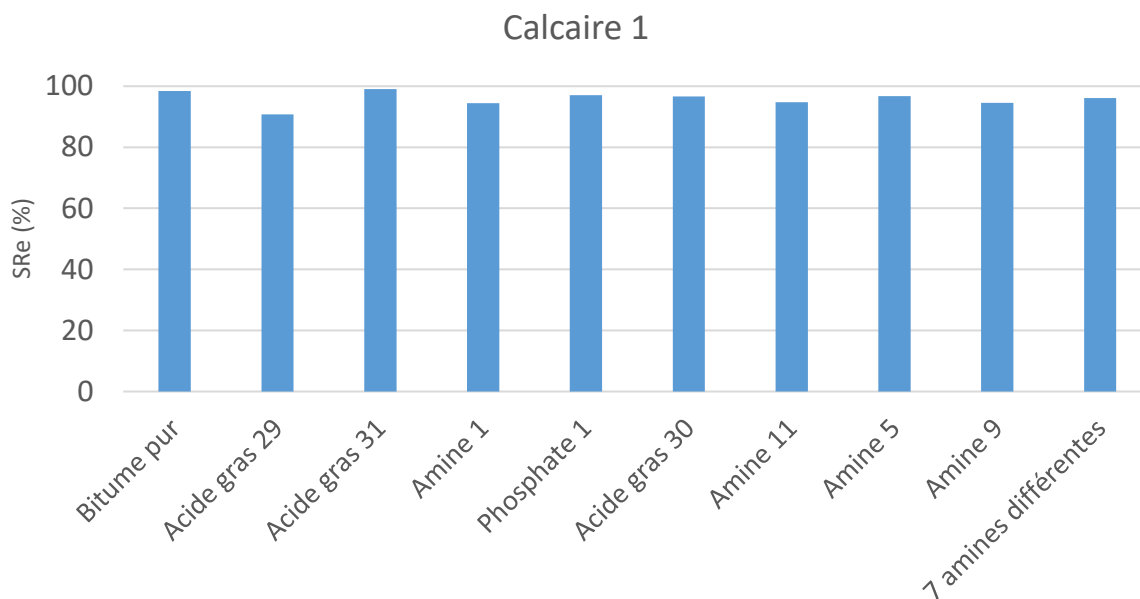


Figure A-25 : Valeur de SRe pour des couples Calcaire 1/bitume pur ou additivé après une immersion à 65°C.

Pour un même bitume, les additifs utilisés ne dégradent pas la sensibilité à l'eau du couple bitume/Calcaire.

Annexe V-5 : Impact de la température du granulat sur le Boiling Test

Pour tous les essais présentés dans les Chapitre IV et V, les échantillons sont préparés à 150°C (température du bitume et des granulats). Dans le Chapitre III, il a été montré que la température du granulat lors du dépôt de la goutte de bitume influençait seulement la cinétique du démouillage et non son intensité. Cependant des essais ont été réalisés sur des substrats minéraux polis.

Pour étudier l'impact de la température du granulat sur le démouillage avec des matériaux bruts, des échantillons ont été préparés en diminuant seulement la température du granulat. La température du bitume reste à 150°C pour ne pas affecter sa viscosité. Pour les différentes températures testées, le mélange contient 3 ppc de bitume.

La Figure A-26 présente l'impact de la température du granulat sur l'évolution de la surface enrobée résiduelle après l'essai Boiling Test.

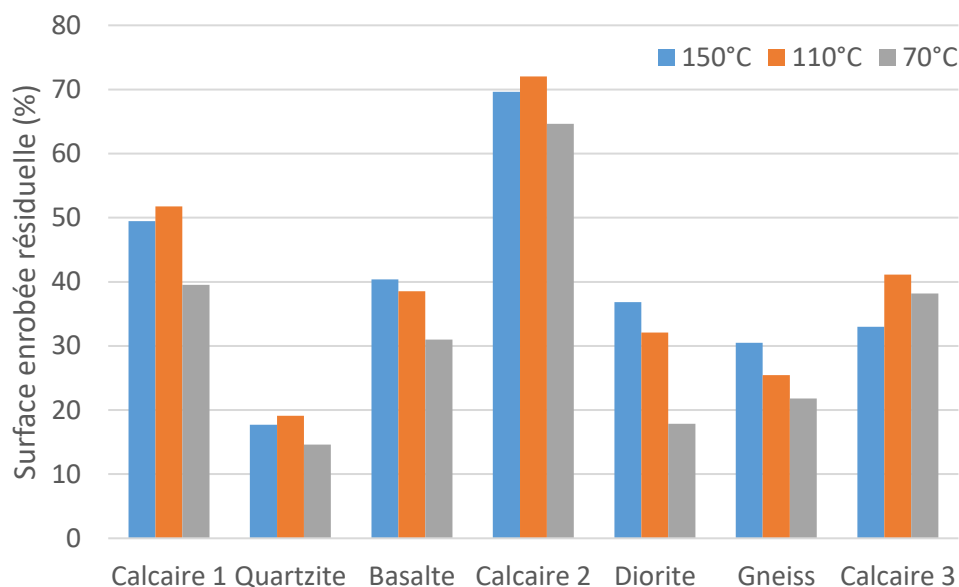


Figure A-26 : Impact de la température du granulat sur la tenue à l'eau après l'essai BT.

Une diminution de la température des granulats à 110°C a peu d'impact sur la surface enrobée résiduelle. Par contre, une diminution des granulats à 70°C s'accompagne d'une diminution de la surface enrobée résiduelle.

L'impact sur le pouvoir déterminant de l'essai a également été étudié. La capacité de l'essai à différencier les mélanges se base sur deux indicateurs :

- L'écart de susceptibilité à l'eau entre le couple bitume / granulat présentant la surface enrobée résiduelle la plus élevée et celui montrant la surface enrobée résiduelle la plus faible.
- Le nombre de groupes issu de l'analyse statistique (Annexe III-3).

Tableau A-24 : Résultats des analyses ANOVA pour les différentes températures de granulats.

Minéralogie	Surface enrobée résiduelle (%)	Groupes ANOVA à 150°C		
Quartzite	17,7	A		
Gneiss	30,5		B	
Diorite	36,8		B	C
Calcaire 3	39,0		B	C
Basalte	40,4			C
Calcaire 1	49,5			D
Calcaire 2	69,6			E

Minéralogie	Surface enrobée résiduelle (%)	Groupes ANOVA à 110°C		
Quartzite	19,1	A		
Gneiss	25,4		B	
Diorite	32,1		B	C
Basalte	38,5			C
Calcaire 3	41,1			C
Calcaire 1	51,7			D
Calcaire 2	72,0			E

Minéralogie	Surface enrobée résiduelle (%)	Groupes ANOVA à 70°C		
Quartzite	14,6	A		
Diorite	17,8		B	
Gneiss	21,8		B	
Basalte	30,1			C
Calcaire 3	38,2			D
Calcaire 1	39,5			D
Calcaire 2	64,7			E

Tableau A-25 : Ecart entre les résultats des extrema pour les différentes températures de granulat, pour 3 ppc de bitume introduits initialement.

Essai	BT	BT	BT
Température du granulat (°C)	70	110	150
Nombre de groupes formés par ANOVA	5	5	5
Performances maximum (%)	64,7	72,0	69,6
Performances minimum (%)	14,6	19,1	17,7
Ecart entre les extrema	50,1	52,9	52,2

En comparaison de l'analyse ANOVA pour les échantillons préparés à 150°C, l'essai n'est pas plus discriminant puisque les deux analyses forment 5 groupes. L'écart entre les extrema est également comparable avec 51,9 à haute température contre 50,1 pour les essais à plus basse température. Les résultats sont donc simplement décalés vers des valeurs plus basses.

De manière générale, une forte diminution de la température du granulat augmente la susceptibilité de l'interface à l'eau. Cela s'explique par l'augmentation rapide de la viscosité du bitume au contact du granulat tiède, ainsi que par la texture du granulat. Plus le bitume est visqueux, moins il pénétrera dans les irrégularités de surface du granulat. L'air emprisonné au niveau de l'interface bitume/granulat favorise le désenrobage.

Annexe V-6 : Impact du grade de bitume sur la tenue à l'eau d'échantillons compactés

Deux bitumes de grade différents sont utilisés pour évaluer l'influence de la consistance du bitume sur la tenue à l'eau : un bitume dur de grade 35/50 et un bitume plus mou de grade 70/100.

AASHTO T283-07 sévéré

La Figure A-27 présente les résultats de l'essai AASHTO T283-07 sévéré avec sept cycles de gel/dégel puis écrasé à 15°C. Les valeurs représentent les moyennes calculées à partir de trois échantillons avec l'écart type associé.

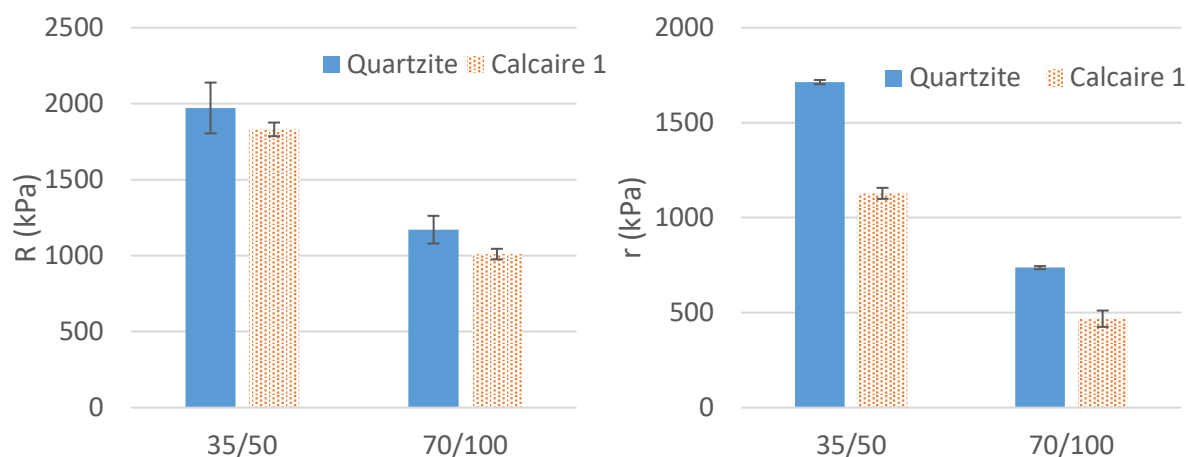


Figure A-27 : Evolution des contraintes en rupture issues de l'AASHTO T283-07 sévéré en fonction du grade de bitume – Ecrasement à 15°C.

Quelle que soit la minéralogie, la contrainte à la rupture R des échantillons conditionnés dans l'air et r celle des échantillons conditionnés dans l'eau sont plus faibles pour les formules contenant le bitume le plus mou (70/100). En effet, pour une température donnée (ici 15°C), le bitume 70/100 est moins consistant que le bitume 35/50.

Après écrasement, les états de surface de rupture des éprouvettes conditionnées dans l'air ont été observés. Les échantillons à base de Quartzite sont plus désenrobés pour le bitume mou (Figure A-28).



Figure A-28 : Etat de surface de rupture des échantillons conditionnés dans l'eau pour la formule Quartzite/bitume 70/100.

La Figure A-29 présente le rapport des contraintes à rupture issu de l'essai AASHTO T283-07 sévéré pour les différents enrobés étudiés.

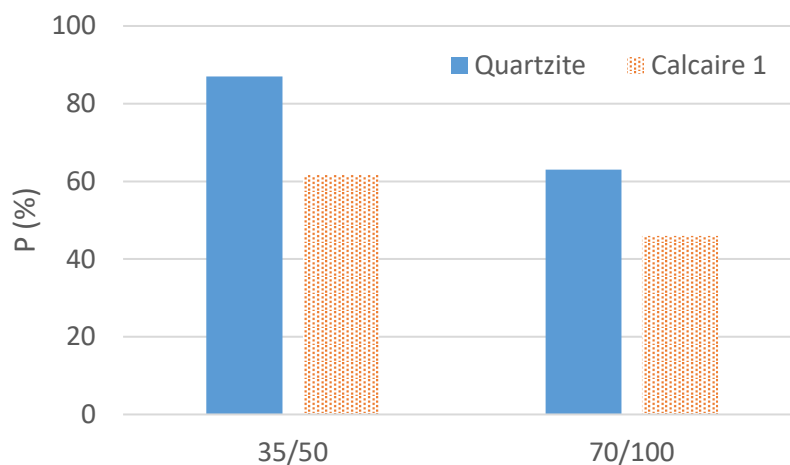


Figure A-29 : Evolution des performances après l'essai AASHTO T283-07 sévéré en fonction du grade de bitume.

Le rapport des formules avec le bitume 70/100 est plus faible que celui des formules avec le bitume 35/50 pour les deux minéralogies. Pour les modalités étudiées, la dégradation des échantillons à l'eau est donc d'autant plus importante que le bitume est mou. Cela s'explique par le comportement rhéologique du bitume qui dépend de la température.

ITSR

La Figure A-30 présente les résultats de l'essai ITSr écrasé à 15°C. Les tendances en fonction du grade de bitume sont les mêmes que pour l'essai précédents.

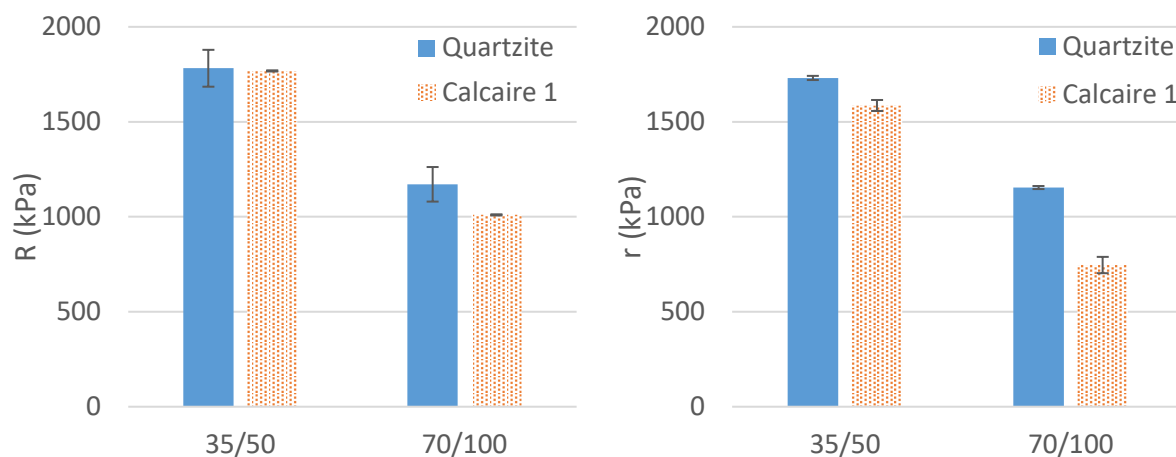


Figure A-30 : Evolution des contraintes en rupture issues de ITSr en fonction du grade de bitume – Ecrasement à 15°C.

La Figure A-31 présente le rapport des contraintes à rupture issu de l'essai ITSr pour les différents enrobés étudiés.

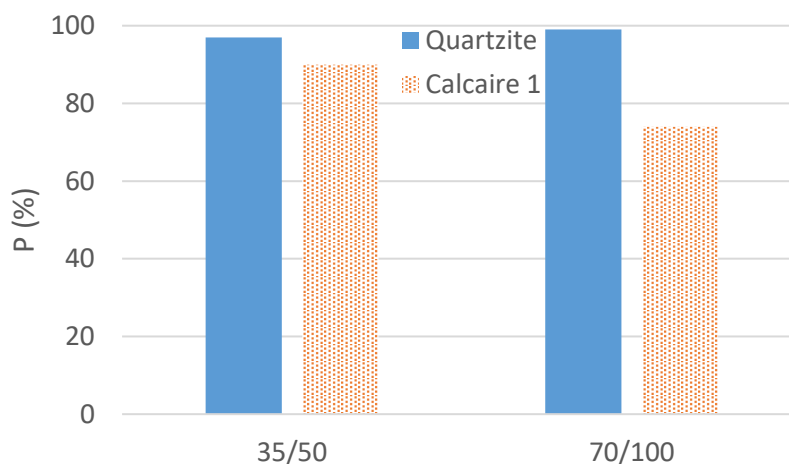


Figure A-31 : Evolution des performances après l'essai ITSr en fonction du grade de bitume.

Pour les formules à base de Quartzite, le grade de bitume n'a pas d'influence sur la performance. Le démouillage n'est pas activé. Pour les formules à base de Calcaire 1, les performances sont d'autant plus faibles que le bitume est mou.

Module

La composition des formules est décrite dans le Tableau A-26.

Tableau A-26 : Description des formules pour l'étude de l'influence du grade de bitume sur l'évolution du module à 60°C.

	F2-3	F2-5	F3-3	F3-5
Granulat	Quartzite	Quartzite	Calcaire 1	Calcaire 1
Bitume	35/50	70/100	35/50	70/100

La Figure A-32 montre l'évolution du module complexe en traction indirecte CIT des 4 formules présentées précédemment.

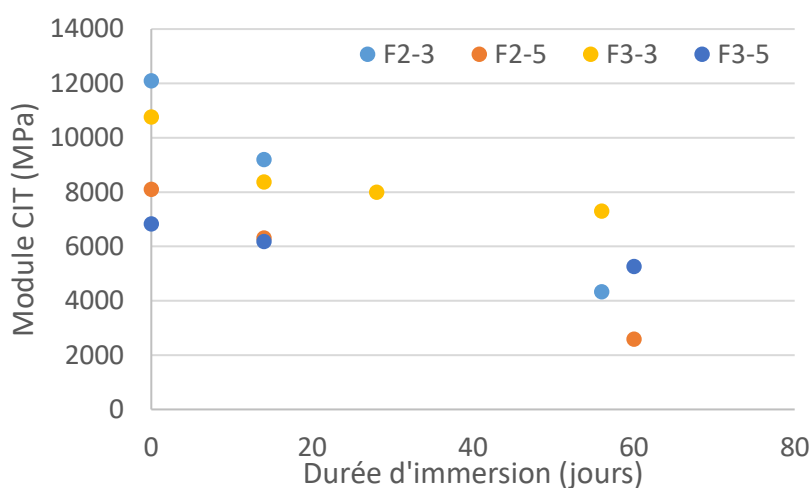


Figure A-32 : Evolution du module complexe en traction indirecte CIT dans le temps d'immersion pour les quatre formules.

Le module initial dépend peu de la nature minéralogique du granulat mais dépend fortement de la nature du bitume. En effet pour les formules à base de bitume 70/100 (F2-5 et F3-5), le module initial est plus faible (4000 MPa). Cela s'explique par le module du bitume 70/100 qui est plus faible que celui du bitume 35/50.

L'évolution dans le temps d'immersion à 60°C dépend cette fois du couple bitume/granulat. L'évolution du module résiduel est présentée sur la Figure A-33.

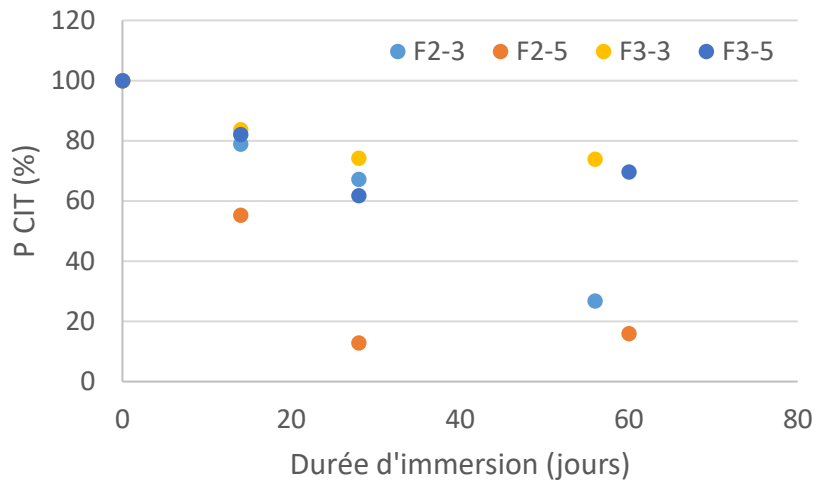


Figure A-33 : Evolution du module complexe résiduel dans le temps d'immersion pour les quatre formules.

Pour les formules Calcaires, il n'y a pas de différence significative ni sur la cinétique de la chute du module ni sur le module résiduel à l'équilibre. En effet, pour les deux formules (F3-3 et F3-5), le module chute de 30 % en 28 jours puis semble se stabiliser.

Pour les formules à base de Quartzite, la chute du module est plus rapide pour la formule contenant le bitume mou (F2-5) avec 85 % de perte de module à 28 jours contre 35 % pour la formule contenant le bitume 35/50. Aux temps longs d'immersion à 60°C, les modules résiduels semblent tendre vers une même valeurs.

Annexe V-7 : Impact des fines sur la tenue à l'eau des enrobés

Le squelette granulaire a un impact sur la tenue à l'eau. Plus particulièrement, des études ont montré que la teneur en fines et leur géométrie semblent avoir un impact important sur la qualité du mastic [Apeageyi, 2015]. L'eau aura donc plus de mal à désenrober les granulats. L'impact de la composition chimique des fines sur la tenue à l'eau du mélange peut être difficile à évaluer [Autunes, 2016].

De la même manière, la présence de fines à la surface des plus gros granulats influence la tenue à l'eau. En effet, cela peut favoriser la rétention d'eau et diminuer la qualité de l'enrobage, rendant le mélange plus susceptible à l'ation de l'eau [Lesueur, 2001].

Influence des fines sur le Boiling Test

Il a été montré que lors de l'essai du Boiling Test, seul le démouillage spontané était mis en jeu. Les Calcaires sont des granulats tendres qui génèrent facilement des fines lorsqu'ils sont utilisés. Des granulats 6/10 de Calcaire 3 sont utilisés pour évaluer l'impact de la présence de fines sur le démouillage spontané. Les essais sont réalisés avec deux teneurs en bitume différentes, 3 et 5 ppc. Le Tableau A-27 présente les résultats de surface enrobée résiduelle après immersion obtenus.

Tableau A-27 : Influence de l'état de propreté des granulats sur le résultat du Boiling Test.

	Non lavés		Lavés	
Quantité de bitume (ppc)	3	5	3	5
Surface enrobée résiduelle (%)	33	34	39	52

Quelle que soit la teneur en bitume dans le mélange, la surface enrobée résiduelle est plus élevée pour les mélanges contenant les granulats lavés. La présence de fines favorise donc le démouillage spontané.

Influence des fines sur la tenue à l'eau d'enrobés compactés – AASHTO T283-07 sévéré

Pour étudier l'impact de la présence des fines ainsi que leur origine sur la tenue à l'eau, différentes formules sont préparées. La composition des formules est présentée dans le Tableau A-28.

L'ensemble des formules est préparé avec le bitume 35/50 et les échantillons sont compactés à 15% de vide.

Tableau A-28 : Présentation des formules utilisées pour étudier l'influence des fines sur la tenue à l'eau

	Q1	Q2	Q3	Q4
Nature minéralogique des granulats 0/D	Quartzite	Quartzite	Quartzite	Quartzite
Etat de propreté des granulats 0/D	Lavés	Lavés	Lavés	Non Lavés
Teneur en fines (%)	0	6,7	6,8	6,7
Nature minéralogique des fines	-	Quartzite	Calcaire	Quartzite
Teneur en bitume (ppc)	4,40	5,49	5,49	5,49
Module de richesse K	3,74	3,31	3,31	3,31

	C1 1	C1 2	C1 3	C1 4
Nature minéralogique des granulats 0/D	Calcaire 1	Calcaire 1	Calcaire 1	Calcaire 1
Etat de propreté des granulats 0/D	Lavés	Lavés	Lavés	Non Lavés
Teneur en fines (%)	0	6,9	6,6	6,9
Nature minéralogique des fines	-	Calcaire	Quartzite	Calcaire
Teneur en bitume (ppc)	4,20	5,49	5,49	5,49
Module de richesse K	3,85	3,45	3,45	3,44

En général, les formules utilisées sont préparées à partir de différentes fractions granulaires issues des carrières. Chacune de ses fractions (0/2 et 0/4, 2/6 ou 4/6 et 6/10) contient des fines qui sont générées par le frottement des granulats. Les fractions de sable (0/2 ou 0/4) contiennent le plus de fines (entre 10 et 13 % selon la minéralogie). Pour préparer des mélanges ne contenant aucune fine (Q1 et C1 1), l'ensemble des fractions est lavé à 63 µm puis séché. Pour ces formules, la quantité de bitume ajouté est diminuée car sans les fines, aucun mastic n'est créé. Cependant le mastic est plus consistant que le bitume. Pour obtenir un mélange cohésif avec 15 % de vide, les teneurs en bitume sont donc plus faibles. Malgré cela, le module de richesse des formules sans fines est plus élevé que les autres.

La teneur en fines pour les formules Q4 et C1 4 comprend les fines contenues naturellement dans les différentes fractions granulaires ainsi que les fines d'apport. Pour les autres formules, la totalité des fines contenues dans le mélange correspond aux fines d'apport car les granulats sont lavés.

La Figure A-34 présente les contraintes à la rupture après conditionnement (dans l'air ou dans l'eau) pour l'ensemble des formules étudiées.

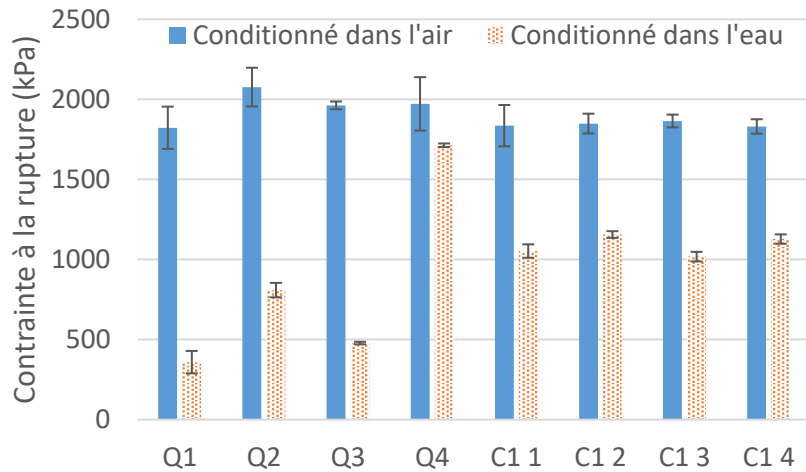


Figure A-34 : Evolution des contraintes à la rupture pour les différentes formules étudiées.

Quelle que soit la minéralogie (Quartzite ou Calcaire 1), la contrainte à la rupture après le conditionnement dans l'air dépend peu de la présence des fines ou de leur nature.

Pour les formules à base de Calcaire 1, de manière surprenante, la contrainte à la rupture après conditionnement dans l'eau de la formule C1 1 (qui ne contient pas de fines) est identique à celle des autres formules. Pour les formules à base de Quartzite, la valeur obtenue pour la formule Q1 est plus faible, ce qui est en accord avec le fait que le mastic est plus consistant que le bitume seul. Cela rend le mélange moins susceptible à l'eau. Cependant, les contraintes mesurées pour les mélanges Q2 et Q3 (deux formules où les fines sont uniquement des fines d'apport) sont toujours inférieures à 1000 kPa. C'est près de deux fois plus faible que pour la formule classique où les granulats ne sont pas lavés (Q4).

La Figure A-35 présente les rapports calculés pour l'ensemble des formules.

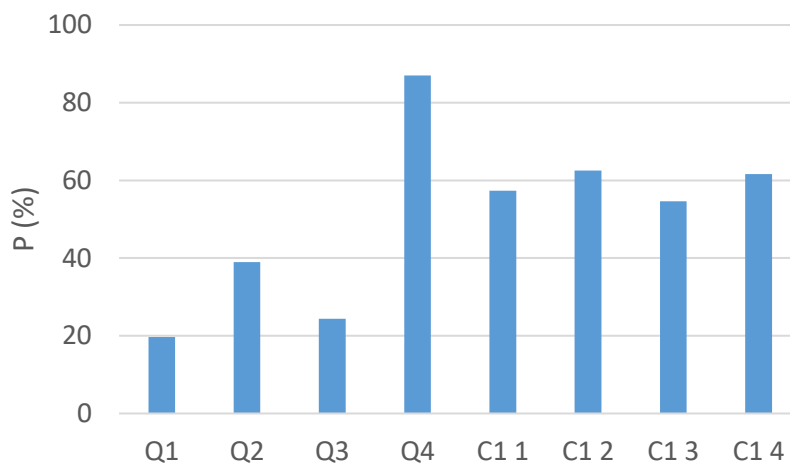


Figure A-35 : Evolution des performances selon l'essai AASHTO T283-07 sévéré pour les différentes formules étudiées.

Les performances des formules à base de Calcaire 1 sont toutes équivalentes. La présence de fine, leur origine (d'apport ou dans le sable) et leur nature minéralogique ne semble pas avoir d'impact sur la tenue à l'eau du matériau.

Pour les formules Quartzite, l'absence de fines rend le mélange plus susceptible à l'action de l'eau. De plus, le fait de n'avoir que des fines d'apport (Quartzite et même Calcaire) ne permet pas de limiter les dégradations.